

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Химический факультет

Богдан Т.В.

ОСНОВЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Учебно-методическое пособие к общему курсу «Кристаллохимия»

Москва 2012

Настоящее пособие составлено на основе материала лекций по рентгеновской дифрактометрии в общем курсе Кристаллохимии, читаемых автором студентам 211 и 212 групп Химического факультета МГУ в соответствии с программой общего курса Кристаллохимии.

В пособии рассмотрены вопросы генерации рентгеновского излучения в рентгеновской трубке и в современных синхротронах, изложены принципы получения дифракционной картины и ее интерпретации в методах рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа и в методе Лауэ.

Пособие может рекомендовано в качестве учебно-методического пособия студентам Химического факультета МГУ, изучающим курс Кристаллохимии.

Автор выражает признательность Ю.Л. Словохотову, взявшему на себя труд рецензировать рукопись и высказавшему полезные замечания. Автор искренне благодарен А.В. Камчаткину за огромную помощь в оформлении данного пособия, а также любезно предоставившим свои экспериментальные данные для отдельных рисунков к главам 4 и 5: Н.Н. Трофимовой (рисунки 34-36), В.В. Чернышеву (рисунок 26) и Ю.Л. Словохотову (рисунок 27).

Содержание	3
I. Рентгеновское излучение и его источники	4
1. Рентгеновский диапазон длин волн.....	4
2. Генерация излучения в рентгеновской трубке.....	5
3. Синхротронное излучение.....	8
II. Формула Вульфа-Брегга. Дифракция рентгеновских лучей при прохождении через кристалл	13
1. Рассеяние рентгеновских лучей на кристалле. Условия Лауэ.....	13
2. Дифракция рентгеновских лучей как отражение от кристаллографических плоскостей. Формула Вульфа – Брегга.....	15
3. Монохроматизация и снижение расходимости рентгеновского излучения....	17
III. Определение симметрии кристаллического вещества из дифракционной картины	20
1. Обратная решетка и ее свойства. Сфера отражения.....	20
2. Определение сингонии кристалла. Классы Лауэ.....	23
3. Определение пространственной группы. Правила погасания.....	24
4. Способы получения дифракционной картины.....	28
IV. Порошковая дифрактометрия	29
1. Индексирование порошковых дифрактограмм.....	29
2. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ (РФА).....	31
3. Исследование размера зерен в кристаллическом порошке.....	35
4. Структурный анализ на основе данных порошковой дифрактометрии.....	37
V. Рентгеноструктурный анализ (РСА)	38
1. Получение набора отражений в РСА.....	38
2. Функция атомного рассеяния.....	40
3. Структурная амплитуда.....	41
4. Методы решения проблемы фаз в РСА.....	45
4.1 <i>Метод проб и ошибок</i>	45
4.2 <i>Метод тяжелого атома (метод Паттерсона)</i>	46
4.3 <i>Прямые методы</i>	48
4.4 <i>Экспериментальное определение фаз отражений</i>	49
5. Процедура последовательных приближений электронной плотности.....	50
6. Температурный фактор и окончательное уточнение структуры.....	52
7. Представление данных РСА в публикациях и банках данных.....	57
VI. Метод Лауэ	60
Список рекомендуемой литературы	63

I. Рентгеновское излучение и его источники

1. Рентгеновский диапазон длин волн

Рентгеновское излучение было обнаружено в 1895 г. немецким физиком В. Рентгеном при проведении опытов с газоразрядной трубкой. Он обнаружил, что под действием исходящего из трубки излучения флуоресцируют кристаллы платиноцианистого бария, засвечивается фотопластинка и происходит разряд заряженных объектов. Ученый назвал этот вид излучения X–лучами. Необычным свойством X–лучей оказалась способность проходить сквозь некоторые вещества, непрозрачные для видимого света, и поглощаться в них. Чем больше был порядковый номер элемента, входящего в состав препятствия на пути лучей, тем сильнее они в нем поглощались.

В 1901 г. за открытие X–лучей Рентген получил Нобелевскую премию, и название рентгеновские лучи, или X–лучи, закрепилось за областью электромагнитного спектра между УФ- и гамма-диапазонами (рис.1). Таким образом, к рентгеновскому излучению относятся длины волн $10^{-1} - 10^3 \text{ \AA}$ ($10^{-2} - 10^2 \text{ нм}$), и его часто подразделяют на диапазоны: жесткого с длиной волны $0,1 \text{ \AA} < \lambda < 10 \text{ \AA}$, мягкого $10 \text{ \AA} < \lambda < 300 \text{ \AA}$ и ультрамягкого $300 \text{ \AA} < \lambda < 1000 \text{ \AA}^*$. Разница в длинах волн приводит к различным свойствам излучения. В частности, излучение с длиной волны более 100 \AA сильно поглощается в атмосфере. В структурном анализе обычно используют жесткое рентгеновское излучение с длиной волны $0,5 - 2 \text{ \AA}$.

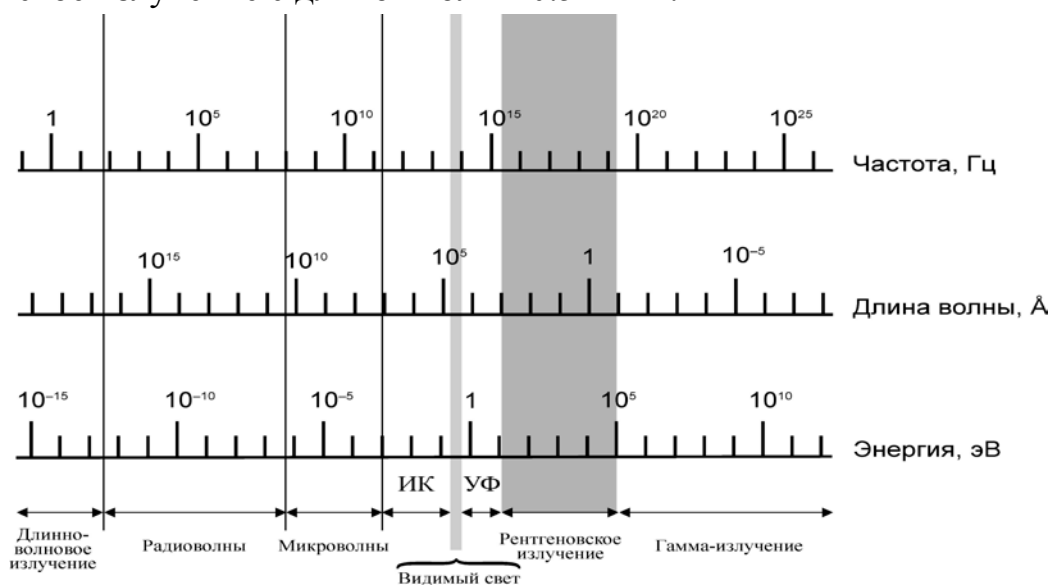


Рис.1. Шкала электромагнитного излучения и место рентгеновского излучения в ней

* Этот диапазон перекрывается с ВУФ (вакуумным ультрафиолетовым излучением).

2. Генерация излучения в рентгеновской трубке

Рентгеновская трубка представляет собой запаянную вакуумированную стеклянную трубку, в которой находятся электроды (рис.2). При наложении разности потенциалом между электродами (порядка 10-50 кВ) электроны отрываются от катода и с огромной скоростью начинают двигаться по направлению к аноду. При столкновении с анодом электроны останавливаются, при этом основная часть их энергии идет на нагрев анода, и очень небольшая часть (порядка 1%) трансформируется в излучение, которое выходит из трубки через бериллиевое окошко. Энергия излучения $h\nu$ равна работе по перемещению электрона с зарядом e в электрическом поле с разностью потенциалов V : $eV = h\nu = hc/\lambda$.

При допущении о переходе всей энергии электрона в излучение можно рассчитать минимальную длину волны возникающего излучения: $\lambda_{\min} = hc/eV$, а с учетом значений физических констант (h , c , e) эта формула принимает вид:

$$\lambda_{\min} (\text{Å}) = 12,4/V(\text{кЭВ}).$$

Из данной зависимости следует, что с повышением разности потенциалов между катодом и анодом минимально возможное значение длины волны λ_{\min} будет уменьшаться (рис. 3). Поскольку большая часть энергии электронов идет на нагрев анода, то в спектре рентгеновской трубки появляются волны с длинами $\lambda > \lambda_{\min}$, причем их образование более вероятно, чем λ_{\min} .

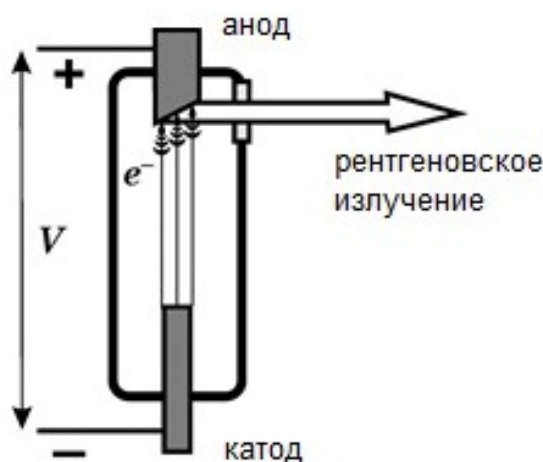


Рис. 2. Схема устройства рентгеновской трубки

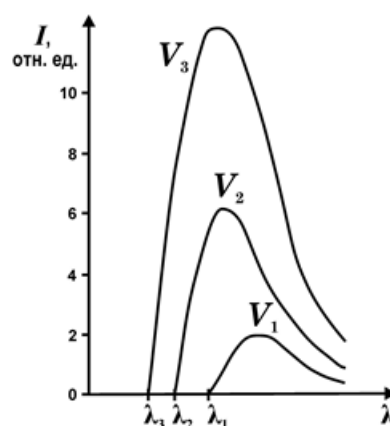


Рис. 3. Смещение минимальной длины волны рентгеновского излучения с увеличением разности потенциалов в рентгеновской трубке:

$$\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3, \\ V_1 < V_2 < V_3$$

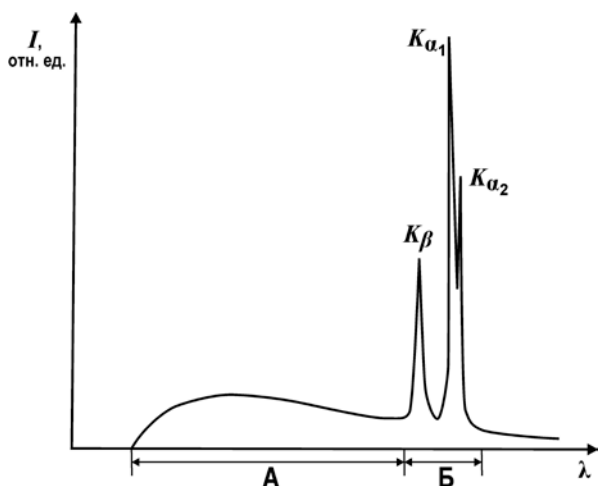


Рис.4. Спектр рентгеновской трубки.
 А – область тормозного излучения,
 Б – область характеристического излучения

Эти процессы характеризуют так называемую *тормозную область* спектра рентгеновской трубки (рис. 4).

При дальнейшем повышении разности потенциалов в спектре рентгеновской трубки появляются интенсивные узкие пики. Их происхождение объясняется следующими процессами. Электроны приобретают энергию, которой оказывается достаточно, чтобы выбить электроны с внутренних оболочек атомов металла, из которого сделан анод. Далее электроны с вышележащих уровней переходят на вакантное место.

Этот переход сопровождается испусканием излучения с длиной волны $\lambda = hc/\Delta E$, где ΔE – разница в энергии между электронными уровнями. Поскольку величины ΔE имеют характерные значения для любого сорта атомов, то и линии в спектре рентгеновской трубки, возникающие в результате этого процесса, называются характеристическими, а соответствующая область спектра – *характеристической областью* (см. рис.4).

Рассмотрим подробнее появление характеристических линий в спектре рентгеновской трубки (рис. 5). Энергия электронных уровней в атоме определяется квантовыми числами n и l . Главное квантовое число n может иметь значения 1, 2, 3... (соответствующие энергетические уровни обозначаются буквами K, L, M и т.д.). Орбитальное квантовое число l принимает значения 0, 1, 2, ..., $(n-1)$; энергетические уровни которых обозначаются буквами s, p, d, f соответственно. Для каждого l электронные уровни в атоме отличаются значениями полного квантового числа $j = |l \pm s|$, где s – спиновое квантовое число*, которое может иметь одно из 2-х значений:

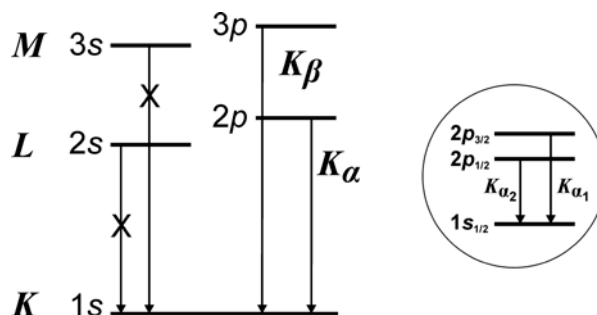


Рис.5. Схема расположения электронных уровней и допустимых электронных переходов в атоме

*Когда буква s обозначает спиновое квантовое число, а когда – орбитальное квантовое число при $l=0$, определяется по контексту.

$+1/2$ или $-1/2$. Кратность уровня (заселенность уровня, количество электронов на уровне) при разных j , определяется по формуле $N = 2j + 1$.

Для s -электронов может быть только один электронный уровень с кратностью 2, т.к. при $l = 0$ квантовое число j может быть только $1/2$. Таким образом, для $1s$ -электронов ($n = 1, l = 0, j = 1/2$) существует единственный электронный уровень $1s_{1/2}$, на котором могут находиться 2 электрона. $2p$ -уровень ($n = 2, l = 1$) расщепляется на 2 подуровня, отличающиеся квантовым числом j : $1/2$ или $3/2$. При этом кратность (заселенность) уровня $2p_{3/2}$ будет 4, а уровня $2p_{1/2}$ равна 2.

Согласно правилам отбора, электронные переходы разрешены между уровнями с любыми значениями n , а на значения Δl и Δj есть ограничения: Δl может принимать значения ± 1 , а Δj может быть равно 0 или ± 1 . При электронном переходе с $2s$ -уровня на $1s$ значение $\Delta l = 0$, следовательно, переход является запрещенным. Переходы $2p \rightarrow 1s$ и $3p \rightarrow 1s$ разрешены, т.к. в этом случае $\Delta l = 1$.

Электронный переход $2p \rightarrow 1s$ (с L - на K -уровень) сопровождается испусканием фотона и появлением в спектре рентгеновских лучей так называемой K_{α} -линии, а электронный переход $3p \rightarrow 1s$ (с M - на K -уровень) приводит к образованию K_{β} -линии (см. рис. 4). K_{α} -линия будет более интенсивной, чем K_{β} -, поскольку электронный переход $2p \rightarrow 1s$ более вероятен, чем $3p \rightarrow 1s$ (примерно в 4,5 раза). Стандартные дифракционные исследования обычно проводят на более интенсивных K_{α} -линиях. Для выделения из спектра K_{α} -линии используют или монохроматоры (см. ниже) или рентгеновские фильтры, которые практически полностью поглощают K_{β} -излучение*.

В спектре рентгеновских лучей K_{α} -линия является дублетом. Поскольку $2p$ -уровень расщеплен на $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$, то в результате электронного перехода $2p \rightarrow 1s$ вместо одной характеристической линии K_{α} появляются две: $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, причем длина волны $\lambda_{K_{\alpha 1}}$ меньше, чем $\lambda_{K_{\alpha 2}}$. В связи с тем, что заселенность уровня $2p_{3/2}$ в 2 раза больше, чем $2p_{1/2}$, то и вероятность электронного перехода $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ будет в 2 раза выше, чем $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$. Соответственно, $K_{\alpha 1}$ -линия будет интенсивнее, чем $K_{\alpha 2}$.

Среднее значение длины волны K_{α} -излучения можно оценить по формуле $\lambda_{K_{\alpha}} = (2\lambda_{K_{\alpha 1}} + \lambda_{K_{\alpha 2}})/3$. Так, для медного анода длина волны $K_{\alpha 1}$ составляет 1.5406 \AA , $K_{\alpha 2} - 1.5443 \text{ \AA}$, а средняя длина волны K_{α} будет равна 1.5418 \AA .

* Фильтры, поглощающие K_{β} -линии $3d$ -элементов, обычно делают из тонкой фольги металла, порядковый номер которого на 1 меньше, чем порядковый номер вещества анода.

3. Синхротронное излучение

Синхротронное излучение (СИ) – это электромагнитное излучение, испускаемое релятивистскими* заряженными частицами (электронами, позитронами, протонами) при их движении по круговой орбите под действием постоянного магнитного поля. Экспериментально это излучение впервые было обнаружено на синхротронах, поэтому и получило название синхротронного. Спектр СИ простирается от радиоволн до рентгеновских лучей, включая область видимого света, поэтому в определенных условиях СИ можно наблюдать визуально.

Синхротрон представляет собой установку с кольцевой вакуумной камерой, в которой мощные магниты с постоянным магнитным полем направляют движение заряженных частиц по замкнутой круговой траектории. При равных условиях ускорения излучение, полученное при движении легких частиц (электронов, позитронов), существенно интенсивнее, чем излучение при движении тяжелых протонов, и именно поэтому в синхротронах преимущественно используются электроны.

На рис. 6 изображена схема специализированного синхротрона, предназначенного для выработки СИ: он называется накопительным кольцом. Из *электронной пушки 1* электроны попадают в *линейный ускоритель (linac) 2*, в котором они ускоряются до энергий порядка десятков МэВ, и далее попадают в *предускоритель, или бустер (booster) 3*, существенно меньшего радиуса, где электроны получают энергию порядка сотен МэВ или даже нескольких ГэВ. После бустера, через специальный канал, пучок электронов попадает в накопительное кольцо, состоящее из *поворотных магнитов 4* и *линейных участков 5*, в которых могут находиться *вставные магнитные устройства* (ондуляторы, виглеры, шифтеры), предназначенные для дополнительной генерации излучения с определенными свойствами. Потери кинетической энергии электронного пучка при испускании фотонов под действием магнитного поля компенсируются в резонаторе **6**, где

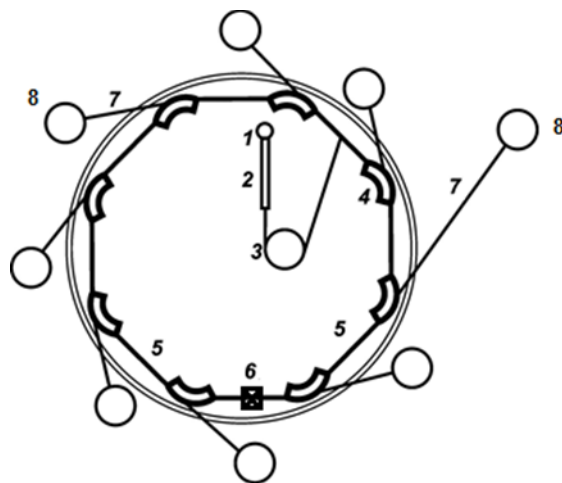


Рис.6 Схема устройства синхротрона с накопительным кольцом. Пояснения к рисунку см. в тексте.

* Напомним, что *релятивистскими* называются частицы, движущиеся со скоростями, близкими к скорости света.

на каждом обороте электроны «подстегиваются» электромагнитными импульсами. Сначала энергия электронов в накопительном кольце поддерживается на уровне энергий, полученных ими в бустере, а после достижения электронного тока в кольце порядка 50–500 мА поступление электронов из бустера прекращается и начинается процесс ускорения электронного пучка до достижения им рабочей энергии. Через *отводные каналы 7* СИ поступает в *экспериментальные станции 8* для различного рода исследований в области химии, физики, биологии, материаловедения и т.д. Все ускорители оборудованы *системой биозащиты* от излучения.

Обычная длина вакуумной камеры в современных накопительных кольцах составляет 0.5 – 1 км, где электроны приобретают энергию порядка 2-3 ГэВ. В современных синхротронах максимальная энергия электронов в пучке достигает 10 ГэВ. Благодаря вакууму до 10^{-9} – 10^{-10} Торр возможна длительная циркуляция пучка электронов без изменения его энергии (от 2 до 200 часов). Продолжительное нахождение пучка электронов в кольце и его фокусировка магнитными линзами по направлению движения способствуют самоколлимации пучка, что сопровождается значительным уменьшением его сечения и увеличением яркости СИ. На рис. 7 показаны яркости спектров из поворотных магнитов и других источников СИ с разными магнитными параметрами. Для сравнения там же приведен спектр рентгеновской трубки. Видно, что широкий непрерывный спектр СИ гораздо шире, чем спектр рентгеновской трубки, и его яркость выше излучения рентгеновской трубки до 10^{12} – 10^{16} раз. Поскольку для дифракционных исследований важны направленность и узость излучения, то использование чрезвычайно яркого СИ существенно расширило область применения рентгеновских лучей.

Еще одной особенностью СИ является его импульсный характер: в окошко отводного канала СИ попадает через каждые L/c секунд (L – периметр кольца,

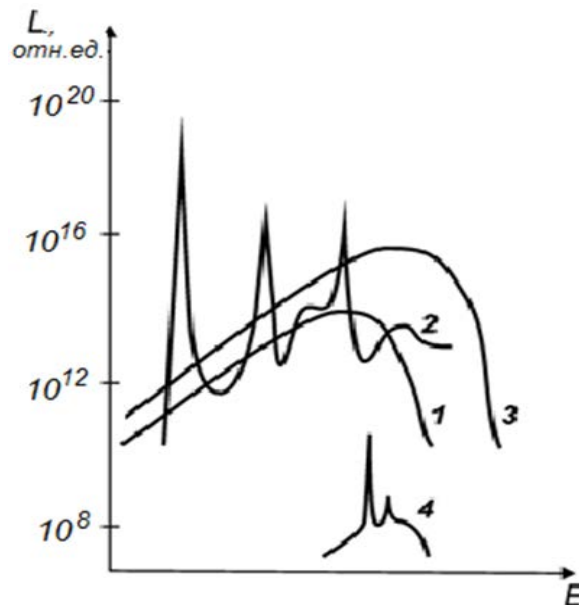


Рис. 7. Яркость спектров синхротронного излучения из разных источников в сравнении со спектром рентгеновской трубки.
 1 – поворотный магнит
 2 – ондулятор
 3 – виглер
 4 – рентгеновская трубка

c – скорость электронов). Обычная длительность импульса СИ, в течение которого он поступает в отводной канал, составляет от 10 до 50 пикосекунд, а интервал между вспышками может быть порядка десятков миллисекунд. Это свойство СИ позволяет изучать временные зависимости химических реакций.

Рассмотрим принцип работы поворотных магнитов, применяемых в современных синхротронах. Магнитное поле сильных постоянных магнитов искривляет траекторию движения электронов, и в каждой точке этой криволинейной траектории электроны испускают электромагнитное излучение. Отбор излучения происходит по касательной к накопительному кольцу, и в щель отводного канала попадают лучи, испускаемые электронами только на определенном участке траектории шириной $\Delta\theta$ (рис. 8).

Лучи, испускаемые отдельным электроном, представляют собой узкий конус с углом раствора порядка $10^{-4} - 10^{-3}$ рад ($\sim mc^2/E$) (см. рис. 8). Излучение от всех электронов на участке кольца шириной $\Delta\theta$ складывается и принимает форму веера, горизонтальная расходимость (в плоскости накопительного кольца) которого определяется $\Delta\theta$, а вертикальная (перпендикулярно плоскости накопительного кольца) имеет порядок $2mc^2/E$. Если энергия электронов будет порядка 2ГэВ, то вертикальная расходимость пучка будет очень низкой – 0.5 мрад или $\sim 0.028^\circ$, что позволяет исследовать объекты размером до 10^{-3} мм.

Полученное из поворотного магнита излучение оказывается почти на 100% линейно поляризовано в узком слое, параллельном плоскости траектории электронов. Вектор линейной поляризации лежит в плоскости орбиты накопительного кольца, а при отклонении от этой плоскости вверх или вниз появляются вертикальная и круговая составляющие поляризации, поэтому СИ поляризовано эллиптически выше и ниже плоскости орбиты кольца. Это свойство позволяет использовать СИ в физических экспериментах в качестве источника «меченых» фотонов, обладающих определенной поляризацией и энергией.

Тормозное электромагнитное излучение можно получать и на прямолинейных участках траектории электронов, если их оборудовать дополнительными магнитными устройствами,

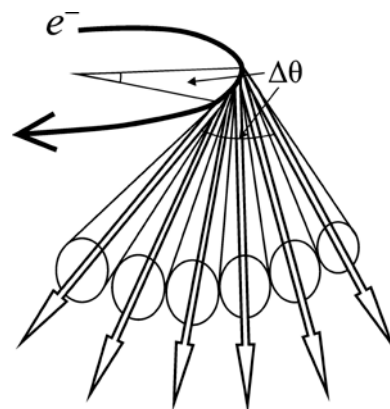


Рис. 8. Схема получения СИ в поле поворотных магнитов.

В детектор попадает излучение, испускаемое электронами на участке траектории шириной $\Delta\theta$.

представляющими собой периодическую последовательность небольших (по сравнению с поворотными) магнитов с чередующейся полярностью и нулевым суммарным магнитным полем (рис. 9). Заряженные частицы, пролетая через такие устройства, под действием магнитного поля периодически меняют направление движения и испускают излучение, направленное по касательной к своей траектории. Поскольку суммарное магнитное поле вставных магнитных устройств является нулевым, то после прохождения через них электроны продолжают свое движение по основной траектории, задаваемой накопительным кольцом.

Фотонное излучение, генерируемое заряженными частицами в переменном магнитном поле вставного устройства, называют *ондуляторным излучением*, в отличие от СИ, образующегося под действием постоянного магнитного поля поворотных магнитов, но, несмотря на разницу в названии и способах генерации, по своим свойствам ондуляторное излучение является таким же электромагнитным излучением, как и синхротронное. Поскольку изгибы траектории электронов в пределах вставного магнитного устройства круче, чем при движении под действием поворотных магнитов, то и испускаемое излучение будет значительно интенсивнее, чем СИ из поворотных магнитов.

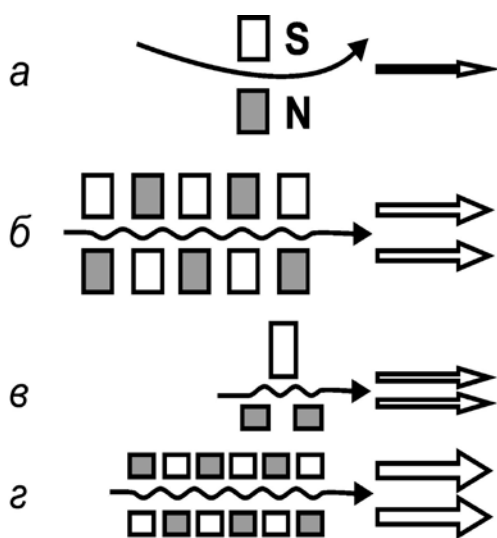


Рис. 9. Схема генерации излучения в магнитных устройствах накопительного кольца синхротрона.
 а – поворотный магнит;
 б – виглер;
 в – шифтер; г – ондулятор.

Кроме того, увеличение интенсивности излучения происходит вследствие суммирования излучения от всех изгибов траектории при прохождении вставных магнитных устройств. На выходе спектр излучения становится более интенсивным и/или сдвигается в высокоэнергетическую область или в нем появляются интенсивные пики. Таким образом, основное назначение дополнительных магнитных устройств – увеличить яркость и расширить ширину спектра излучения. Кроме того, замечательным свойством ондуляторного излучения является возможность его настройки: путем изменения величины магнитного поля вставного устройства можно получать излучение с уникальными спектральными и поляризационными характеристиками.

Ондулятор изготавливается в виде периодической цепочки большого числа (100 – 200) сравнительно слабых (0.1 – 0.5 Тл) близкорасположенных (период порядка несколько сантиметров) постоянных магнитов. Пучок электронов отклоняется слабыми магнитными полями, и его траектория на протяжении длины ондулятора (порядка нескольких метров) приобретает некоторую волнистость с большим числом изгибов. На каждом изгибе траектории испускается излучение, а благодаря положительной интерференции излучения от всех изгибов на выходе получают несколько интенсивных пиков – гармоник ондулятора. Чем больше магнитных элементов в ондуляторе, тем меньше размытие пиков интенсивности в спектре и выше монохроматичность получаемого излучения. Ондуляторное излучение генерируется на протяжении всей длины ондулятора и поэтому на несколько порядков интенсивнее излучения из поворотного магнита, поскольку последнее отбирается на сравнительно небольшом участке траектории движения электронов. Для изготовления ондуляторов часто применяют очень сильные постоянные магниты из ферромагнетиков (например, сплав Nd–Fe–B). Интенсивность, спектральное распределение, поляризация и угловое распределение ондуляторного излучения будут зависеть от энергии электронного пучка, напряженности магнитных полей, величины магнитного зазора, периода и взаимного расположения магнитов и их числа. Для генерации СИ с круговой поляризацией существуют спиральные ондуляторы, в которых магнитное поле генерируется двумя коаксиальными соленоидами с широким шагом намотки витков, смещенных друг относительно друга. При пропускании через соленоиды токов одинаковой силы, но с противоположным направлением создаются винтовые (циркулярно поляризованные) магнитные поля, где электрон движется по спирали и испускает СИ вдоль оси соленоидов. Результирующее СИ имеет круговую поляризацию. Комбинируя спиральные ондуляторы с одинаковым и разным направлением обмоток и регулируя силу тока в обмотках, в ходе эксперимента можно изменять величину магнитного поля ондулятора и вид его поляризации. В частности, можно циркулярную поляризацию менять на линейную или эллиптическую, а также создавать совокупность полей с различными направлениями вращения и разными периодами.

Для *виглера* (от английского слова «wiggler» – «заставляющий извиваться») и ондулятора принцип получения излучения одинаков, но число магнитов в виглере меньше (примерно 10 – 50), а создаваемое ими магнитное поле – больше (порядка 5 – 10 Тл). Для обеспечения большой величины магнитного поля применяют или сильные постоянные магниты из сплава Nd–Fe–B или сверхпроводящие электромагниты, работающие в жидком гелии. Магниты располагаются с большим периодом, чем в ондуляторе, и создают существенно бóльшую напряженность. Фотонное излучение, испускаемое от каждого изгиба траектории, не интерферирует из-за большого расстояния между диполями и сильной кривизны траектории, поэтому спектр остается непрерывным, как и спектр из поворотного магнита. Виглеры, содержащие малое число диполей и служащие для повышения интенсивности и сдвига спектра в сторону более коротких длин волн, называют *шифтерами* (от английского слова «shift» – сдвиг). Трехполюсной шифтер состоит из центрального диполя с очень сильным магнитным полем и 2-х более слабых полюсов, компенсирующих отклонения траектории электронов от равновесной орбиты. Величину магнитного поля шифтера можно менять и таким образом регулировать энергию фотонов. Это устройство часто применяется в низкоэнергетических накопительных кольцах для сдвига доступного спектра излучения в сторону более высоких энергий.

II. Формула Вульфа-Брегга. Дифракция рентгеновских лучей при прохождении через кристалл

1. Рассеяние рентгеновских лучей на кристалле. Условия Лауэ

Выделяют 2 основных механизма взаимодействия рентгеновского излучения с веществом: *упругое (когерентное)* и *неупругое (некогерентное, комптоновское)* рассеяние.

В первом случае при попадании рентгеновского излучения на вещество электроны под действием электромагнитного поля рентгеновских лучей начинают совершать колебания и испускать при этом вторичное излучение той же частоты, что и падающее, но отличающееся от него сдвигом по фазе. Этот процесс обычно упрощенно рассматривают как рассеяние первичного излучения. Во втором случае энергия первичного рентгеновского пучка частично поглощается веществом, вследствие этого частота рассеянного излучения оказывается меньше, чем первичного. Таким образом, волны, рассеянные когерентно, могут интерферировать между собой и с первичным излучением (поскольку имеют одинаковую частоту). А волны, рассеянные некогерентно, не интерферируют с первичными и рассеянными когерентно, поскольку их частоты отличаются. В этом состоит главное отличие когерентного и некогерентного механизмов рассеяния.

Структурный анализ, принципы которого рассматриваются в данном пособии, основан на анализе интерференционной картины когерентно рассеянного излучения. Кристаллы представляют собой трехмерные периодические образования, а длина волны рентгеновских лучей сопоставима с периодом повторяемости в кристаллах, поэтому при прохождении

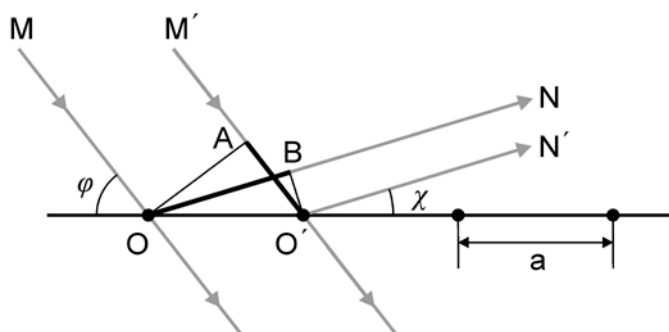


Рис. 10. Представление дифракции рентгеновских лучей процессом рассеяния лучей на отдельных атомах

рентгеновских лучей через кристалл можно наблюдать дифракционную картину. Другими словами, кристаллы являются трехмерными дифракционными решетками для рентгеновских лучей.

Для интерпретации дифракционной картины, возникающей при прохождении рентгеновского излучения через кристалл, М. Лауэ использовал

модель рассеяния рентгеновских лучей на отдельных атомах. Рассмотрим сначала рассеяние на одномерной решетке, образом которой является узловой ряд, в котором атомы расположены на равном расстоянии друг от друга (рис. 10). Пусть на решетку падает монохроматическое излучение с длиной волны λ ; φ – угол падения рентгеновских лучей на узловой ряд, χ – угол рассеяния. Разность хода ($OB - O'A$) между лучами MON и $M'O'N'$, рассеянными соседними атомами, составит $a(\cos \chi - \cos \varphi)$, где a – период повторяемости. Для положительной интерференции рассеянных волн необходимо, чтобы разность хода между рассеянными в одном направлении лучами составляла целое число длин волн.

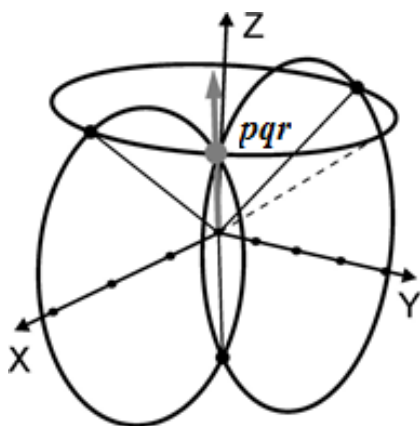


Рис. 11. Иллюстрация к условиям Лауэ. При пересечении 3-х дифракционных конусов появляется дифракционный луч с индексами pqr .

Поскольку подобные узловые ряды в кристалле идут в 3-х направлениях, то в трехмерной решетке для появления дифракционного луча должны выполняться следующие условия дифракции Лауэ:

$$\begin{aligned} a(\cos \varphi_1 - \cos \chi_1) &= p\lambda \\ b(\cos \varphi_2 - \cos \chi_2) &= q\lambda \\ c(\cos \varphi_3 - \cos \chi_3) &= r\lambda \end{aligned}$$

где a, b, c – периоды повторяемости вдоль кристаллографических осей координат; p, q, r – целые числа, индексы дифракционного луча; $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – углы, характеризующие направление первичных лучей относительно кристаллографических осей координат; χ_1, χ_2, χ_3 – то же для рассеянных лучей.

Заметим, что рассеянные под одним углом лучи образуют конус, осью которого является узловой ряд, а отражения от одного узлового ряда с разными индексами p, q и r дают набор коаксиальных конусов (вложенных один в другой). При этом углы, характеризующие направление дифракционного луча (χ_1, χ_2, χ_3), не являются независимыми, в ортогональной системе координат выполняется соотношение: $\cos^2 \chi_1 + \cos^2 \chi_2 + \cos^2 \chi_3 = 1$ (как и для углов $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – будет верно условие: $\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2 + \cos^2 \varphi_3 = 1$). Следовательно, дифракция будет наблюдаться только в том случае, когда конусы, характеризующие направление рассеянных лучей, будут пересекаться по одной линии, которая и будет определять направление дифракционного луча (рис. 11).

2. Дифракция рентгеновских лучей как отражение от кристаллографических плоскостей. Формула Вульфа – Брегга

Дифракцию рассеянных рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл упрощенно можно представить как отражение лучей от кристаллографических полупрозрачных плоскостей и последующую интерференцию отраженных волн, как это сделали У.Л. и У.Г. Брегги и, независимо от них, Г.В. Вульф в 1913 г.

Рассмотрим условия дифракции при отражении рентгеновских лучей от системы кристаллографических плоскостей, характеризуемых индексами hkl и межплоскостным расстоянием d_{hkl} . (рис. 12) Направления MO и $M'O'$ отвечают падающим лучам, ON и $O'N'$ – отраженным.

Условие положительной интерференции лучей, отраженных от соседних плоскостей, состоит в том, что разность хода (сумма длин отрезков BO' и $O'C$), должна быть равна целому числу длин волн: $2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda$ (формула Вульфа-Брегга), где λ – длина волны падающего излучения; n – порядок отражения (целое число, указывающее сколько длин волн укладывается в разности хода

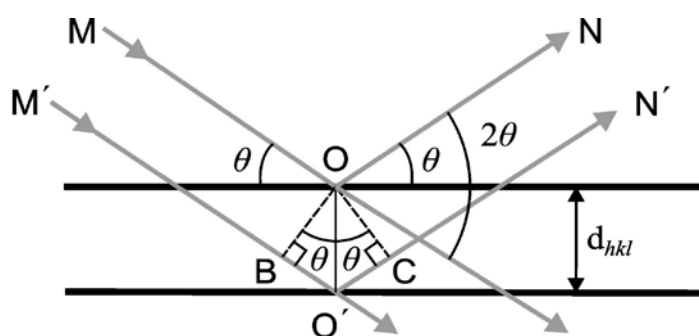


Рис. 12. Представление дифракции рассеянных рентгеновских лучей как отражение лучей от параллельных кристаллографических плоскостей.

лучей, отраженных соседними плоскостями); θ_{hkl} – угол скольжения падения (между падающим пучком рентгеновских лучей и отражающей плоскостью). Из построения видно, что угол между падающим и отраженным лучом составляет величину 2θ . Таким образом, при известных длине волны и межплоскостном расстоянии мы можем определить, возникнет ли дифракционный луч и каково будет его направление.

Если для соседних плоскостей разность хода $\Delta\lambda$ между падающим и отраженным лучами не будет равна целому числу длин волн, то при отражении от нижележащих плоскостей эта разница увеличится на $2\Delta\lambda$, $3\Delta\lambda$, $4\Delta\lambda$ и т.д.. Тогда в бесконечном (по сравнению с периодом повторяемости) кристалле всегда найдутся волны, отраженные в противофазе, которые взаимно погасят друг друга (рис. 13). Порядок отражения $n = 1$ (отражение первого порядка) означает, что разность хода лучей, отраженных от соседних плоскостей, равна одной длине волны, при $n = 2$ разность хода составляет 2 длины волны и т.д.

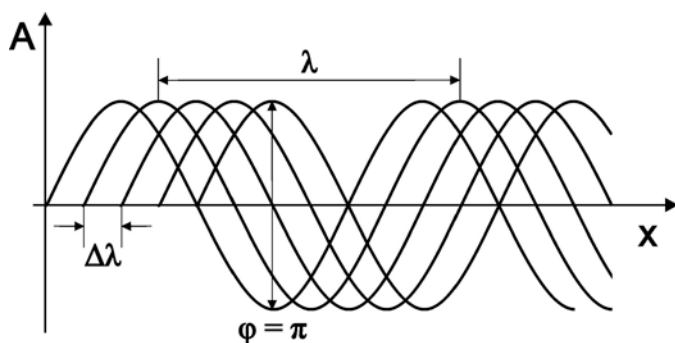


Рис.13. Появление волн, отраженных в противофазе (разность фаз $\varphi = \pi$), при существовании нецелочисленной разности хода волн $\Delta\lambda$ между соседними плоскостями.

При отражении от данной серии плоскостей (hkl) с увеличением угла θ разность хода волн будет увеличиваться, т.е. будут возникать отражения бóльших порядков. Геометрически отражение порядка $n \neq 1$ от серии плоскостей (hkl) равноценно тому, что отражающие плоскости проходят в n раз чаще, чем исходные плоскости (hkl).

С отражениями разных порядков от одной и той же серии плоскостей (hkl) работать неудобно, и поэтому в рентгеновской кристаллографии вводят *дифракционные индексы* $h'k'l'$ отражений.* Дифракционные индексы связаны с миллеровскими индексами отражающей плоскости hkl соотношениями $h'=nh$, $k'=nk$, $l'=nl$. Таким образом, числа h' , k' и l' не являются взаимно-простыми и могут иметь общий множитель. Например, дифракционный индекс 633 означает отражение 3 порядка от системы плоскостей (211), т.е. при данном угле θ разность хода между соседними плоскостями серии (211) будет составлять 3 длины волны. Геометрически это эквивалентно отражению 1 порядка от серии плоскостей, проходящих в 3 раза чаще, чем плоскость (211). Таким образом, разные дифракционные индексы приписываются отражениям разных порядков от одной системы плоскостей так, как будто они получены от разных наборов плоскостей с разными межплоскостными расстояниями.

Вследствие того, что порядок отражения n включен в дифракционный индекс плоскости, формулу Вульфа-Брегга можно записать в следующем виде: $2d_{nh\ nk\ nl} \sin\theta = \lambda$ или $2d_{h'k'l'} \sin\theta = \lambda$. Определенное неудобство состоит в том, что в рентгеновской кристаллографии штрихи у дифракционных индексов $h'k'l'$ опускают, и формулу Вульфа-Брегга записывают в обычном виде: $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$, просто подразумевая, что в данном случае hkl – не миллеровские индексы кристаллографической плоскости, а дифракционные индексы отражения.

Поскольку $\sin\theta$ может принимать значения от 0 до 1, то из формулы Вульфа-Брегга следует существование максимальной длины волны, при которой возможна дифракция: межплоскостные расстояния должны быть больше, чем величина $\lambda_{\max}/2$ ($d_{hkl} \geq \lambda_{\max}/2$).

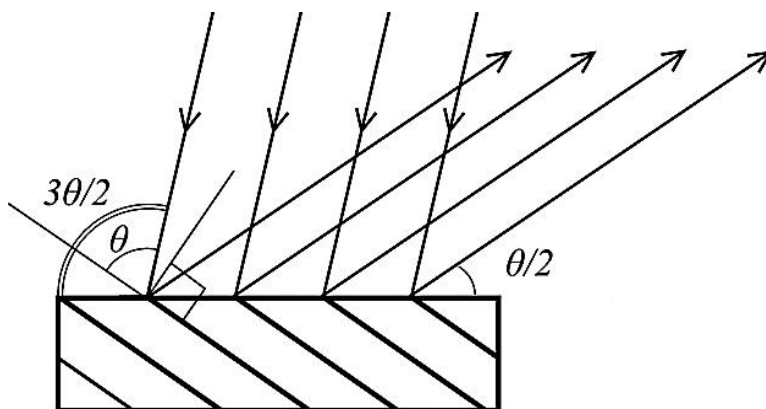
* В условиях дифракции Лауэ (стр. 9) для дифракционных индексов были использованы обозначения pqr .

При длине волны рентгеновского излучения вдвое больше удвоенного максимально возможного межплоскостного расстояния ($\lambda > 2d_{hkl\max}$) дифракции не будет. Таким образом, в дифракционной картине содержится ограниченное число отражений.

3. Монохроматизация и снижение расходимости рентгеновского излучения

На формуле Вульфа-Брегга основан простой принцип выделения нужных длин волн из полихроматического спектра излучения. В самом простом случае используется плоская пластинка, например, из монокристалла кремния или германия, поверхность которой параллельна кристаллографическим плоскостям. Меняя расположение монохроматора, можно добиться выполнения условия дифракции для определенной длины волны (см. рис. 12). При отражении от атомных плоскостей монохроматора образуется строго монохроматическое излучение, но при этом происходят потери его интенсивности.

Рис. 14. Увеличение сходимости отраженных лучей при использовании монохроматора, поверхность которого составляет угол $\theta/2$ с отражающими плоскостями



Увеличить интенсивность отраженных лучей можно при использовании монохроматора, поверхность которого составляет угол $\theta/2$ с отражающими плоскостями, где θ – угол, при котором выполняется условие дифракции для данной длины волны. Если под углом θ к поверхности такой пластинки будет падать первичный луч, то угол между лучем и поверхностью образца составит $3\theta/2$ (рис. 14), а угол между отраженным лучом и поверхностью будет $\theta/2$. Это обеспечивает снижение расходимости отраженного монохроматического луча и таким образом повышает его яркость.

Другой способ обеспечения сходимости рентгеновских лучей – использование изогнутых монохроматоров. Монокристаллические пластинки упруго изгибают таким образом, чтобы угол падения для всех падающих лучей был постоянным, а отраженные лучи сходились в одну точку. В монохроматоре

Кошуга отражающие плоскости лежат перпендикулярно линии изгиба монохроматора, а первичный пучок попадает на него с выпуклой стороны. На рисунке 15, а видно, что при этом достигается сходимость отраженных лучей. В монохроматоре Иоганна (рис. 15, б) отражающие плоскости лежат параллельно окружности изгиба, а рентгеновские лучи попадают на вогнутую сторону монохроматора, при этом также происходит фокусировка отраженных монохроматических лучей из расходящихся первичных. В монохроматоре Иогансона (рис. 15, в) кристалл изогнут так же, как и в предыдущем случае, но дополнительно в нем делается вырез по радиусу окружности фокусировки, это позволяет добиться лучшей сходимости лучей по сравнению с вышеописанным монохроматорами. При использовании устройств, контролирующих величину изгиба монохроматора, можно управлять расходимостью и спектральными свойствами отраженных лучей.

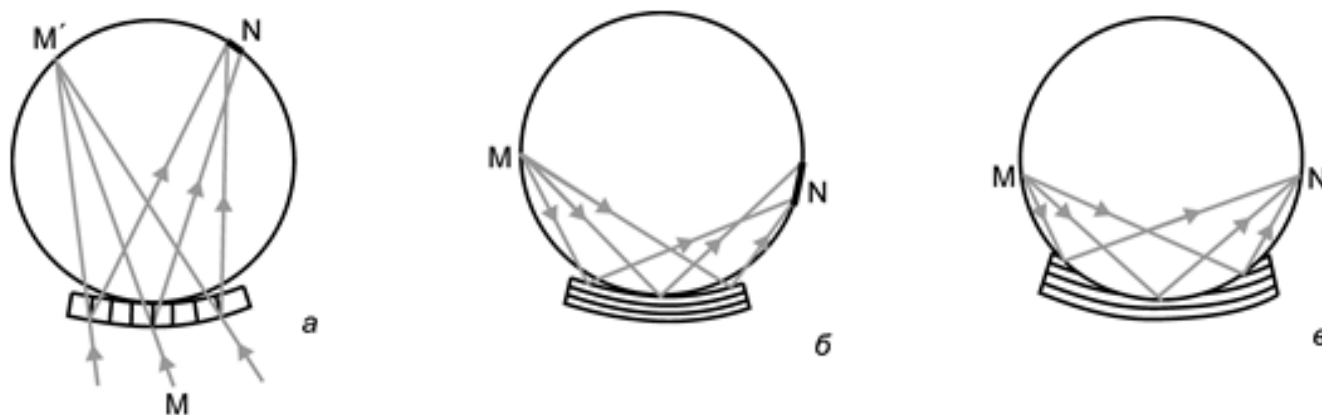


Рис.15. Принцип фокусировки лучей в изогнутых монохроматорах.

Для монохроматизации СИ необходимо учесть ряд факторов: во-первых, огромная мощность СИ требует устройства для принудительного охлаждения монохроматоров;

во-вторых, необходимо иметь возможность управлять отраженным излучением для направления его на образец (поскольку источник первичных лучей мы не можем перемещать в пространстве);

в-третьих, поскольку СИ горизонтально поляризовано, отражающие плоскости монохроматора должны располагаться вертикально, чтобы свести к минимуму потери в интенсивности.

Этим требованиям отвечают двухкристальные монохроматоры, позволяющие менять пространственное положение отраженных лучей относительно первичных, не меняя направления последних. Схема двухкристального монохроматора показана на рис. 16. Пучок первичных лучей MO , после отражения от монохроматора I продолжает свой путь в направлении ON , а монохроматор II направляет лучи в направлении $O'N'$, параллельном первичным лучам MO .

Поскольку в случае использования СИ расстояние от источника излучения до монохроматора и от монохроматора до исследуемого образца может достигать 10 – 20 м, то становится актуальной задача уменьшения его расходимости. Выше уже были описаны принципы увеличения сходимости лучей в изогнутых монохроматорах. Однако отраженный луч имеет очень низкую интенсивность вследствие того, что излучение проникает внутрь вещества. С целью уменьшить поглощение излучения в веществе и увеличить сходимость отраженных лучей применяются *коллиматоры*, действие которых основано на явлении полного внешнего отражения рентгеновских лучей от твердых поверхностей. Поскольку вакуум является для рентгеновских лучей средой более плотной, чем конденсированная материя, то при малых значениях угла падения (вплоть до некоторой критической величины) рентгеновский луч, попадающий на твердую поверхность, будет распространяться вдоль нее. Таким образом, потерь в интенсивности луча вследствие поглощения в веществе удастся избежать.

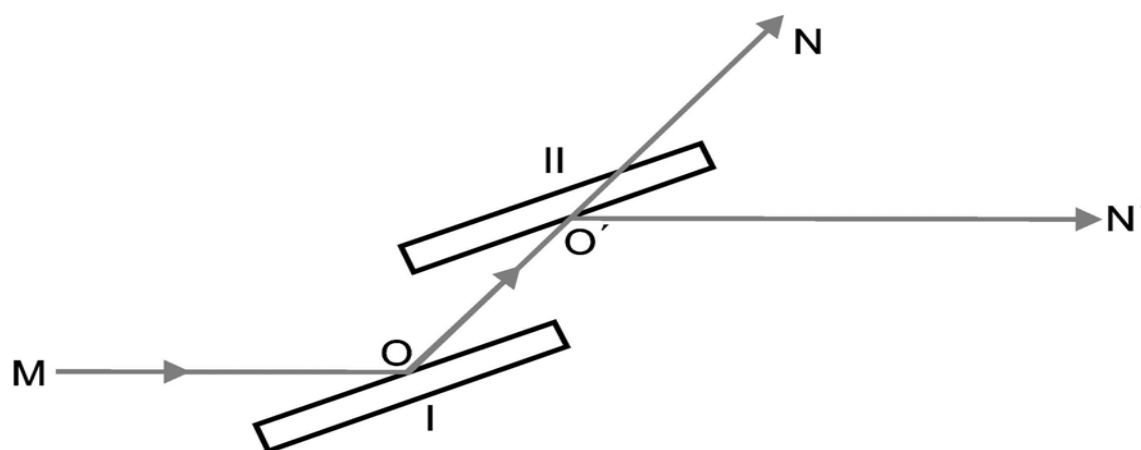


Рис. 16. Схема хода лучей в двухкристальном монохроматоре.

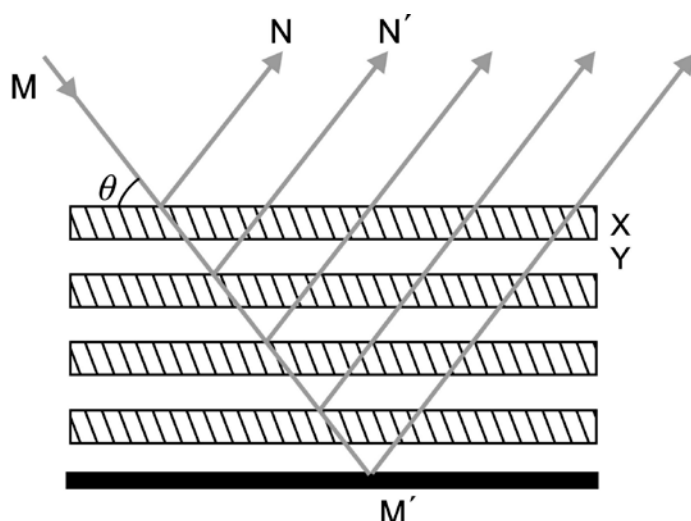


Рис. 17. Схема устройства многослойных тонкопленочных структур (МТПС).

Для увеличения интенсивности отраженных лучей применяют *многослойные тонкопленочные структуры (МТПС)*. МТПС содержат наборы 50 – 100 слоев из 2-х веществ (рис. 17): **X** – вещество с высоким порядковым номером в Периодической таблице и **Y** – с низким. (Вещество **Y** является прозрачным для рентгеновских лучей). Высота слоев **X** и **Y** выбирается таким образом, чтобы разность хода лучей, отраженных от пары слоев, составляла целое число длин волн падающего излучения. Если падающий луч

отражается в фазе от всего набора слоев, то суммироваться будут амплитуды волн. Таким образом, в МТПС положительная интерференция многих отраженных лучей с низкой интенсивностью приводит к суммарному увеличению интенсивности отраженного луча. Хотя спектральное разрешение МТПС обычно ниже, чем у монокристаллических монохроматоров, привлекательным свойством МТПС является возможность управлять шириной спектра, что достигается варьированием толщины и состава слоев.

III. Определение симметрии кристаллического вещества из дифракционной картины

1. Обратная решетка и ее свойства. Сфера отражения

Из формулы Вульфа-Брегга $2\sin\theta = n\lambda/d_{hkl}$ следует, что при постоянной длине волны синус угла дифракции обратно пропорционален межплоскостному расстоянию, и при большом угле θ в отражающее положение попадают плоскости с малым межплоскостным расстоянием. Из обратной пропорциональности между синусом угла отражения θ и межплоскостным расстоянием вводится понятие *обратной решетки*, которую строят следующим образом (рис. 18): от начала координат перпендикулярно кристаллографическим плоскостям (hkl) откладывают векторы

длиной $1/d_{hkl}$, $2/d_{hkl}$, ..., n/d_{hkl} , где n – порядок отражения. Концы этих векторов будут узлами обратной решетки с индексами $h'k'l'$, где $h'=nh$, $k'=nk$, $l'=nl$. Таким образом, индексы узлов в обратной решетке отвечают индексам породивших их плоскостей с учетом порядка отражения (т.е. дифракционным индексам).

Бесконечному семейству параллельных плоскостей прямой решетки в обратной решетке будет отвечать узловой ряд, расположенный перпендикулярно этим плоскостям. Точки узлового ряда будут расположены на расстояниях $1/d_{hkl}$, $2/d_{hkl}$, $3/d_{hkl}$, $4/d_{hkl}$... и т.д. от начала координат, где d_{hkl} – межплоскостное расстояние в серии кристаллографических плоскостей (hkl) прямой решетки. При этом длины векторов, задающих положение узла в обратной решетке, будут прямо пропорциональны величине $\sin\theta/\lambda$.

Параметры элементарной ячейки обратной решетки обозначают соответствующими символами со звездочкой a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* . Если прямая решетка построена на векторах трансляций \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , то отвечающие им векторы обратной решетки определяются векторными произведениями:

$$\mathbf{a}^* = [\mathbf{b} \times \mathbf{c}], \mathbf{b}^* = [\mathbf{a} \times \mathbf{c}], \mathbf{c}^* = [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$$

Таким образом, каждый координатный вектор обратной решетки перпендикулярен грани прямой ячейки. Например, ребро обратной ячейки \mathbf{a}^* перпендикулярно грани bc прямой ячейки, а ребро прямой ячейки \mathbf{a} является нормалью к грани b^*c^* обратной ячейки. Из этого следует, что в ортогональной системе координат направления координатных векторов \mathbf{a} и \mathbf{a}^* , \mathbf{b} и \mathbf{b}^* , \mathbf{c} и \mathbf{c}^* совпадают, но их длины взаимно обратны ($\mathbf{a}^* = \mathbf{a}^{-1}$, и т.д.). Прямая и обратная решетка сопряжены взаимно: прямая решетка, построенная на векторах трансляций \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , является обратной для решетки, построенной на векторах \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* , и наоборот. Следовательно, каждое направление в прямой решетке является перпендикуляром к набору плоскостей в обратной решетке.

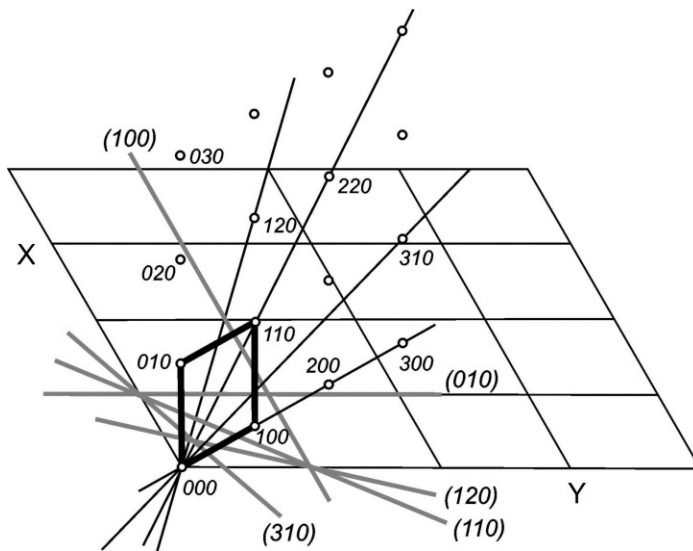


Рис.18. Построение обратной решетки. Ось Z перпендикулярна плоскости рисунка. Жирными линиями выделена элементарная ячейка обратной решетки.

Обратную решетку также можно определить скалярными произведениями:

$$(\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}) = (\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c}) = 1,$$

$$(\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}) = (\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}) = (\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a}) = (\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}) = (\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b}) = 0.$$

Объемы прямой и обратной решетки связаны соотношением $V=1/V^*$, где V^* – объем обратной ячейки. Важным свойством обратной решетки по сравнению с прямой решеткой кристалла является то, что элементарная ячейка обратной решетки всегда центросимметрична, а сингония обратной решетки совпадает с сингонией кристалла.

С помощью представления об обратной решетке рассмотрим условия дифракции, вытекающие из формулы Вульфа-Брегга. Для простоты возьмем двумерный случай. Выберем в одном из узлов обратной решетки начало координат \mathbf{O} (рис. 19). Изобразим окружность радиуса $1/\lambda$ с центром в точке \mathbf{A} таким образом, что точка \mathbf{O} будет расположена на ней. (Это вполне допустимо, поскольку межплоскостные расстояния в кристалле d_{hkl} и длина волны λ рентгеновского излучения являются величинами одного порядка.)

Поместим кристалл в начале координат \mathbf{O} . Первичный луч рентгеновского излучения \mathbf{MM}' направим через точки \mathbf{A} и \mathbf{O} , тогда в направлениях \mathbf{AN} и \mathbf{ON}' пойдет отраженный луч, составляющий с первичным угол 2θ . Если при этом узел обратной решетки \mathbf{B} оказался на рассматриваемой окружности, то соответствующая кристаллографическая плоскость, представленная точкой \mathbf{B} в обратной решетке, будет расположена перпендикулярно направлению \mathbf{OB} .

Из определения обратной решетки расстояние $\mathbf{OB} = n/d_{hkl}$, а из постановки задачи угол $\mathbf{OAB} = 2\theta$ (угол между первичным и отраженным лучами). Тогда в треугольнике \mathbf{OAC} :

$$\sin \theta = [(\mathbf{OB})/2]/\mathbf{OA} = [n/2d_{hkl}]/[1/\lambda],$$

откуда получаем формулу Вульфа-Брегга: $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$.

Это значит, что если узел обратной решетки \mathbf{B} попадает на окружность радиусом $1/\lambda$, на которой лежит точка \mathbf{O} – начало координат (кристалла), то из центра окружности \mathbf{A} в направлении этого узла идет дифрагированный луч \mathbf{AN} .

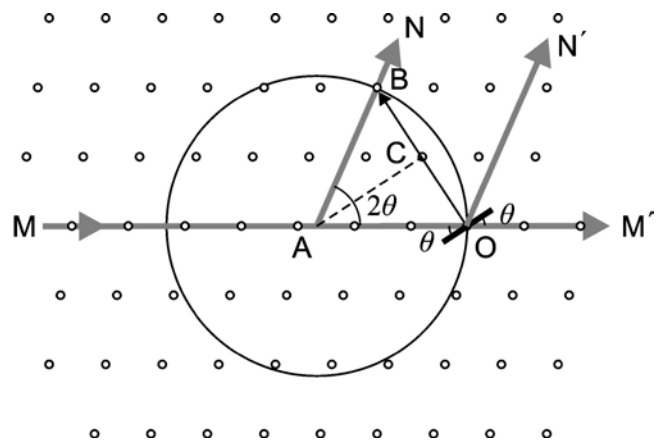


Рис. 19. Вывод уравнения Вульфа-Брегга с помощью представления об обратной решетке

Этот вывод распространяется и на трехмерную модель: для выполнения условия дифракции узел обратной решетки должен попасть на сферу радиуса $1/\lambda$, получившей название *сферы Эвальда* или *сферы отражения*.

Если обратную решетку поворачивать относительно сферы Эвальда, то большее количество узлов обратной решетки будет попадать в отражающее положение (рис. 20). На практике это означает, что для получения полной дифракционной картины необходимо поворачивать кристалл.

Из нашего построения следует, что количество отражений в дифракционном эксперименте не бесконечно – оно ограничено радиусом сферы Эвальда и максимальным межплоскостным расстоянием: при условии $1/\lambda < 1/2d_{\max}$ ($\lambda > 2d_{\max}$) отражений не будет, т.к. сфера Эвальда будет слишком мала для попадания на нее узлов обратной решетки.

Если проводить эксперимент при длине волны $\lambda_2 < \lambda_1$, то объем сферы Эвальда увеличится и мы получим больше отражений (см. рис. 20). В частности, при переходе от $\text{Cu-K}\alpha$ – к $\text{Mo-K}\alpha$ –излучению, объем сферы отражения увеличивается на порядок: $[\lambda(\text{Cu-K}\alpha)/\lambda(\text{Mo-K}\alpha)]^3 = (1,54/0,71)^3 \approx 10,2$. Однако с увеличением числа отражений их интенсивности уменьшаются.

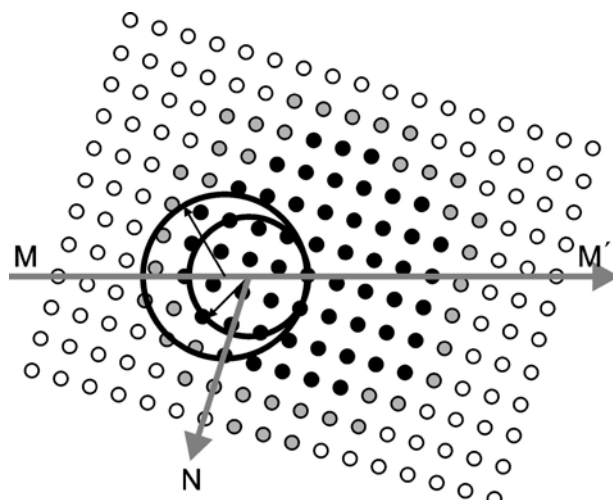


Рис. 20. Узлы обратной решетки, попадающие в отражающее положение. При вращении сферы меньшего радиуса в отражающее положение попадают узлы, обозначенные черным цветом; при вращении сферы большего радиуса – обозначенные как черным, так и серым цветами.

2. Определение сингонии кристалла. Классы Лауэ

Сингония обратной решетки совпадает с сингонией элементарной ячейки кристалла, и по симметрии дифракционной картины можно определить сингонию решетки, а для триклинной и моноклинной сингоний – оценить угловые параметры.

Поскольку дифракционные лучи с индексами hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ представляют собой отражения от одной и той же серии плоскостей, а интенсивности отражений I_{hkl} и $I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ совпадают* (согласно закону Фриделя), то дифракционная картина centrosymmetric независимо от того, принадлежит ли кристалл к centrosymmetric кристаллографическому классу или нет. Следовательно,

* За исключением случаев, связанных с аномальным рассеянием (см. ниже)

кристаллографическую группу симметрии кристалла мы можем определить только с точностью до центра инверсии. Например, кристаллы, принадлежащие кристаллографическим классам 2 , m , $2/m$ дадут дифракционную картину с одинаковой симметрией $2/m$. Среди 32 кристаллографических точечных групп только 11 содержат центр инверсии. Таким образом, дифракционная картина по своей симметрии будет принадлежать к одной из 11 centrosymmetric кристаллографических точечных групп (так называемых *классов Лауэ*).

3. Определение пространственной группы. Правила погасания

В определении пространственной группы помогают так называемые правила погасания: при наличии центрированных решеток и (или) открытых элементов симметрии в дифракционной картине будут отсутствовать отражения с определенными индексами.

Сначала рассмотрим причины отсутствия отражений, связанных с центрировкой решетки. Сравним условия отражения в примитивной и C -центрированной решетках (рис. 21, *a* и *б*). Плоскости $(11l)$ проходят через

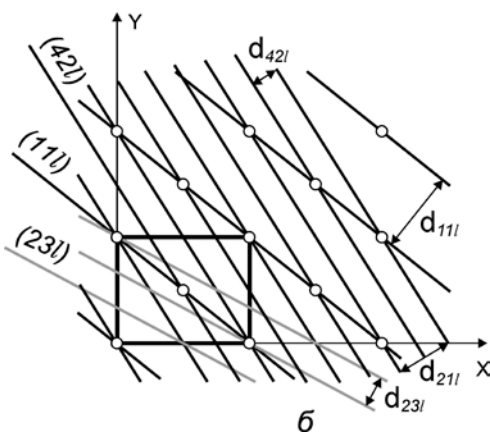
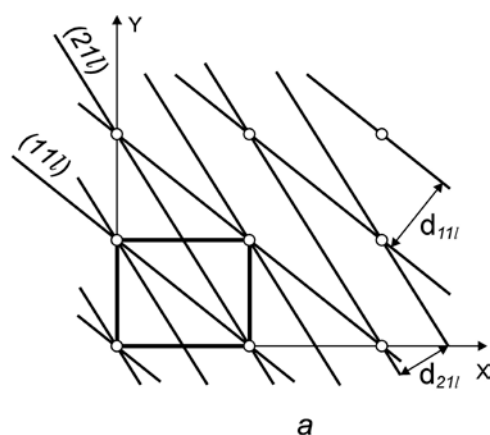


Рис. 21. Кристаллографические плоскости в примитивной (*a*) и C -центрированной (*б*) решетках.

все узлы как в примитивной, так и в центрированной решетках. Плоскости $(21l)$ в примитивной решетке также проходят через все узлы, а в центрированной решетке между этими плоскостями находятся узлы в центре грани. Допустим, для серии плоскостей $(21l)$ при данных угле θ и межплоскостном расстоянии выполняется условие дифракции. Это значит, что разность хода лучей, отраженных от соседних плоскостей, будет равна целому числу длин волн. Тогда в C -центрированной решетке при отражении от плоскостей $(21l)$ разность хода лучей, проходящих через начало координат и через узлы в середине грани, составит полуцелое число длин волн. Следовательно, отражение от плоскостей $(21l)$ в C -центрированных решетках наблюдаться не будет. Плоскости $(42l)$ проходят в 2 раза чаще и содержат узлы как в вершинах ячейки, так и в центрах граней; поэтому при выполнении условия

дифракции для данной серии плоскостей отражение будет наблюдаться (отсутствуют узлы между плоскостями, отражающие в противофазе).

Таким образом, если в С–центрированных решетках для плоскостей (hkl) сумма индексов $h+k$ – четная, то такие плоскости проходят как через узлы в вершинах ячейки, так и через узлы в центре грани, и отражения от этих плоскостей наблюдаются. Плоскости с нечетной суммой индексов $h+k$ не проходят через узлы в центре грани, и отражение от этой серии плоскостей в С–центрированных решетках будет погашено, т.к. при этом атомы в середине граней находятся между данными плоскостями и будут рассеивать в противофазе. Например, на рис. 21, б такими плоскостями будут $(21l)$ и $(23l)$.

Рассуждая аналогичным образом, мы получим, что в центрированных решетках отражения с произвольными индексами hkl будут наблюдаться:

в А–решетке – при условии $k+l=2n$;

в В–решетке – при условии $h+l=2n$;

в С–решетке – при условии $h+k=2n$;

в I–решетке – при условии $h+k+l=2n$;

в F–решетке – при $h+k=2n$, $k+l=2n$ и $h+l=2n$ (т.е. все индексы отражений будут четными или все нечетными);

в R–решетке – при соотношении между индексами $-h+k+l=3n$.

Если наличие центрировки решетки приводит к появлению погасаний общего вида (для любых индексов hkl), то присутствие плоскостей скользящего отражения и винтовых осей дает погасания только среди плоскостей и направлений с определенными индексами.

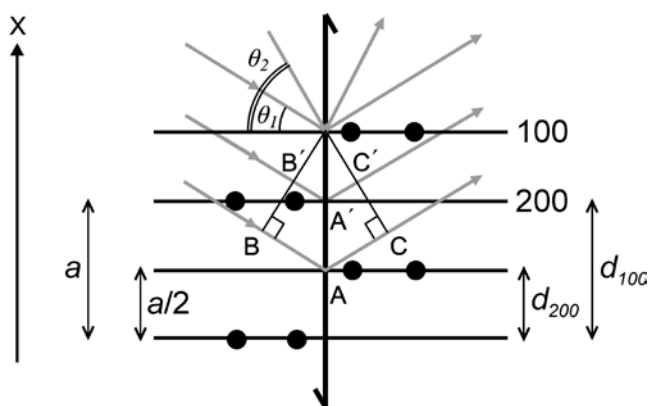


Рис.22. Иллюстрация к правилам погасания при наличии винтовой оси 2_1

При наличии винтовых осей появляются погасания, отвечающие направлениям, вдоль которых проходит соответствующая ось. Например, винтовая ось 2_1 проходит вдоль оси X и при угле θ_1 для отражения с индексами 100 разность хода лучей от соседних плоскостей, находящихся на расстоянии a (периода повторяемости вдоль оси X) составляет одну длину волны $BA + AC = \lambda$ (рис. 22):

$$2d_{100} \sin \theta_1 = \lambda$$

Благодаря действию оси 2_1 в ячейке есть атомные плоскости, расположенные на расстоянии $a/2$, для которых разность хода волн составит $d = B'A' + A'C' = 1/2 \lambda$. Следовательно, отражение с индексами 100 будет погашено. Пусть при угле отражения θ_2 для отражения с индексами 200 разность хода лучей от тех же плоскостей будет 2λ : $2d_{200}\sin\theta_2 = 2\lambda$, тогда для плоскостей, расположенных через $a/2$ разность хода составит λ . Таким образом, отражение 200 не будет погашено.

В общем случае, в присутствии оси 2_1 , параллельной оси X , ненулевую интенсивность будут иметь только отражения с индексами $h00$ при четных h . При наличии винтовой оси 2_1 вдоль оси Y отражения $0k0$ наблюдаются только при $k=2n$, а если ось 2_1 проходит вдоль оси Z , то среди отражений $00l$ ненулевыми будут те, у которых индекс l – четный.

При наличии винтовых осей n -порядка правила погасания будут зависеть от величины трансляции вдоль соответствующей оси. Так, в присутствии винтовых осей 3_1 и 3_2 , расположенных вдоль оси Z , среди отражений $00l$ будут наблюдаться только те, у которых $l = 3n$. Наличие осей 4_1 и 4_3 приводит к погасаниям среди отражений с индексами $00l$: отражения будут наблюдаться только при условии $l = 4n$. В осях 4_2 и 6_3 есть вложенная ось 2_1 , поэтому для отражений $00l$ выполняется правило $l = 2n$. Аналогичным образом, при наличии осей 6_1 и 6_5 будут не погашены отражения $00l$ с $l = 6n$, а в присутствии осей 6_2 и 6_4 – при $l = 3n$.

Плоскость скользящего отражения a , расположенная перпендикулярно оси Y (т.е. параллельно координатной плоскости XZ), дает погасания среди отражений с индексами $h0l$. Атомы, связанные плоскостью a , расположены через $1/2$ трансляции по оси X , и при четном индексе h они находятся на кристаллографических плоскостях $(h0l)$. При нечетном h атомы, связанные плоскостью a , лежат между плоскостями $(h0l)$. Таким образом, отражения от соседних плоскостей $(h0l)$ только в том случае будут усиливать друг друга, если индекс h будет четным, т.е. если данной серией плоскостей ребро a элементарной ячейки будет делиться на четное число частей. А при делении ребра ячейки a на нечетное количество частей (при нечетных h) кристаллографические плоскости пройдут между атомами, связанными плоскостями скользящего отражения a . Атомы, находящиеся между кристаллографическими плоскостями, будут рассеивать в противофазе, и отражение от этой серии плоскостей не будет наблюдаться.

Если плоскость a находится перпендикулярно оси Z (параллельно координатной плоскости XY), то отражения $hk0$ будут ненулевыми только

в случае $h=2n$. Плоскости b , расположенной перпендикулярно оси X , соответствуют погасания среди отражений с индексами $0kl$, а именно только при $k=2n$ соответствующие отражения будут наблюдаться. Если плоскость b лежит перпендикулярно оси Z , то среди отражений $hk0$ будут ненулевыми только те, где $k=2n$. При наличии плоскости c перпендикулярно оси Y отражения $h0l$ будут наблюдаться только при $l=2n$ и т.д.

Плоскости скользящего отражения n содержат сдвиг вдоль диагональных направлений, поэтому правила погасания будут относиться к сумме индексов. Определенную аналогию можно провести с центрированными решетками (см. рис. 21), но если для центрированных решеток погасания относились ко всем индексам hkl , то при наличии плоскости n они относятся только к части отражений. Так, если плоскость n перпендикулярна оси Z , то погасания относятся только к индексам $hk0$: чтобы отражение наблюдалось, сумма $h+k$ должна быть четной. При нечетной сумме индексов плоскости проходят только через часть атомов (см. выше рассуждения про центрированные решетки). Если плоскость n перпендикулярна оси Y , то среди отражений $h0l$ будут наблюдаться только такие, где $h+l=2n$.

Таким образом, с помощью правил погасания можно получить сведения о наличии центрировки решетки и открытых элементов симметрии (плоскостей скользящего отражения и винтовых осей). Однако, даже в присутствии погасаний и тем более при их отсутствии, сохраняется неопределенность в определении пространственной группы, поскольку остается неясным, есть ли в пространственной группе зеркальные плоскости и поворотные оси.

Например, существуют 11 пар пространственных групп с одинаковыми наборами элементов симметрии в каждой паре, но их разным расположением относительно выбранных осей координат. Так, в группе $Pmc2_1$ наличие оси 2_1 приводит к погасаниям отражений с индексами $00l$ с нечетными l , а плоскость c дает аналогичные погасания среди отражений $h0l$. Таким образом, в группе $Pmc2_1$ для отражений с индексами $00l$ и $h0l$ выполняется правило $l=2n$, и погасания, связанные с наличием оси 2_1 , теряются на фоне погасаний, возникающих вследствие наличия плоскости c . В группе $Pma2$ среди отражений $h0l$ наблюдаются только с четным индексом h . Поскольку в ортогональной сингонии оси координат X и Z мы можем выбрать произвольным образом, то по погасаниям группы $Pmc2_1$ и $Pma2$ будут неразличимы.

Существуют пары пространственных групп с одинаковым набором элементов симметрии и их одинаковой ориентацией относительно осей

координат, но различным взаимным расположением. Например, в группах $I222$ и $I2_12_12_1$ параллельно трем осям координат проходят как оси 2 , так и оси 2_1 , но в группе $I222$ три одноименных оси пересекаются в одной точке, а в группе $I2_12_12_1$ – скрещиваются. Кроме того, еще 11 пар энантиоморфных групп содержат идентичные наборы элементов симметрии и отличаются только направлением вращения винтовых осей (например, группы $P4_1$ и $P4_3$).

Итак, в общем случае по погасаниям пространственная группа определяется неоднозначно. Только для 59 пространственных групп существуют однозначные наборы правил погасания, а 63 наборам погасаний отвечают две, три или четыре пространственных группы. Таким образом, всего выделяют 122 набора правил погасания («рентгеновские», или *дифракционные* группы).

Пример 1. В дифракционной картине, относящейся к классу Лауэ $2/m$, отражения hkl не погашены, а среди отражений $h0l$ присутствуют только те, у которых $l=2n$, а в отражениях $0k0$ – только те, для которых $k=2n$.

Отсутствие погасаний среди отражений с индексами общего вида (hkl) указывают на отсутствие центрировки, т.е. на примитивную решетку (P). Наблюдаемые погасания свидетельствует о наличии плоскости c перпендикулярно оси Y и оси 2_1 вдоль оси Y .

Однозначно определяется группа $P2_1/c$.

Пример 2. В дифракционной картине, относящейся к классу Лауэ $2/m$, отражения hkl и $h0l$ не погашены, а среди отражений $0k0$ присутствуют только те, для которых $k=2n$.

Наличие погасаний свидетельствует о наличии оси 2_1 вдоль оси Y . Поскольку дифракционная картина centrosимметрична независимо от того, есть центр инверсии в пространственной группе или нет, то не противоречат правилам погасания пространственные группы $P2_1$ или $P2_1/m$.

4. Способы получения дифракционной картины

Внутри кристалла существует огромное количество кристаллографических плоскостей с разными межплоскостными расстояниями, но в общем случае мы можем столкнуться с ситуацией, когда дифракционная картина от монокристаллического образца не будет наблюдаться: если при данном угле θ и фиксированной длине волны λ при данной ориентации кристалла ни для одного набора плоскостей не будет выполняться формула Вульфа-Брегга. Тогда, чтобы условие дифракции выполнялось, необходимо или вращать

монокристалл, или использовать поликристаллический образец или полихроматическое излучение. Соответственно выделяют 3 способа получения дифракционной картины: монокристалльный метод (рентгеноструктурный анализ), метод порошка (рентгенофазовый анализ) и метод Лауэ. Ниже будут последовательно рассмотрены основы каждого из этих методов.

IV. Порошковая дифрактометрия

1. Индексирование порошковых дифрактограмм

При работе с поликристаллическим образцом (порошком) мы имеем кристаллики в разной ориентации, и при попадании монохроматического излучения на образец под определенным углом среди кристалликов разных ориентаций найдутся такие, для которых будет выполняться условие дифракции. Меняя угол падения, мы будем выводить в отражающее положение разные наборы кристаллографических плоскостей. Этот метод получения дифракционной картины лежит в основе *рентгенофазового анализа (РФА)*.

Для получения дифрактограммы от кристаллического порошка проводят измерение интенсивностей рассеянного излучения в зависимости от угла 2θ между образцом и первичным пучком. При этом образец находится на подложке или в капилляре (рис. 23). Поскольку длина волны и углы отражения из эксперимента известны, то по формуле Вульфа-Брегга можно рассчитать межплоскостные расстояния. Проанализировав данные, можно определить значения индексов hkl для каждого отражения и параметры элементарной ячейки.

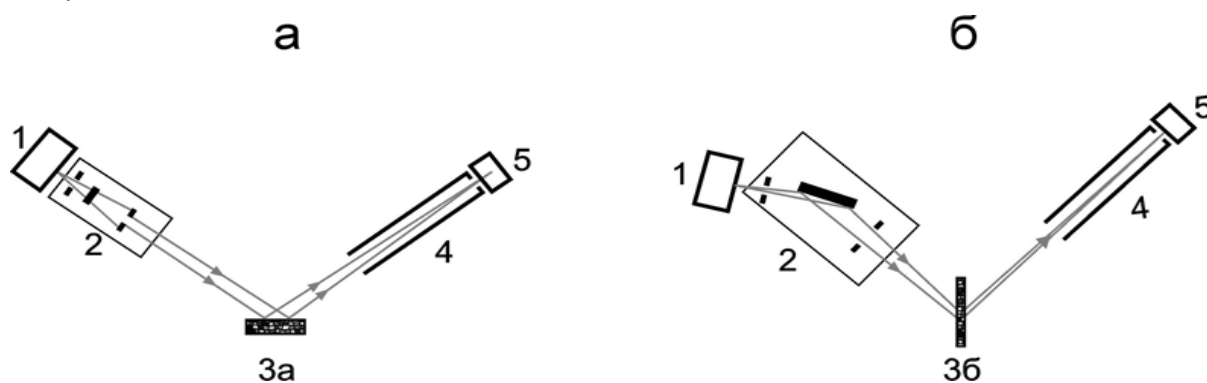


Рис. 23. Схема хода лучей в порошковых дифрактометрах:

а) съемка на отражение – метод Брегга-Брентано;

б) съемка на пропускание – камера Гинье.

1 – источник излучения, 2 – набор щелей для снижения расходимости первичного излучения и монохроматор, 3а – образец на подложке, 3б – образец в капилляре,

4 – коллиматор для снижения расходимости отраженного излучения,

5 – детектор излучения.

В основе индцирования (определения индексов отражений) лежит зависимость между величинами межплоскостных расстояний и параметрами элементарной ячейки. Эта связь передается формулами, которые различны для каждой сингонии. Наиболее простой вид формулы имеют в ортогональной системе координат:

$$1 / d^2 = h^2 / a^2 + k^2 / b^2 + l^2 / c^2 \text{ – для ортогональной сингонии,}$$

$$1 / d^2 = (h^2 + k^2) / a^2 + l^2 / c^2 \text{ – для тетрагональной сингонии,}$$

$$1 / d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2 \text{ – для кубической сингонии, откуда можно}$$

определить длину ребра элементарной ячейки: $a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot d_{hkl}$

Рассмотрим, как происходит определение параметров кубической элементарной ячейки по дифрактограмме (см. рис. 24):

1. По высоте пиков оцениваем относительную интенсивность отражений, принимая высоту самого высокого пика за 100%.
2. Для каждого пика находим угол θ . (На графике указан угол 2θ – между первичным и отраженным лучом!)
3. Рассчитываем межплоскостные расстояния d_{hkl} . На этой стадии, используя соотношения I_{hkl} и d_{hkl} и справочные данные, можно провести идентификацию исследуемого образца.
4. Определяем значение $x = (1/d_1^2)/(1/d_2^2)$. Согласно приведенной выше формуле для кубической сингонии это отвечает отношению сумм квадратов индексов: $(h_2^2+k_2^2+l_2^2)/(h_1^2+k_1^2+l_1^2)$
5. Подбираем множитель, умножение на который превратит полученное число x в рациональное.

Например, $x = (1/d_1^2)/(1/d_2^2)=1.33$, тогда умножением числа x на 3 получаем дробь $4/3$. Следовательно, сумма дифракционных индексов отражений $(h_2^2+k_2^2+l_2^2) = 4$, а $(h_1^2+k_1^2+l_1^2) = 3$. Отсюда подбором получаем, что индексы $h_2k_2l_2$ будут 200 (или 002, или 020, что для кубической сингонии равнозначно), а индексы $h_1k_1l_1 = 111$.

6. Таким же образом находим дифракционные индексы всех остальных отражений.
7. По вышеприведенной формуле для кубической сингонии определяем параметр элементарной ячейки, находим его среднее значение и ошибку в определении.

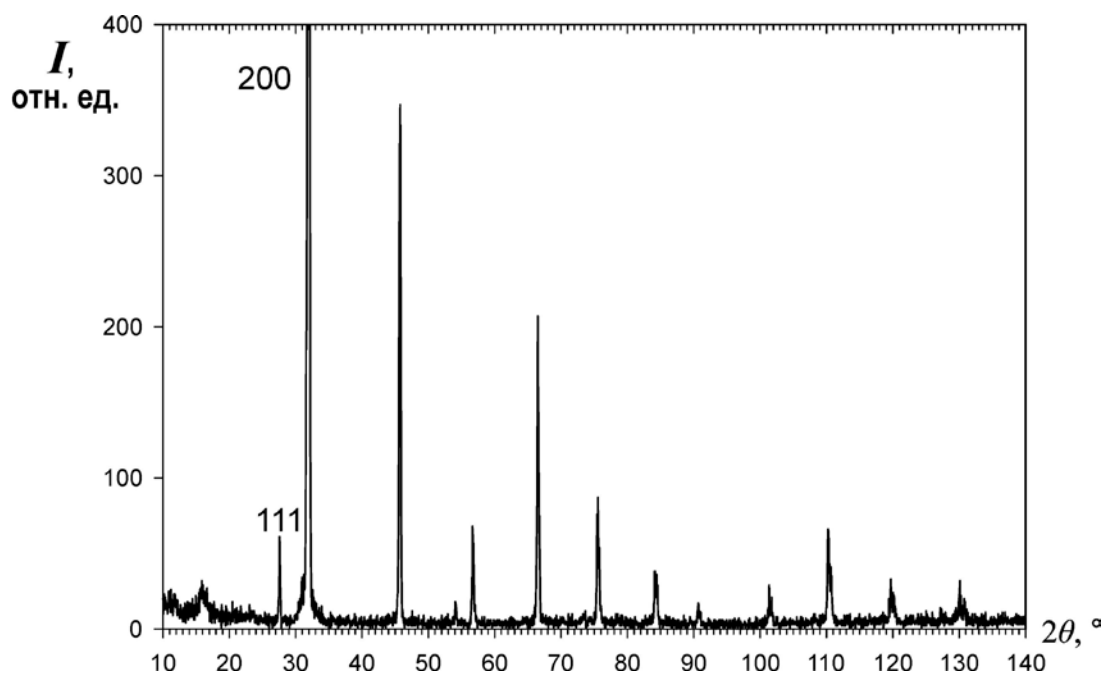


Рис. 24. Дифрактограмма кристалла NaCl (кубическая сингония)

2. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ (РФА)

Для каждого вещества при заданной длине волны набор интенсивностей отражений I_{hkl} и соответствующих им межплоскостных расстояний d_{hkl} оказывается характерным, что позволяет провести идентификацию фаз в образце (качественный анализ). В начале 40-х гг. прошлого века была сформирована первая картотека порошковых дифрактограмм, в которой была предусмотрена возможность поиска вещества по 3 самым интенсивным отражениям и соответствующим межплоскостным расстояниям*, по химической формуле или по номеру карточки. В настоящее время информация о порошковых дифрактограммах кристаллических веществ хранится в Международном центре дифракционных данных *ICDD* (International Centre for Diffraction Data) и Банке порошковых данных *PDF* (Powder Diffraction File), в которых содержатся порядка 50000 экспериментальных и более 500000 расчетных порошковых дифрактограмм для всех классов соединений. Банки данных также включают программы поиска и фазового анализа. На рисунке 25 приведены примеры *PDF*-карточки для корунда и вид его дифрактограммы.

Рассмотрим, каким образом происходит идентификация образца по данным РФА. Если брутто-формула вещества известна, то для определения состава, нужно сопоставить данные по интенсивности и межплоскостным расстояниям исследуемого образца с соответствующими данными для допустимых химических соединений из базы данных.

* Для этого обычно используют большие межплоскостные расстояния (2-8 Å).

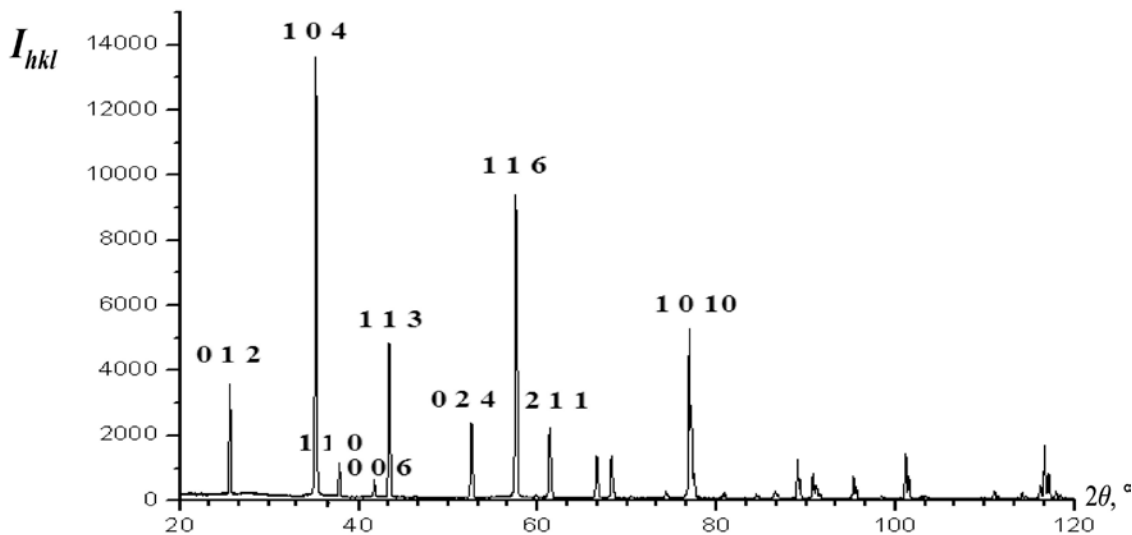
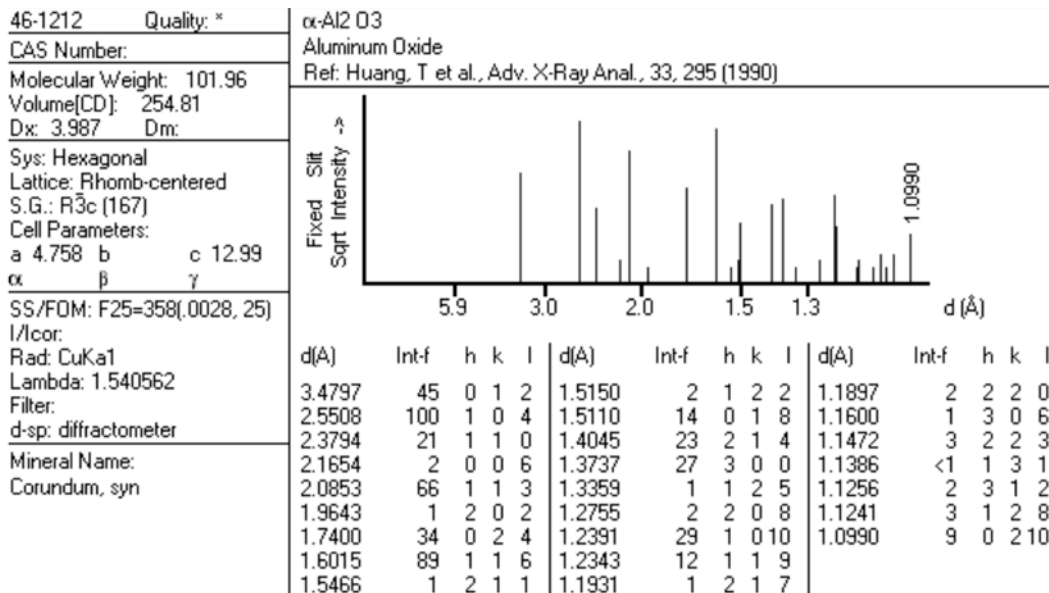


Рис.25. Пример карточки вещества (Al₂O₃ – корунд) из банка данных PDF и вид его дифрактограммы.

Сложнее провести идентификацию образца при неизвестном химическом составе, и часто эта задача однозначно не решается, поскольку похожие рентгенограммы могут быть у изоструктурных веществ.* В случае существования наборов d_{hkl} с близкими значениями, относящимся к разным веществам, идентифицировать вещество можно путем сопоставления относительных значений интенсивностей и/или точным определением параметров элементарной ячейки. При частичном изоморфном замещении

* Это замечание в большей степени относится к кристаллам высшей и средней категории симметрии

атомов в кристаллическом веществе интенсивность линий может и не измениться (в случае близких порядковых номеров замещаемых атомов), но параметры ячейки и межплоскостные расстояния обязательно изменятся.

Считается, что вещество в образце присутствует, если все яркие и большинство слабых линий данного соединения присутствуют на рентгенограмме. Если же часть ярких линий отсутствует, то совпадение остальных линий, вероятно, является случайным. При этом следует иметь в виду, что разные значения интенсивностей могут быть получены при разных условиях эксперимента (разные длины волн, толщина образца). В частности, интенсивность линий на небольших углах θ (малых межплоскостных расстояниях) при отражении от толстых образцов сильно поглощающих веществ будет меньше, чем в случае исследования тонких образцов. В целях идентификации фазы при хорошем совпадении величин d_{hkl} небольшой разницей в интенсивностях отражений обычно пренебрегают.

К сильному изменению интенсивностей отражений с определенными индексами hkl может привести наличие *текстуры* (преимущественной ориентации кристаллов в поликристаллическом образце). Например, при растирании в порошок кристаллов слоистых соединений образуются пластинчатые кристаллики, которые в образце будут располагаться преимущественно параллельно. В этих случаях интенсивность линий, полученных от плоскостей, параллельных поверхности пластинок, сильно увеличивается. Так, если плоскость спайности параллельна координатной плоскости XU , то повышенную интенсивность будут иметь отражения с индексами $00l$. Если кристаллики имеют форму иголок, то будет увеличиваться интенсивность линий от плоскостей, расположенных вдоль оси иголок. Например, если ось кристаллов параллельна кристаллографической оси Z , то влияние текстуры будет проявляться в отражениях с индексами $hk0$. Относительная интенсивность линий при исследовании текстурированного образца может меняться в десятки раз. А в случае кристаллов с сильно выраженной спайностью текстурирование может быть настолько сильным, что на рентгенограмме будут только отражения, отвечающие плоскостям, параллельным спайности (рис. 26). Для уточнения значения интенсивностей эксперимент стараются повторить, а для устранения эффекта текстуры к исследуемому образцу подмешивают вещество с зёрнами изотропной формы.

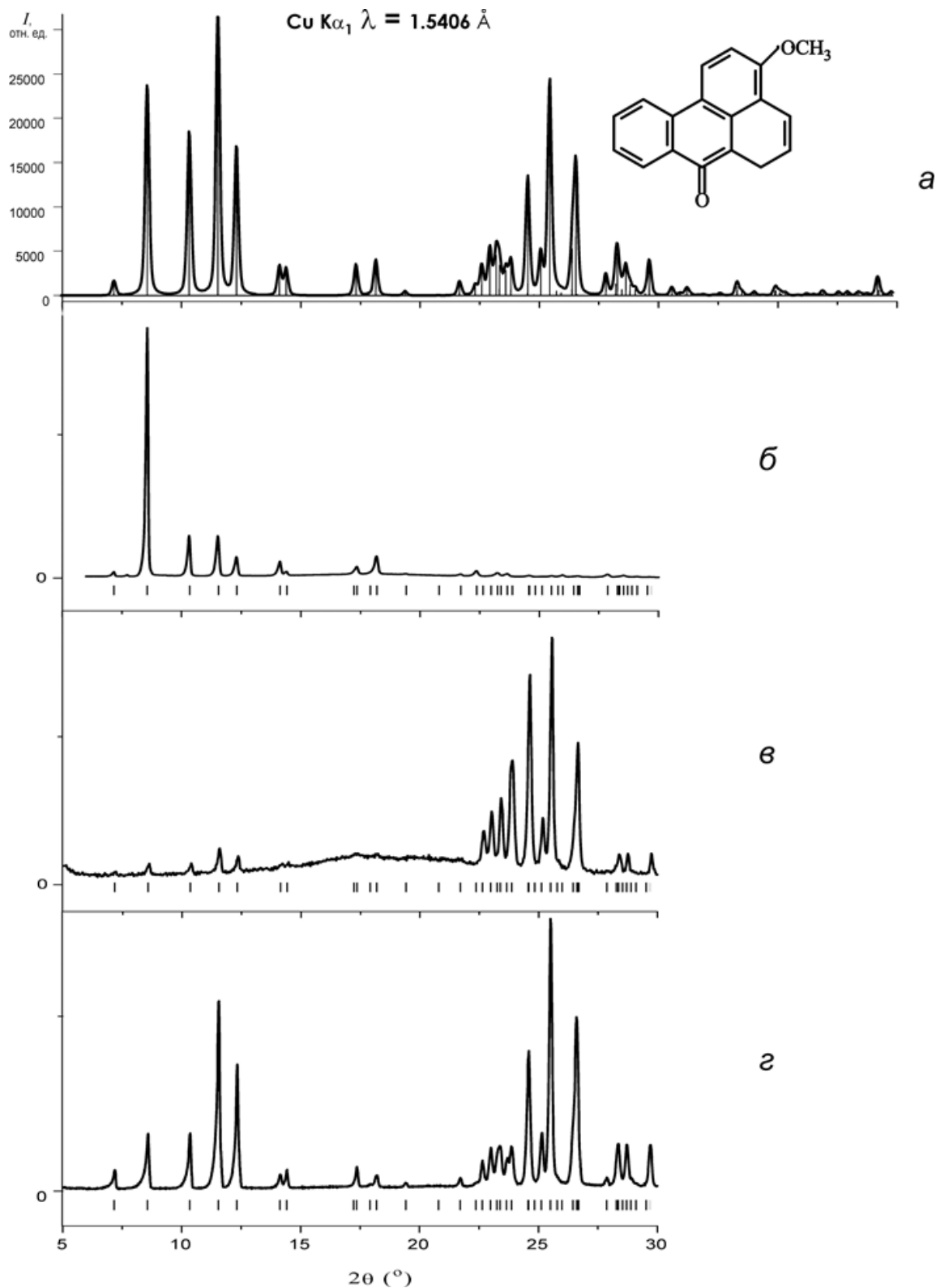


Рис. 26. Пример влияния текстуры на интенсивность отражений.
 Дифрактограммы пластинчатых кристаллов 3-метоксибензантрона:
 а) расчетная;
 б) полученная по методу Брегга-Брентано (образец на подложке) –
 наибольшая интенсивность у отражений с индексами $hk0$;
 в) полученная в камере Гинье (образец в капилляре) – проявляются
 отражения с индексами hkl , $l \neq 0$;
 г) полученная в камере Гинье после специальной обработки кристалла –
 эффект текстуры не удалось полностью устранить.

Для количественного фазового анализа очень важно правильно определить интенсивности отражений, поскольку интенсивность линий прямо пропорциональна массовой доле вещества в смеси. Допустим, нам необходимо количество компонента A в образце. В *методе внутреннего стандарта* необходимо наличие еще одного образца, который содержит известное количество определяемого компонента A' . Далее к обоим образцам примешивается известное количество компонента B , дифракционные линии которого не совпадают с линиями компонентов образца. Используя соотношения: $m_A/m_B = k I_A/I_B$ и $m_{A'}/m_{B'} = k I_{A'}/I_{B'}$, по известным m_A , m_B и $m_{B'}$ можно рассчитать $m_{A'}$. В качестве компонента B часто используют корунд, который дает четкие и интенсивные линии (см. рис. 24), а для упрощения расчетов в базе данных обычно приводят *корундовое число* – отношение интенсивности самого яркого для данной фазы отражения к интенсивности самого яркого отражения в дифракционном спектре корунда (отражение 104). Кроме того, параметры элементарной ячейки твердого раствора зависят от присутствия отдельных компонентов, и точное определение параметров также позволяет количественно определить состав твердого раствора.

3. Исследование размера зерен в кристаллическом порошке

Часто падение интенсивности линий на дифрактограммах сопровождается их уширением. В очень маленьком кристаллическом зерне оказывается недостаточно плоскостей с одинаковыми межплоскостными расстояниями, которые могли бы дать четкий дифракционный максимум, и при размере зерен в порошке менее 500 \AA наблюдается заметное уширение дифракционных линий. С другой стороны, этот эффект можно использовать для оценки размера зерен в образце.

Однако существуют и другие причины уширения дифракционных линий. В частности, уширение линий является следствием доменной структуры зерен в образце. (Каждое зерно состоит из *доменов* – блоков еще меньших размеров). Небольшая разориентация доменов приводит к тому, что отражение от данной системы атомных плоскостей происходит не строго при угле θ , а в интервале углов $\theta \pm \Delta\theta^*$. Кроме того, к уширению линий на рентгенограммах приводит образование твердых растворов переменного состава: замещения или внедрения, – поскольку это сопровождается небольшими отклонениями параметров элементарной ячейки от их идеальных значений.

* И поэтому узел сферы отражения представляет собой не точку, а некоторый объем.

Однако ширина и форма линий на дифрактограмме определяются не только структурными дефектами и разориентацией доменов, но и условиями эксперимента (неоднородностью излучения – в интервале длин волн $\Delta\lambda$, расщеплением K_α -линии, поглощением образца и т.д.). Вклад инструментального уширения можно оценить с помощью съемки эталонного образца. Эталон выбирают таким образом, чтобы в нем отсутствовали микронапряжения, а размеры доменов были не менее 10^5 м; при этом межплоскостные расстояния и коэффициенты поглощения рентгеновского излучения эталона должны быть близки к соответствующим значениям исследуемого образца.

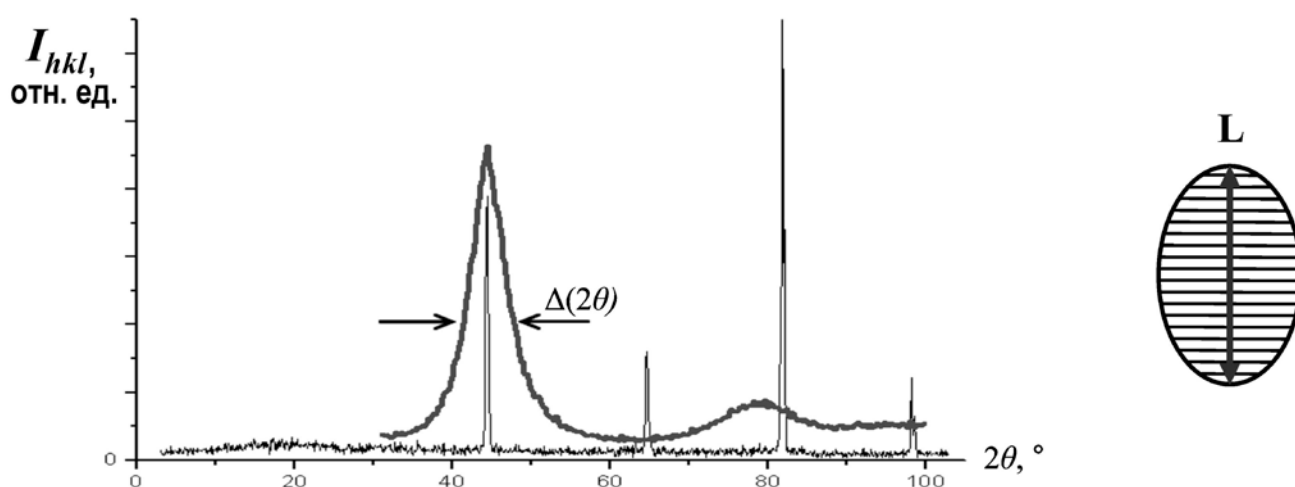


Рис. 27. Уширение линий на дифрактограмме электролитически осажденного хрома (жирная линия), по сравнению с металлическим хромом (тонкая линия).

После учета инструментального уширения линий, по их профилю определяют размер кристаллических зерен в образце. Мерой оценки ширины дифракционного отражения является его *интегральная ширина* – ширина прямоугольника, площадь и максимальная высота которого такие же, как и у анализируемого пика. Обычно это значение отвечает ширине пика на $\frac{1}{2}$ его высоты («полуширине» пика). Уширение пика измеряется в градусах или радианах, и его можно рассчитать по формуле Селякова–Шерера: $\Delta(2\theta) = 0.94\lambda / [L \cos\theta]$, где L – линейный размер зерна в направлении, перпендикулярном к отражающим плоскостям, λ – длина волны излучения, θ – угол дифракции в радианах (рис. 27). При использовании Cu-K_α -излучения и выражении угла дифракции в градусах формула будет иметь вид: $\Delta(2\theta) \approx 100 / L$.

4. Структурный анализ на основе данных порошковой дифрактометрии

Для извлечения информации о расположении атомов в элементарной ячейке необходимо проводить анализ интенсивностей, поскольку именно в интенсивностях отражений содержатся сведения, которые позволяют определить структуру ячейки. Для структурного анализа набор отражений из порошковых дифрактограмм оказывается очень скудным. Кроме того, эти данные трудно однозначно интерпретировать – в дифракционной картине пики от симметричных отражений сливаются и, кроме того, могут перекрываться и сливаться отражения от разных систем плоскостей с близкими межплоскостными расстояниями. Это накладывает ограничения на использование порошковой дифрактометрии в целях структурного анализа.

Тем не менее, в настоящее время разработаны методы определения атомной структуры из данных порошковых дифрактограмм. Разделение отражений стало возможным благодаря использованию СИ, с помощью которого получают экспериментальные данные с высоким угловым разрешением. В одном из методов дифрактограмму разделяют на отдельные пики и анализируют их интенсивности подобно монокристалльному РСА (см. ниже). Во втором методе для извлечения структурной информации анализируют не только интенсивность линий, но и их профиль – проводят полнопрофильный анализ с учетом всех пиков, не разделяя их (*метод Ритвельда*). Если в первом случае не требуется предварительных сведений о структуре кристалла, то в последнем, исходя из доступной информации об исследуемом веществе, необходимо создать начальную модель для уточнения. При исследовании соединений, для которых трудно или невозможно получать монокристалльные образцы, метод порошка остается единственным источником получения структурной информации.

Подводя итоги, перечислим

основные направления применения порошковой дифрактометрии:

- качественный и количественный фазовый анализ, исследование фазовых переходов и химических реакций (рентгенофазовый анализ);
- определение средних размеров кристаллов, зерен в образце или распределения их по размерам;
- изучение внутренних напряжений по профилю и сдвигу линий;
- изучение текстур – характера преимущественной ориентации;
- структурный анализ (ограниченно).

V. Рентгеноструктурный анализ (РСА)

1. Получение набора отражений в РСА

Если мы работаем с монокристаллом и используем монохроматическое излучение, то для получения дифракционной картины, нам необходимо менять ориентацию кристалла – при этом разные кристаллографические плоскости поочередно будут находиться в отражающем положении. Этот метод получения дифракционной картины лежит в основе *рентгеноструктурного анализа (РСА)*. Блок-схема дифрактометра для проведения РСА приведена на рис. 28. Вращение кристалла осуществляется с помощью гониометра (по углам ω , φ , χ).

Геометрия дифракционной картины (расположение пиков) одинакова для разных веществ с одинаковой пространственной группой и параметрами элементарной ячейки, но разная рассеивающая способность атомов приводит к разной интенсивности отдельных отражений. На рис. 29 приведены расчетные дифрактограммы кристаллов CaSe и PbS на излучении Cu- K_{α} . Оба вещества относятся к структурному типу NaCl и имеют близкие параметры элементарной ячейки (5.9160 Å и 5.9315 Å соответственно). Из рисунка видно, что положения пиков на дифрактограммах близки, но их интенсивности разные. Таким образом, именно интенсивности отражений содержат информацию об атомной структуре элементарной ячейки: координатах атомов и их сортах.

Метод РСА является прямым методом определения структуры новых веществ, поскольку в общем случае никаких предварительных знаний об исследуемом соединении не требуется.

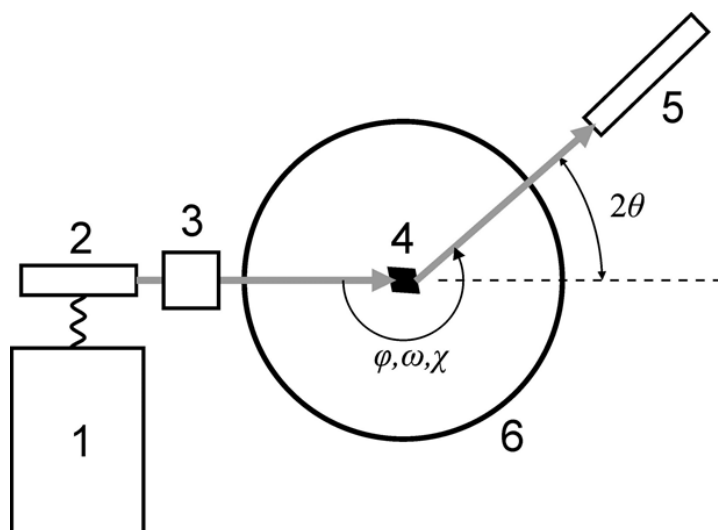


Рис. 28. Блок-схема рентгеновского монокристаллического дифрактометра:
1 – высоковольтный генератор,
2 – рентгеновская трубка,
3 – монохроматор,
4 – монокристалл, 5 – детектор,
6 – гониометр

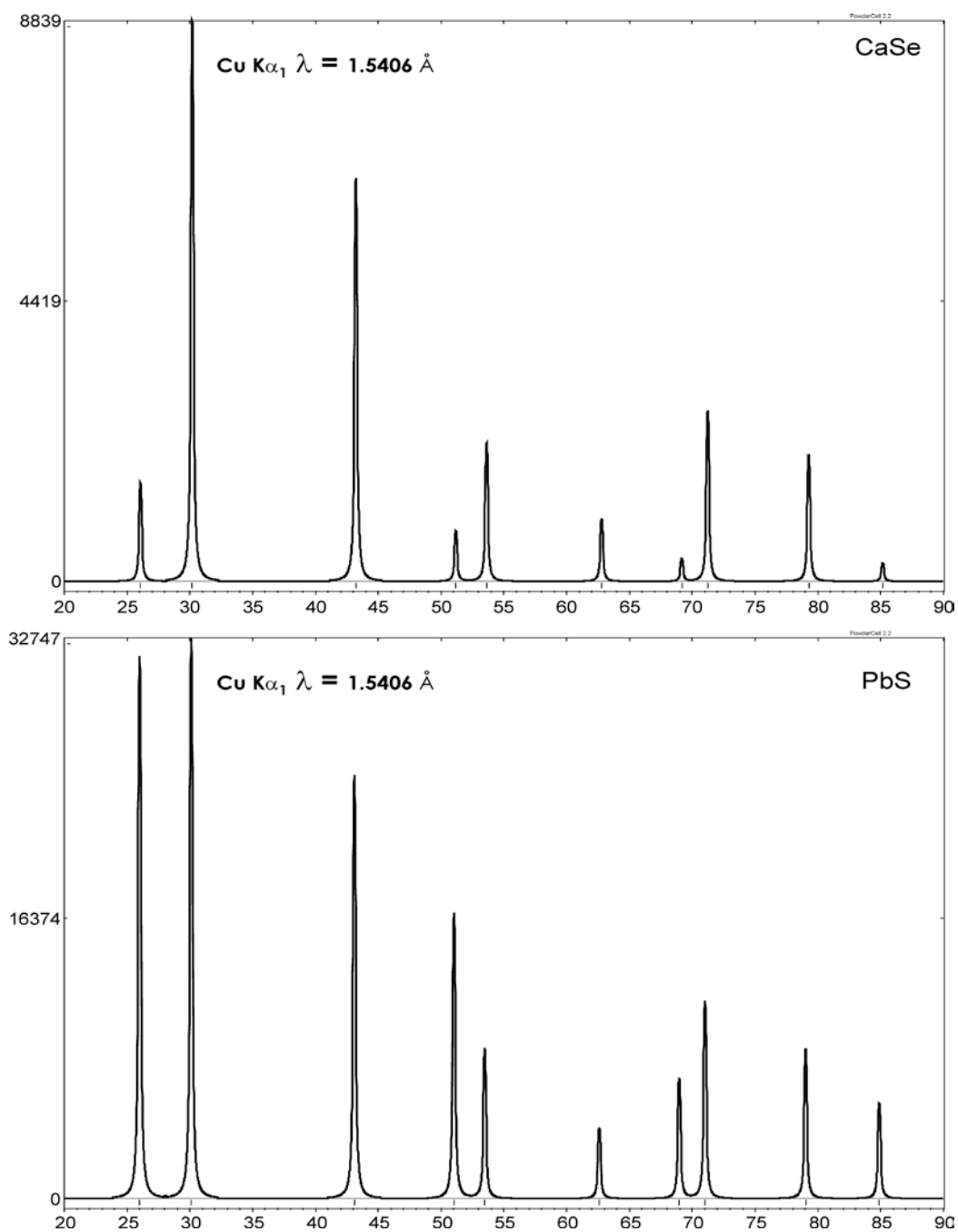


Рис. 29. Расчетные дифрактограммы кристаллов CaSe и PbS на излучении Cu-K α

Структурные данные соединений, исследованных методом РСА: пространственная группа, параметры элементарной ячейки, координаты атомов, условия эксперимента и др., – содержатся в соответствующих банках данных (Кембриджский банк структурных данных (*CSD*), Банк структурных данных для неорганических соединений (*ICSD*), Банк кристаллических структур белков (*PDB*)).

Далее мы рассмотрим, каким образом в методе РСА извлекается информация о структуре элементарной ячейки. Для этого сначала разберем закономерности рассеяния рентгеновских лучей отдельным атомом и всеми атомами элементарной ячейки.

2. Функция атомного рассеяния

С достаточной степенью точности рассеяние рентгеновских лучей на атоме рассматривают в приближении сферического атома, любой элементарный объем которого независимо рассеивает рентгеновские лучи. Тогда результирующая амплитуда волны излучения, рассеянного атомом, получается интегрированием волн, рассеянных разными точками объема атома, с учетом разности фаз. Эта функция называется *функцией атомного рассеяния (ФАР) (атомным фактором рассеяния, атомным форм-фактором)*.

ФАР показывает, во сколько раз амплитуда волны, рассеянной атомом в данном направлении, больше, чем амплитуда волны, рассеянной в том же направлении одним электроном. Следовательно, чем больше у атома электронов, тем интенсивнее будет его рассеяние. С увеличением угла рассеяния ФАР монотонно убывает. При малых углах θ существенный вклад в ФАР дают валентные электроны, а при больших углах θ основной вклад в рассеяние вносят электроны внутренних оболочек. График зависимости ФАР от величины $(\sin \theta)/\lambda$ представлен на рис. 30.

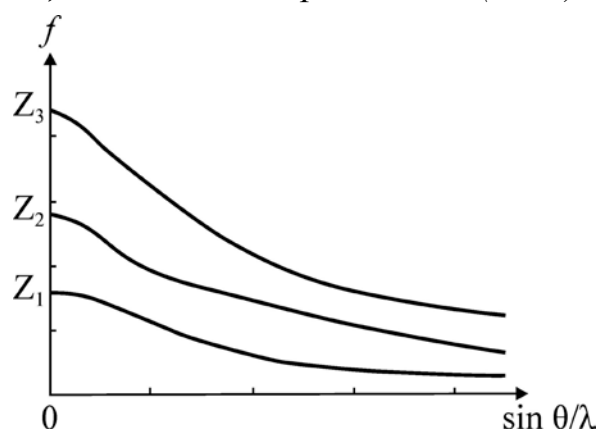


Рис. 30. Вид функции атомного рассеяния для атомов с разным зарядом ядра $Z_1 < Z_2 < Z_3$

Итак, рассеяние от атома определяется количеством электронов и строением электронных оболочек. При $\theta = 0$ (рассеяние по ходу первичного пучка) ФАР равна числу электронов в атоме Z . Например, ФАР для ионов K^+ ($Z = 18$) и Cl^- ($Z = 18$) при $\theta = 0$ будет иметь одинаковые значения. А для атома Na и иона Na^+ при $\theta = 0$ значения ФАР составляют 11 и 10, соответственно. Поскольку внутренние оболочки нейтрального атома и его иона имеют одинаковое строение, то их ФАР будут совпадать при больших θ и различаться при малых.

Вид ФАР зависит от длины волны падающего излучения. Описанный выше характер зависимости ФАР от $(\sin \theta)/\lambda$ относится к случаям, когда

рентгеновские лучи не поглощаются атомом. При определенных длинах волн происходит поглощение атомом излучения и его последующее испускание или с большей длиной волны (*флуоресцентное излучение*) или с той же, но с отставанием по фазе. В последнем случае излучение может интерферировать с упруго рассеянным излучением, но возникающую при этом разность фаз необходимо будет учитывать в последующем анализе. Изменение вида ФАР вблизи области поглощения атома называют *аномальным рассеянием*.

Табулированные значения ФАР для разных длин волн и углов рассеяния содержатся в кристаллографических интернациональных таблицах, также их можно рассчитать неэмпирическими методами с помощью большого числа доступных компьютерных программ.

3. Структурная амплитуда

Результирующая волна рассеянного рентгеновского излучения от элементарной ячейки кристалла складывается из волн, рассеянных отдельными атомами ячейки. Внутри элементарной ячейки могут быть химически различные атомы и, кроме того, они будут занимать позиции с разными координатами. Вследствие этого, волны, рассеянные разными атомами, будут различаться по фазе. Таким образом, в расчетах суммарной амплитуды рентгеновского луча, рассеянного элементарной ячейкой в дифракционном направлении, необходимо учитывать разные рассеивающие способности атомов и различие в их начальных фазах.

Амплитуда рассеянной атомом волны равна значению ФАР при заданных значениях $\sin\theta/\lambda$, где θ – угол дифракции для плоскости (hkl), на которой данный атом находится. Начальные фазы волн, рассеянных атомами, зависят от положения атома внутри элементарной ячейки и направления, вдоль которого складываются волны. Разность фаз измеряется в радианах. Если атомы рассеивают в фазе, то разность фаз будет 0 или 2π . Если две волны с разностью фаз 2π складываются, то результирующая волна будет иметь вдвое увеличенную амплитуду по сравнению с исходной (рис. 31, *а*). Если волны отражаются в противофазе, то разность фаз будет π , и результирующая волна имеет нулевую амплитуду (рис 31, *б*). Промежуточные значения в разности фаз дают промежуточные значения амплитуд (рис. 31, *в*)

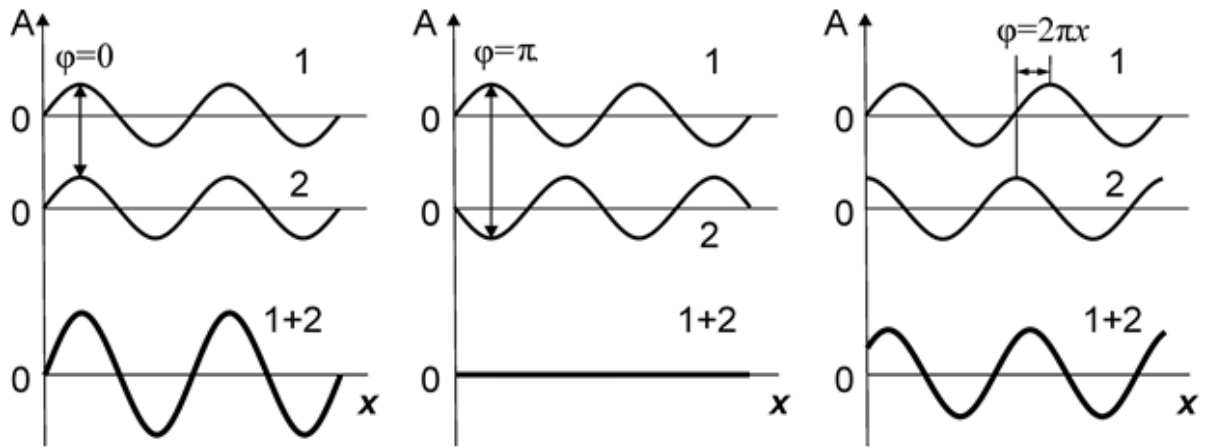


Рис. 31. Суммирование волн, рассеянных атомами 1 и 2, занимающих разные позиции в элементарной ячейке

Рассмотрим рисунок 32. Допустим, в элементарной ячейке содержатся 2 атома одного сорта с дробными координатами $0, 0, 0$ и $1/2, y, z$ (в долях параметров a, b, c элементарной ячейки) (рис. 32, а). При угле θ_1 выполняется условие дифракции для плоскости (100). Однако отражение 100 будет отсутствовать, т.к. фаза волны, рассеянная атомом **1** в вершине ячейки, равна 0, а фаза волны, рассеянная атомом **2** находящимся на высоте $1/2$ по оси X , равна π , что дает нулевую амплитуду результирующей волны. Если при угле θ_2 будет выполняться условие дифракции для плоскости (200), то это приведет к появлению результирующей волны с удвоенной амплитудой, поскольку атомы будут рассеивать в фазе.

В случае когда атом **2** имеет произвольные координаты x, y, z , его вклад в отражение $h00$ суммируется с разностью фаз $2\pi hx$ (рис. 32, б). В общем случае, для отражения от любой плоскости (hkl) разность фаз между волнами, рассеянными атомом в произвольном положении в ячейке (**2**) и атомом в начале координат (**1**), составит $2\pi(hx+ky+lz)$ (рис. 32, в).

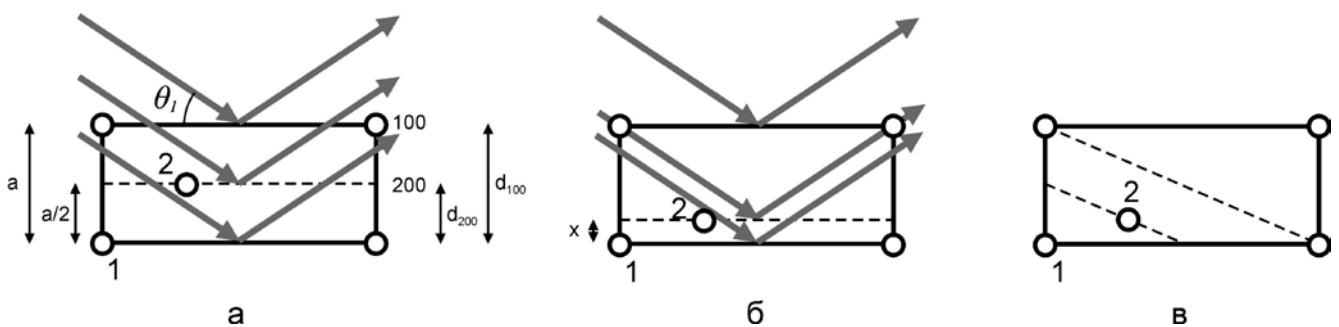


Рис. 32. Иллюстрация вкладов в рассеяние от атомов, занимающих разные позиции в элементарной ячейке.

Следовательно, вклад от каждого атома в результирующую амплитуду волны, рассеянной элементарной ячейкой, будет зависеть от положения атома внутри ячейки и его рассеивающей способности. Тогда для каждой плоскости (hkl) в отражающем положении уравнение амплитуды волны, рассеянной элементарной ячейкой, выглядит следующим образом:

$$F_{hkl} = \sum f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Эта формула характеризует рассеяние в приближении точечных атомов, распределенных по дискретным позициям с координатами x , y , z . Суммирование ведется по всем атомам элементарной ячейки; h , k , l – дифракционные индексы плоскости (или индексы узла решетки дифракционного изображения); x , y , z – фракционные координаты атома в элементарной ячейке кристалла; f_j – атомный фактор рассеяния (ФАР) j -го атома при данном угле дифракции, соответствующем отражению hkl . Величина F_{hkl} называется *структурной амплитудой* и характеризует рассеяние от элементарной ячейки в направлении, задаваемом отражающей плоскостью hkl . При рассеянии в направлении первичного пучка ФАР равна количеству электронов в атоме, а структурная амплитуда F_{hkl} будет равна суммарному числу электронов в элементарной ячейке.

Поскольку у любой волны есть амплитуда и фаза, структурную амплитуду также можно записать в комплексном виде $F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}}$, где $|F_{hkl}|$ – модуль структурной амплитуды, а ϕ_{hkl} – фаза дифракционного луча hkl . Для перехода от амплитуды волны рентгеновского излучения к ее интенсивности, амплитуду надо умножить на комплексно-сопряженную величину, в результате чего получим $|F_{hkl}|^2$ – *структурный фактор*, пропорциональный наблюдаемой интенсивности I_{hkl} . Структурный фактор выражает интенсивность рассеяния в электронных единицах и показывает, во сколько раз интенсивность рассеяния от элементарной ячейки в направлении, задаваемым отражающей плоскостью (hkl) , больше, чем рассеяние от одного электрона в том же направлении.

Если от приближения точечных атомов, распределенных по дискретным позициям, перейти к непрерывному распределению электронной плотности $\rho(x, y, z)$ в элементарной ячейке кристалла, то формулу для структурной амплитуды можно записать в интегральной форме:

$$F_{hkl} = \int_{V_0} \rho(x, y, z) e^{i2\pi(hx + ky + lz)} dV,$$

где интегрирование ведется по объему элементарной ячейки.

Электронная плотность $\rho(x, y, z)$ является периодической функцией, и к ней можно применить обратное Фурье-преобразование и выразить электронную плотность в любой точке элементарной ячейки через экспериментальные структурные амплитуды*, далее по положению максимумов в трехмерном распределении электронной плотности определить координаты атомов:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

С учетом того, что F_{hkl} является комплексной величиной, в выражение для электронной плотности должны входить фазы дифракционного луча φ_{hkl} :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

Поскольку в эксперименте мы измеряем интенсивности отражений $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$, то из него мы можем определить только модули структурных амплитуд, а разность фаз между дифракционным и падающим лучами остается неизвестной. Без знания φ_{hkl} мы не можем рассчитать электронную плотность. Таким образом, задача определения положения атомов в элементарной ячейке зависит от того, насколько успешно будут определены фазы дифракционных лучей. В этом состоит *проблема фаз в рентгеноструктурном анализе*.

Следует отметить, что в случае centrosymmetric кристаллов фазовая проблема сводится к проблеме знаков структурных амплитуд. В таких структурах у каждого атома с координатами x, y, z есть пара с координатами $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$, и выражение для структурной амплитуды упрощается:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N/2} [f_j e^{i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} + f_j e^{-i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)}] = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos[2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)] ,$$

Т.е., структурная амплитуда всех отражений стала не комплексной, а вещественной величиной (положительной или отрицательной). Поскольку $e^{i0} = +1$, $e^{i\pi} = -1$, то начальные фазы дифрагированных лучей могут иметь одно из двух значений: 0 или π . Соответственно упрощается формула для электронной плотности:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l S_{hkl} |F_{hkl}| e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} ,$$

где S_{hkl} – знак структурной амплитуды.

* Точность представления будет зависеть от полноты набора F_{hkl} , длины ряда и веса его членов. В связи с тем, что ФАР убывают по мере увеличения $\sin\theta/\lambda$ и величина F_{hkl} с увеличением индексов hkl (что соответствует увеличению углов θ) также убывает, ряд Фурье обычно обрывают при определенных значениях h, k, l .

Однако из экспериментальных данных знак структурной амплитуды напрямую также не определяется.

Для решения фазовой проблемы были разработаны методы, позволяющие или находить приближенные значения фаз, или устанавливать атомную структуру без них. С появлением СИ в определенных случаях стало возможным определять фазы по экспериментальным измерениям интенсивностей отражений I_{hkl} на разных длинах волн λ . Ниже рассмотрены методы решения фазовой проблемы в порядке их появления в практике РСА.

4. Методы решения проблемы фаз в РСА

4.1 Метод проб и ошибок

Структурная амплитуда F_{hkl} несет информацию о вкладе от каждого атома элементарной ячейки в отражение hkl (включая фазы), поэтому при известной структуре ячейки для любого отражения в приближении точечных атомов можно рассчитать структурную амплитуду F_{hkl} и таким образом предсказать дифракционную картину. Из экспериментально измеренных интенсивностей отражений I_{hkl} мы можем определить модули структурных амплитуд. Метод проб и ошибок основан на сопоставлении экспериментально полученных $|F_{hkl}|_{\text{эксп}}$ и вычисленных для пробной модели $|F_{hkl}|_{\text{выч}}$.

Для создания пробной модели требуется проанализировать известные кристаллографические (пространственная группа, плотность, число формульных единиц и т.д.) и физико-химические характеристики вещества, и предложить разумное расположение атомов внутри элементарной ячейки. Пробная модель будет приниматься или отвергаться в зависимости от величины фактора расходимости R :

$$R = \frac{\sum | |F_{hkl}|_{\text{эксп}} - |F_{hkl}|_{\text{выч}} |}{\sum |F_{hkl}|_{\text{эксп}}}$$

В определенной степени R -фактор показывает, насколько хорошо предлагаемая модель кристаллической структуры согласуется с набором дифракционных данных. Считается, что R -фактор должен быть <0.10 ; а при $R \leq 0.05$ структуру считают надежно установленной.*

* Следует помнить, что на величину R -фактора влияет качество эксперимента – чем меньше будет количество экспериментальных отражений, тем меньше будет и R -фактор, хотя достоверность точного определения структуры в этом случае будет сомнительной.

Метод проб и ошибок был первым методом определения кристаллической структуры по данным РСА, и с его помощью определяли структуры веществ с небольшим количеством атомов в элементарной ячейке. В настоящее время для определения структуры кристаллических веществ данный подход практически не используется, поскольку существуют более эффективные методы определения позиций атомов в элементарной ячейке. Однако для некристаллических объектов метод проб и ошибок и в настоящее время является практически единственным способом интерпретации дифракционной картины.

4.2 Метод тяжелого атома (метод Паттерсона)

В 1935г американский физик Артур Паттерсон предложил метод определения координат атомов, не требующий знания фаз. Для анализа дифракционных данных в методе Паттерсона используется функция свертки:

$$P(\mathbf{u}) = \int_V \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}+\mathbf{u})dV, \text{ или } P(u, v, w) = \int_V \rho(x, y, z)\rho(x+u, y+v, z+w)dV$$

Интегрирование проводится по всему объему элементарной ячейки.

Под интегралом находится произведение электронной плотности в 2-х точках элементарной ячейки, разделенных межатомным вектором \mathbf{u} ; u, v, w – координаты межатомного вектора \mathbf{u} ; \mathbf{r} – вектор, описывающий положение атома, x, y, z – фракционные координаты атома в элементарной ячейке. Функция Паттерсона не равна нулю только в том случае, когда концы вектора \mathbf{u} соединяют 2 атома структуры, поэтому ее еще называют *межатомной функцией* или *функцией межатомных расстояний*.

Используя формулу представления электронной плотности в виде ряда Фурье (см. стр. 44), получаем следующее выражение для функции Паттерсона, в котором коэффициентами являются квадраты структурных амплитуд, определяемые из эксперимента:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum |F_{hkl}|^2 e^{-i2\pi(hu+kv+lw)},$$

С учетом centrosимметричности дифракционной картины (за исключением случаев аномального рассеяния $|F_{hkl}|^2 = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2$), функцию Паттерсона можно переписать следующим образом:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu+kv+lw),$$

Таким образом, функция $P(u, v, w)$ определяется квадратами модулей структурных амплитуд и не зависит от их фаз, и может быть определена из дифракционного эксперимента.

Для построения функции Паттерсона для структуры, состоящей из N атомов, сначала фиксируют начало координат. Далее в начало координат поочередно помещают все атомы элементарной ячейки и откладывают вектора от начала координат до всех атомов структуры. Таким образом получают N^2 векторов, положения которых будут описываться функцией Паттерсона (рис. 33). Более высокие максимумы межатомной функции отвечают векторам, связывающим более тяжелые атомы. Кроме того, высота пика пропорциональна кратности позиции атомов. Если один из атомов в независимой части ячейки заметно больше по массе по сравнению с другими, то вектор, связывающий два таких атома, будет отвечать самому высокому максимуму на карте функции Паттерсона. По положению этого пика можно определить координаты самого тяжелого атома в элементарной ячейке. Далее, используя экспериментальные модули структурных амплитуд и фазы, установленные благодаря известной позиции тяжелого атома, можно рассчитать карту электронной плотности в первом приближении.

Метод Паттерсона удобен для расшифровки структур, в которых есть один или несколько тяжелых атомов, а остальные легкие. Для структур, где все элементы имеют близкие атомные номера или где много тяжелых атомов, метод Паттерсона не подходит: из-за того, что максимумы функции Паттерсона будут иметь примерно одинаковую величину и их количество будет велико (N^2 для N атомов), пики будут сливаться между собой вплоть до того, что их невозможно будет разделить.

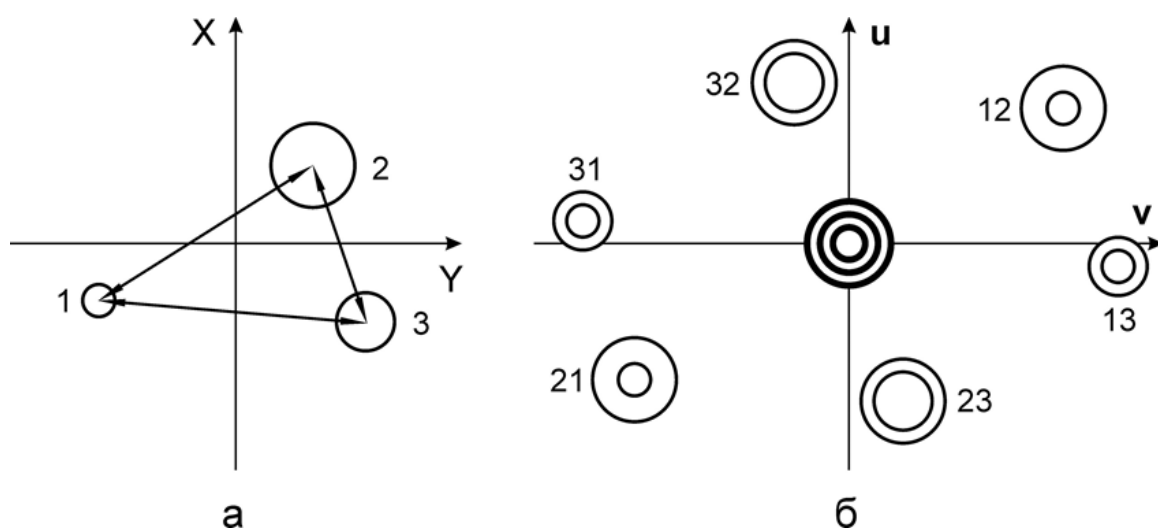


Рис. 33. Графическое представление функции Паттерсона для структуры из 3-х атомов: а) расположение атомов; б) карта функции Паттерсона.

4.3 Прямые методы

Число экспериментально измеряемых интенсивностей отражений, из которых определяются значения структурных амплитуд, в несколько раз превышает количество определяемых в РСА параметров атомов. Все структурные амплитуды являются функциями от координат атомов в элементарной ячейке, следовательно, их значения не являются случайными, а подчиняются определенным закономерностям. В 1948 г. Харкер и Каспер предложили для определения фаз структурных амплитуд использовать методы статистики. Статистические методы были нацелены на поиск закономерностей между фазами некоторых отражений (обычно самых интенсивных). Накладывая условие, что электронная плотность в кристалле не может быть отрицательной, получают различные наборы структурных амплитуд для части сильных отражений. В дальнейшем построении карт электронной плотности $\rho(x, y, z)$ отбирают набор значений фаз, согласующийся с предполагаемым содержимым элементарной ячейки.

Прямые методы определения фаз структурных амплитуд оказываются эффективными для определения структуры кристаллов, состоящих из одинаковых или близких по атомному номеру атомов, координаты которых имеют случайные значения (не выражены в целых долях параметров элементарной ячейки). Этим требованиям отвечает большинство молекулярных кристаллов органических соединений. При этом значения фаз определяются непосредственно из модулей структурных факторов без каких-либо знаний о геометрии структуры. Прямые методы совсем не применимы в случаях, когда атомы распределены равномерно в ячейке и их координаты могут быть выражены в рациональных долях параметров ячейки.

Один из самых успешных методов был предложен Захариасеном, Кокреном и Сейром и был основан на статистике тройных произведений структурных амплитуд $F_{hkl} \cdot F_{h'k'l'} \cdot F_{h''k''l''}$, где $h'' = h + h'$, $k'' = k + k'$, $l'' = l + l'$.

Для обработки экспериментальных данных сначала переходят к единичным структурным амплитудам U_{hkl} , величина которых не зависит от индексов hkl , в отличие от структурных амплитуд, величина которых уменьшается с возрастанием индексов hkl (с увеличением угла θ).

$$U_{hkl} = F_{hkl} / \sum_{i=1}^N f_i = \sum_{j=1}^N n_j \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)),$$
 где N – число атомов в элементарной ячейке,

а $n_j = f_j / \sum_{i=1}^N f_i \approx Z_j / \sum_{i=1}^N Z_i$ – является долевым коэффициентом j -го атома в формуле

для U_{hkl} , Z – атомный номер.

Рассмотрим случай centrosимметричных кристаллов. Выше упоминалось, что для них проблема фаз сводится к проблеме знаков структурных амплитуд. В этом случае величина $U_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ будет зависеть от $3N/2$ координатных параметров атомов x_j, y_j, z_j . Допустим, что атомы равномерно распределены в элементарной ячейке, тогда x_j, y_j, z_j с равной вероятностью принимают значения от 0 до 1 (поскольку они являются дробными координатами, выраженными в долях длин ребер элементарной ячейки), тогда распределение знаков U_{hkl} близко к гауссову. Поскольку среднее значение $\langle \cos \theta \rangle = 0$, то среднее значение U_{hkl} также должно быть равно 0. Следовательно, распределение значений U_{hkl} симметрично относительно положительных и отрицательных значений U_{hkl} .

Рассмотрим теперь тройные произведения $X_{hkl, h'k'l'} = U_{hkl} \cdot U_{h'k'l'} \cdot U_{h''k''l''}$. Можно показать, что функция вероятности распределения знаков Q_X также будет близка к гауссову распределению, но среднее значение всегда будет положительным. Следовательно, функция Q_X будет сдвинута в область положительных значений и при заданном значении $|X_{hkl, h'k'l'}|$ вероятность положительного значения W_+ больше, чем отрицательного. С увеличением значения $|X_{hkl, h'k'l'}|$ эта вероятность увеличивается:

$$W_+ = Q_{+|X_{hkl, h'k'l'}|} / (Q_{+|X_{hkl, h'k'l'}|} + Q_{-|X_{hkl, h'k'l'}|})$$

Представим U_{hkl} в виде $U_{hkl} = S_{hkl} |U_{hkl}|$, где S_{hkl} – знак структурной амплитуды отражения hkl . Тогда с увеличением значения $|X_{hkl, h'k'l'}|$ становится более вероятным соотношение $S_{hkl} \cdot S_{h'k'l'} \cdot S_{h''k''l''} = +1$ или $S_{hkl} = S_{h'k'l'} \cdot S_{h''k''l''}$. Полученное соотношение – статистическое равенство Захариасена – является справедливым при достаточно больших значениях модулей структурных амплитуд. Таким образом, задача сводится к выбору знаков для группы наиболее сильных опорных отражений. Один из способов решения этой задачи – метод перебора.

4.4 Экспериментальное определение фаз отражений

В последние годы начал интенсивно развиваться метод прямого определения фаз отражений на основе эффекта аномального рассеяния атомов. Это стало возможным благодаря использованию СИ и возможности его настройки на определенные длины волн. Эксперимент проводят на 2-х длинах волн, одна из которых отвечает краю полосы поглощения определенного сорта атомов в исследуемой структуре. Анализируя картину аномального рассеяния отдельных атомов в кристалле можно определить их положение в элементарной ячейке, а при исследовании структуры белковых молекул с тяжелым атомом – непосредственно из эксперимента определить фазы отражений.

5. Процедура последовательных приближений электронной плотности

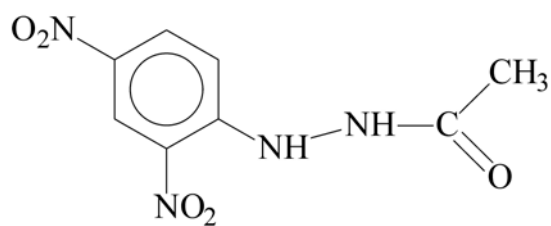
Таким образом, существующие методы решения фазовой проблемы позволяют получить координаты некоторых атомов или начальные фазы некоторых отражений.

Допустим, нам удалось определить координаты некоторых атомов. Как правило, это атомы с наибольшим атомным номером, поскольку они имеют наибольшие значения f_j и, соответственно, вносят наибольший вклад в значения структурных амплитуд. По этим атомам мы можем рассчитать значения структурных амплитуд в первом приближении:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} \approx \sum_{j=1}^m f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}.$$

Модули структурных амплитуд нам известны из эксперимента, а приближенные значения фаз мы можем определить из вышеуказанной формулы. Это позволяет нам построить распределение электронной плотности в первом приближении. Поскольку в расчете $\rho(x, y, z)$ мы использовали приблизительные значения фаз, то и карта электронной плотности будет приблизительной – в ней обязательно проявятся максимумы, отвечающие t атомам, взятым за основу расчета F_{hkl} , но при этом должны появиться и другие максимумы, отвечающие оставшимся атомам. Координаты появившихся максимумов включаются в расчет структурных амплитуд согласно приведенной выше формуле, что позволяет более точно определить значения начальных фаз и построить уточненное распределение электронной плотности. Вышеописанная процедура повторяется до тех пор, пока в распределении $\rho(x, y, z)$ не будут выявлены все атомы.

Если нам удалось определить начальные фазы для части отражений, то аналогичным образом, используя $|F_{hkl}|_{\text{эксп}}$ и приблизительные значения начальных фаз, мы можем рассчитать распределение $\rho(x, y, z)$ и определить координаты части атомов. Далее процесс последовательных приближений электронной плотности проходит, как описано выше. Контролем правильности интерпретации электронной плотности служит характер распределения $\rho(x, y, z)$ – в нем выявляется разумное размещение атомов, исчезают ложные максимумы. На каждом шаге последовательных приближений электронной плотности рассчитывается значение R -фактора, которое уменьшается по мере выявления атомов.



a

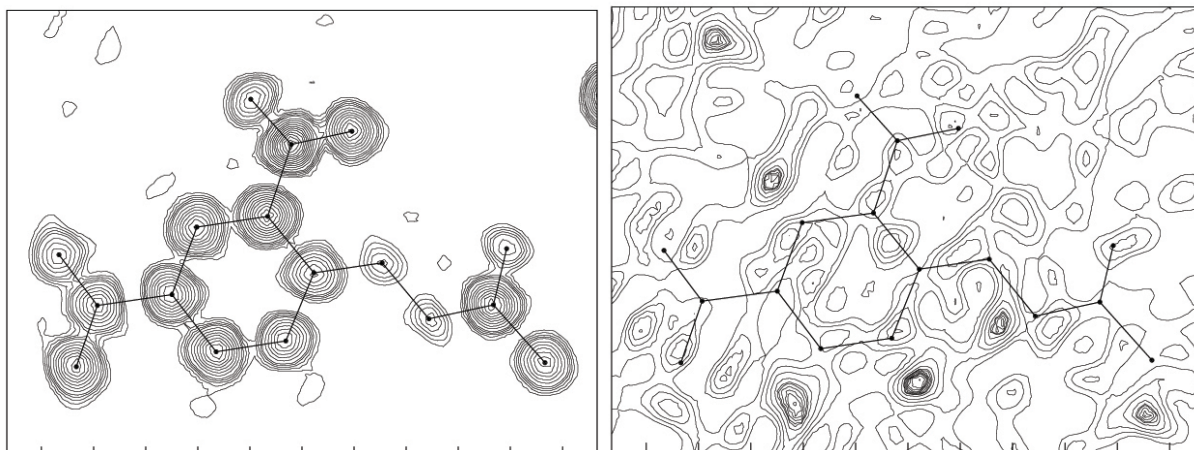


Рис. 34. Определение позиций атомов в кристалле 2,4-(динитрофенил)-ацетогидразина:
 а) структурная формула молекулы 2,4-(динитрофенил)-ацетогидразина;
 б) карта электронной плотности, полученная прямыми методами – максимумы отвечают всем неводородным атомам молекулы.
 в) разностная карта электронной плотности. F_{hkl} _{выч} определена по всем неводородным атомам. Максимумы электронной плотности отвечают атомам водорода. Схематично показаны связи между неводородными атомами в молекуле.

б

в

При использовании прямых методов в первоначально построенной карте электронной плотности могут сразу проявиться все максимумы, отвечающие неводородным атомам структуры. Например, на рис. 34,*а* изображена структурная формула молекулы 2,4-(динитрофенил)-ацетогидразина, а на рис. 34,*б* представлена карта электронной плотности, полученная прямыми методами, при расшифровке кристаллической структуры этого вещества. Присутствующие максимумы электронной плотности отвечают всем неводородным атомам в структуре.

Для выявления деталей распределения электронной плотности можно использовать разностный синтез Фурье. Для этого рассчитывают разностную электронную плотность $\rho_{\text{разн}}(x, y, z)$:

$$\rho_{\text{разн}}(x, y, z) = \frac{1}{V_0} \sum_h \sum_k \sum_l (F_{hkl_{\text{эксп}}} - F_{hkl_{\text{выч}}}) e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

$\rho_{\text{разн}}$ может иметь разный смысл в зависимости от того, какие $F_{hkl_{\text{выч}}}$ вычитаются. Так, если $F_{hkl_{\text{выч}}}$ определены только для части атомов, то в разностном Фурье-синтезе появятся максимумы, отвечающие невыявленным атомам. Чаще всего разностный синтез Фурье используется для определения легких водородных атомов в органических и других соединениях. На рис. 34,в приведена разностная карта электронной плотности 2,4-(динитрофенил)-ацетогидразина, где $F_{hkl_{\text{выч}}}$ определена по всем неводородным атомам. Проявившиеся максимумы электронной плотности отвечают атомам водорода. Кроме того, появляются дополнительные детали распределения электронной плотности: на линиях связи между выявленными неводородными атомами и вблизи атомов кислорода нитрогрупп также наблюдается ненулевая электронная плотность.

Подобный расчет $\rho_{\text{разн}}(x, y, z)$ применяется в прецизионных рентгеновских исследованиях, где $F_{hkl_{\text{выч}}}$ определяется по всем атомам в приближении сферически-симметричных не взаимодействующих атомов. Полученное распределение называется *деформационной электронной плотностью*, максимумы которой отвечают положению связей, неподеленных электронных пар и т.д.

После того, как выявлены все атомы и R -фактор принимает значение 20–25%, начинается процедура уточнения координат атомов, которая обычно проводится методом наименьших квадратов. На этой стадии вводятся параметры тепловых колебаний, учитывающие тепловые колебания атомов и их «размазанность» в пространстве.

6. Температурный фактор и окончательное уточнение структуры

Атомы в кристалле находятся в состоянии теплового движения, которое снижает их рассеивающую способность. Поправки на тепловое движение атомов вводятся для приведения в соответствие расчетного и фактического атомных факторов рассеяния f_j . Кроме «размазанности» положения атома вследствие теплового движения, тепловые поправки включают в себя систематические погрешности измерения и обработки экспериментальных данных. Физический смысл тепловых поправок восстанавливается при повышении точности эксперимента. Выражение для структурной амплитуды с учетом поправок принимает следующий вид:

$$F_{hkl} = \sum f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \tau_j$$

В гармоническом приближении тепловой (или температурный) фактор τ_j ($0 < \tau_j < 1$) учитывает среднеквадратичные отклонения каждого атома от своего положения равновесия. Изотропные колебания атома (одинаковые во всех направлениях) иллюстрируют с помощью тепловых сфер, а анизотропные (величина смещения зависит от направления) – с помощью тепловых эллипсоидов (рис. 35). Размеры сфер и эллипсоидов характеризуют вероятность нахождения атома внутри них или на поверхности в любой момент времени. В стандартных исследованиях размеры тепловых эллипсоидов и сфер нормируются на 50% вероятность. При заданной нормировке размеры эллипсоидов будут зависеть от температуры (рис. 36): с увеличением температуры амплитуда тепловых колебаний увеличивается. Более тяжелые атомы, как правило, смещаются с меньшей амплитудой. Кроме того, при увеличении химического связывания атома интенсивность его колебаний также уменьшается.

В изотропном приближении тепловые колебания описываются гауссовым распределением: $\tau_j = \exp[-B_j (\sin\theta/\lambda)^2]$, где $B_j = 8 \pi^2 \langle u_j^2 \rangle$ – «сферический» фактор Дебая–Веллера, а $\langle u_j^2 \rangle$ отвечает среднеквадратичному смещению j -атома в любом направлении.

В анизотропном приближении эллипсоид тепловых колебаний атома характеризуется 6 величинами: тремя главными полуосями и тремя углами, – задающими его положение относительно кристаллографических осей координат:

$$\tau_j = \exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)$$

Коэффициенты β_{11} , β_{22} , β_{33} , β_{12} , β_{13} , β_{23} являются членами симметричной матрицы анизотропного температурного фактора (тензора 2 ранга), и их значения уточняются методом наименьших квадратов. В большинстве случаев тепловые колебания атомов ангармоничны – это означает, что ядро и электронное облако атома колеблются с разными амплитудами. В прецизионном РСА исследования проводят в ангармоническом приближении и колебания описывают тензорами более высокого ранга.

Таким образом, в гармоническом изотропном приближении для каждого атома надо уточнить значения трех координатных параметров (x , y , z) и одного теплового параметра B_j , а в анизотропном приближении – 3 координатных (x , y , z) и 6 тепловых параметров β_{ij} . В стандартном рентгеноструктурном исследовании, как правило, позиции неводородных атомов уточняют в анизотропном приближении, а водородных – в изотропном.

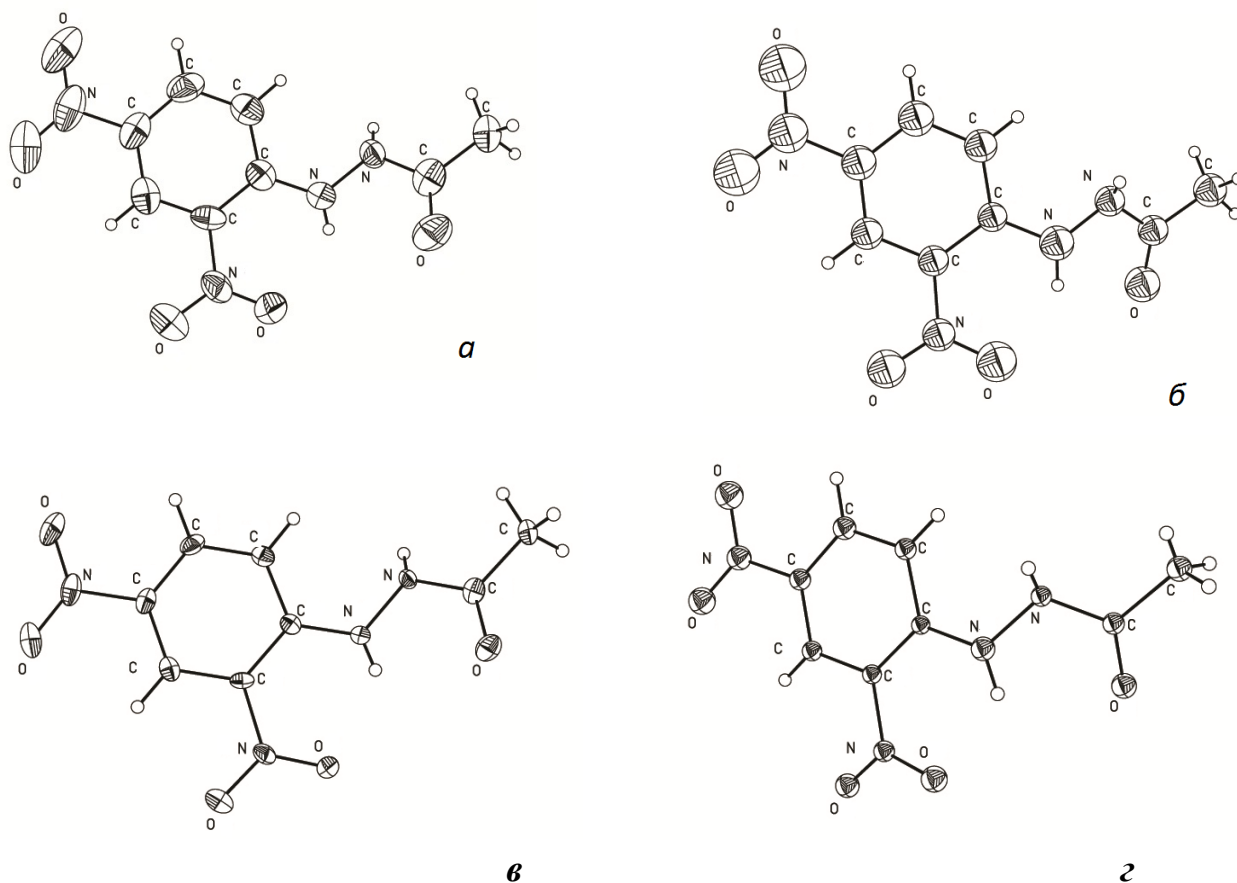


Рис. 35. Представление гармонических тепловых колебаний неводородных атомов в молекуле 2,4-(динитрофенил)-ацетогидразина: в виде тепловых эллипсоидов (а, в) и эквивалентных им по объему сфер (б, г), нормированных на вероятность 90% (а, б) и 50% (в, г).

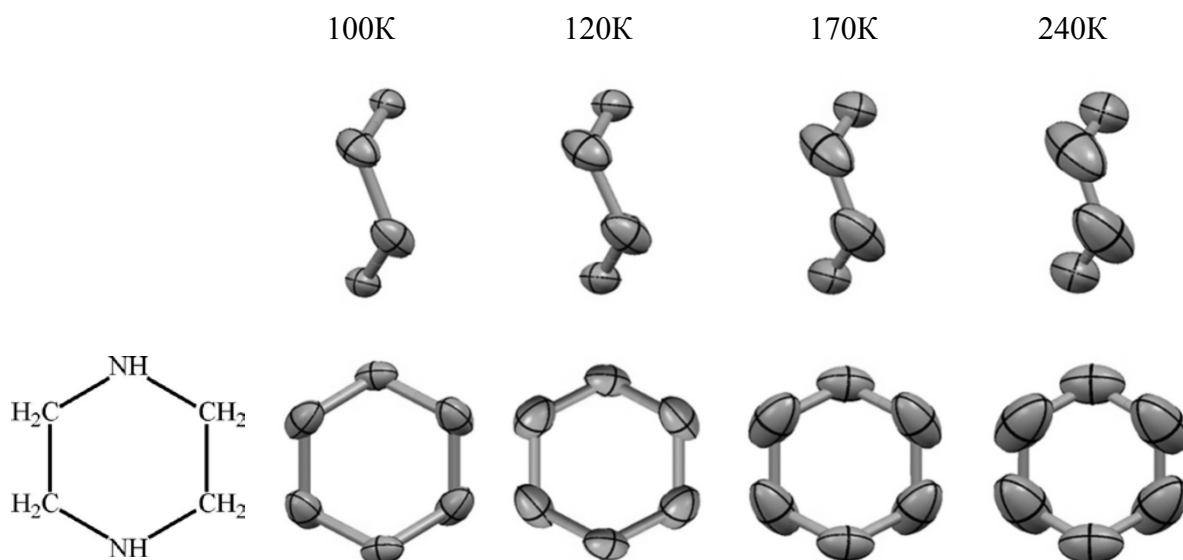


Рис. 36. Изменение амплитуды тепловых колебаний с ростом температуры. Эллипсоиды тепловых колебаний неводородных атомов в молекуле пиперазина $C_4H_{10}N_2$ в кристаллах гексагидрата пиперазина $C_4H_{10}N_2 \cdot 6H_2O$. Молекула пиперазина показана без атомов водорода в 2-х проекциях.

Процедура уточнения *методом наименьших квадратов* (МНК) заключается в последовательном варьировании координатных и тепловых параметров атомов для наилучшего согласия между рассчитанными и наблюдаемыми модулями структурных амплитуд. Это соответствует поиску минимума функционала Φ , который может иметь различные представления:

$$\Phi = \sum w_{hkl} (|F_{hkl \text{ эксп}}| - k|F_{hkl \text{ выч}}|)^2 \quad (1)$$

$$\Phi = \sum w_{hkl} (|F_{hkl \text{ эксп}}|^2 - k|F_{hkl \text{ выч}}|^2)^2 \quad (2)$$

$$\Phi = \sum w_{hkl} ||F_{hkl \text{ эксп}}| - k|F_{hkl \text{ выч}}|| \quad (3)$$

Весовой фактор w_{hkl} для каждого отражения с индексами hkl , как правило, задают равным $1/\sigma(F_{hkl \text{ эксп}})$, где $\sigma(F_{hkl \text{ эксп}})$ – дисперсия значений $|F_{hkl}|^2$, рассчитанная исходя из того, что распределение экспериментальных интенсивностей отражений I_{hkl} подчиняется закону Пуассона. Нормирующий множитель k (шкальный фактор) отвечает за приведение расчётных и экспериментальных значений модулей структурных амплитуд к одной шкале, и является уточняемым. Уточнение параметров продолжают до тех пор, пока их изменения не будут малы по сравнению с ожидаемой ошибкой в определении. Уточнение структуры проводят по отражениям, интенсивность которых превышает уровень фона, как минимум в 2 раза ($I_{hkl} > 2\sigma(I)$). Такие отражения называются наблюдаемыми. Для успешного уточнения структуры необходимо, чтобы число наблюдаемых отражений превышало число варьируемых параметров в 5–10 раз. Это обеспечивает высокую точность результатов современного РСА: расстояния между легкими атомами (С–С, С–N и др.) определяются с погрешностью $\leq 0.01 \text{ \AA}$, а соответствующие валентные углы (С–С–С и др.) – с погрешностью $\leq 1^\circ$.

В ряде случаев уточнение МНК протекает некорректно и дает искаженные значения уточняемых величин. Это может происходить вследствие корреляции параметров (например, для симметрически связанных частей структуры при заниженной симметрии кристалла), разупорядочения позиций атомов или попадания их в частные позиции (например, на кристаллографическую плоскость). Для улучшения сходимости уточнение проводят в блочно-диагональном или полноматричном варианте, изменяют число наблюдаемых отражений, варьируют заселенности атомных позиций (при фиксированных

тепловых параметрах) или фиксируют координаты отдельных атомов или фрагментов структуры.

Характеристикой соответствия расчетных и экспериментальных данных может служить R-фактор (стр. 45). Уточнение структуры считается окончанным, если значения параметров и R-фактор остаются неизменными, при этом отсутствуют существенные расхождения между отдельными значениями $F_{hkl\text{эксп}}$ и $F_{hkl\text{выч}}$, а тепловые параметры имеют разумные значения (нет очень больших или отрицательных величин).

Кроме обычного R-фактора в оценке качества эксперимента используют R_w – взвешенный R-фактор и GOF – показатель добротности подгонки (*Goodness Of Fit*). Расчет R_w проводят по разным схемам, пользуясь значениями модулей структурных амплитуд или их квадратами*:

$$R_w(F_{hkl}) = \frac{\sum w_{hkl} \left| |F_{hkl}|_{\text{эксп}} - |F_{hkl}|_{\text{выч}} \right|}{\sum w_{hkl} |F_{hkl}|_{\text{эксп}}}$$

или

$$R_w(F_{hkl}^2) = \left\{ \frac{\sum w_{hkl} (F_{hkl\text{эксп}}^2 - F_{hkl\text{выч}}^2)^2}{\sum w_{hkl} (F_{hkl\text{эксп}}^2)^2} \right\}^{1/2}$$

Показатель GOF всегда выражают через квадраты структурных амплитуд:

$$GOF = \left\{ \frac{\sum w_{hkl} (F_{hkl\text{эксп}}^2 - F_{hkl\text{выч}}^2)^2}{\sum (N - P)} \right\}^{1/2},$$

где N – число наблюдаемых отражений, по которым проводится уточнение структуры; P – число уточняемых параметров. Поскольку R-фактор почти всегда можно снизить, уменьшив количество наблюдаемых отражений (при этом качество уточненной структуры нередко ухудшается), GOF показывает, прибегал ли исследователь к такому приему.

В результате корректного уточнения структуры факторы R и R_w должны иметь близкие значения, а показатель GOF – лежать в интервале 0.7 – 1.3.† При выполнении всех перечисленных условий кристаллическая структура с обычным (невзвешенным) R-фактором ниже 0.05 – 0.06 считается достаточно точной.

* В последние годы в работах обычно приводится $R_w(F_{hkl}^2)$.

† Тем не менее, встречаются публикации, в которых GOF достигает значений 2–3.

7. Представление данных РСА в публикациях и банках данных

Повторим *основные этапы получения структурных данных в РСА*:

1. Первоначальный сбор отражений от монокристалла для определения пространственной группы и параметров элементарной ячейки.
2. Измерение интенсивностей отражений для определения атомной структуры кристалла.
3. Выявление позиций атомов с помощью Фурье-синтеза электронной плотности.
4. Введение параметров тепловых колебаний и уточнение структуры методом наименьших квадратов.
5. Итог исследования: координаты атомов в элементарной ячейке, их тепловые параметры, R-фактор и другие показатели качества эксперимента.

Пример представления результатов РСА в научной статье и в банке данных приведен на рис. 37 и 38. Главный результат РСА – это атомная структура кристалла: расположение атомов в симметрически независимой части его элементарной ячейки. Геометрию молекулы (длины связей, валентные и торсионные углы) и межмолекулярные контакты рассчитывают из координат атомов и параметров ячейки.

Атом	x	y	z	U_{eq}	Атом	x	y	z	U_{eq}
C	0,7498(2)	-0,2883(1)	0,2645(1)	0,0196(3)	N(7)	0,5031(2)	0,2554(1)	0,4425(1)	0,0235(3)
N(1)	0,8070(2)	-0,3571(1)	0,1587(1)	0,0221(3)	N(8)	0,9923(2)	0,2383(1)	0,0522(1)	0,0235(3)
N(2)	0,7890(2)	-0,5094(1)	0,1825(1)	0,0243(3)	H(1)	0,573(3)	0,321(2)	0,397(2)	0,030(4)
N(3)	0,7241(2)	-0,5292(1)	0,2962(1)	0,0257(3)	H(2)	0,444(3)	0,312(2)	0,498(2)	0,036(5)
N(4)	0,6985(2)	-0,3917(1)	0,3510(1)	0,0241(3)	H(3)	0,563(3)	0,185(2)	0,482(2)	0,039(5)
N(5)	0,7467(2)	-0,1334(1)	0,3034(1)	0,0258(3)	H(4)	0,426(3)	0,202(2)	0,388(2)	0,047(5)
N(6)	0,7502(2)	-0,0288(1)	0,2166(1)	0,0196(3)	H(5)	0,932(3)	0,320(2)	0,088(2)	0,032(5)
O(1)	0,7537(2)	-0,0529(1)	0,09681(9)	0,0307(3)	H(6)	1,052(3)	0,280(2)	-0,011(2)	0,040(5)
O(2)	0,7479(1)	0,1127(1)	0,25392(9)	0,0282(3)	H(7)	1,071(3)	0,194(2)	0,112(2)	0,040(5)
					H(8)	0,923(3)	0,163(2)	0,027(2)	0,039(5)

Кристаллы I моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$; $a = 7,272(1)$, $b = 8,643(1)$, $c = 10,427(1)$ Å; $\beta = 93,20(1)^\circ$; $V = 654,33(39)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,666$ г/см³; $\mu_{\text{Cu}} = 1,27$ см⁻¹; $M = 164,12$; $F(000) = 316$.

Интенсивности 1428 отражений измерены на четырехкружном автодифрактометре KM-4 "KUMA-diffraction" при температуре 293(2) К (CuK α -излучение, графитовый монохроматор, переменное $\theta/2\theta$ -сканирование). Модель структуры найдена прямыми методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (изотропное для водородных атомов) по комплексу программ SHELX-97 [7]. Атомы водорода локализованы на разностном синтезе электронной плотности. Результирующие значения: $wR2 = 0,0456$; $S = 0,997$ по всем отражениям и $R1 = 0,0380$ по 1213 отражениям с $|F| > 4\sigma_F$.

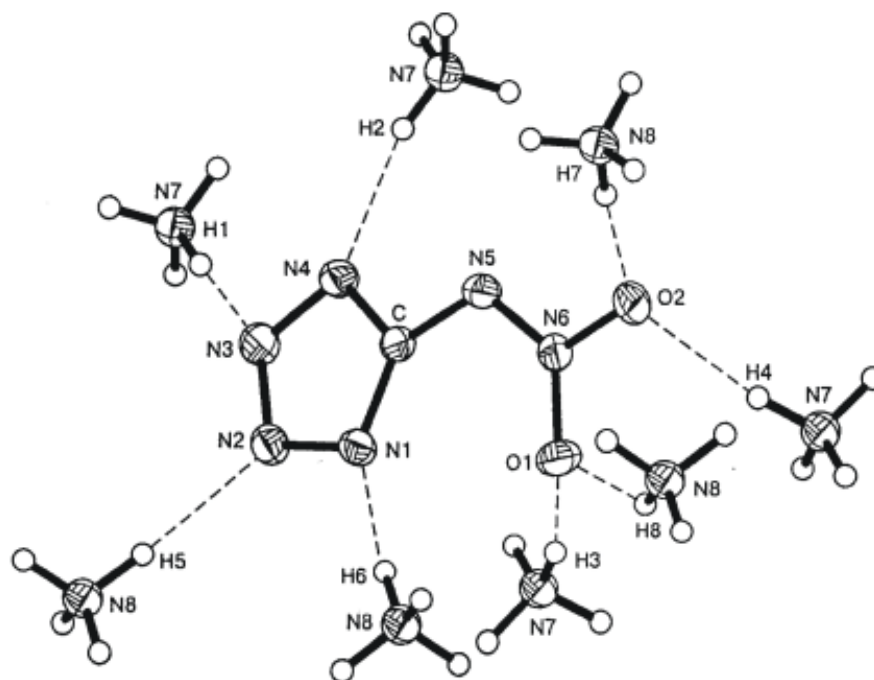


Рис. 37. Представление данных РСА в научной статье (Астахов М.А. и др. Журнал структурной химии, 2004, Т.45, №1, С.182). Дано описание эксперимента, в таблице приведены координаты атомов в элементарной ячейке и эквивалентные изотропные тепловые поправки, на рисунке показан перспективный вид молекулы с представлением неводородных атомов в виде эллипсоидов тепловых колебаний с нормировкой 1/2.

```

#
#Cambridge Crystallographic Data Centre
#CCDC
#
#####
#
# This CIF contains data generated directly from one or more entries in
# the Cambridge Structural Database and will include bibliographic,
# chemical, crystal, experimental, refinement, and atomic coordinate data,
# as available.
#
# Copyright 2009 The Cambridge Crystallographic Data Centre
#
# This CIF is provided on the understanding that it is used for bona fide
# research purposes only. It may contain copyright material of the CCDC
# or of third parties, and may not be copied or further disseminated in
# any form, whether machine-readable or not, except for the purpose of
# generating routine backup copies on your local computer system.
#
# For further information about the CCDC, data deposition and data
# retrieval see <www.ccdc.cam.ac.uk>. Bona fide researchers may freely
# download Mercury and enCIFer from this site to visualize CIF-encoded
# structures and to carry out CIF format checking respectively.
#
#####

data _CSD _CIF_UREAXX02
_audit_creation_date 1999-03-12
_audit_creation_method CSD-ConQuest-V1
database code CSD_UREAXX02
_chemical_formula_sum 'C1 H4 N2 O1'
_chemical_formula_moiety

C1 H4 N2 O1

journal_coeditor_code "IUCr SH0102"
journal_codens_Cambridge 622
journal_volume 55
journal_year 1999
journal_page_first 45
journal_name_full 'Acta Crystallogr.,Sect.B:Struct.Sci.'
loop_
publ_author_name
"V.Zavodnik"
"A.Stash"
"V.Tsirelson"
"R.de Vries"
"D.Feil"
_chemical_name_systematic b

Urea

_cell_volume 146.648
_exptl_crystal_preparation 'water'
_diffn_ambient_temperature 148
_diffn_special_details

TDS-corrected X-ray diffraction data

#These two values have been output from a single CSD
field.
refine_ls_R_factor_gt 0.005
refine_ls_wR_factor_gt 0.005
_symmetry_cell_setting tetragonal
_symmetry_space_group_name_H-M 'P -421 m'
_symmetry_Int_Tables_number 13
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 x,y,z
2 y,-x,-z
3 1/2+x, 1/2-y,-z
4 -x,-y,z
5 1/2-y,1/2-x,z
6 -y,x,-z
7 1/2-x,1/2+y,-z
8 1/2+y,1/2+x,z
_cell_length_a 5.5890(5)
_cell_length_b 5.5890(5)
_cell_length_c 4.6947(4)
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90
_cell_angle_gamma 90
_cell_formula_units_Z 2
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_radius_bond
C 0.68
H 0.2
N 0.68
O 0.68
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
C1 C 0.00000 0.50000 0.3283(1)
O1 O 0.00000 0.50000 0.5963(1)
N1 N 0.1447(1) 0.6447(1) 0.1784(1)
H1 H 0.25520 0.75520 0.28450
H2 H 0.14280 0.64280 -0.03390
N1 C N -0.1447(1) 0.3553(1) 0.1784(1)
H1C H -0.25520 0.24480 0.28450
H2 C H -0.14280 0.35720 -0.03390
#END

```

Рис.38. Пример CIF-файла (Crystal Information File) из Кембриджского банка структурных данных CSD. В файле содержится информация о низкотемпературном структурном исследовании кристалла мочевины, рефкод структуры в банке данных UREAXX02.

VI. Метод Лауэ

Наличие в спектре рентгеновской трубки, кроме характеристического, «белого» излучения с разными длинами волн (см. рис. 4) приводит к тому, что при фиксированных угле θ и ориентации монокристалла всегда можно наблюдать дифракционную картину: в непрерывном спектре рентгеновской трубки обязательно найдутся такие длины волн, для которых формула Вульфа-Брегга будет выполняться. Этот метод получения дифракционной картины носит название *метода Лауэ*.

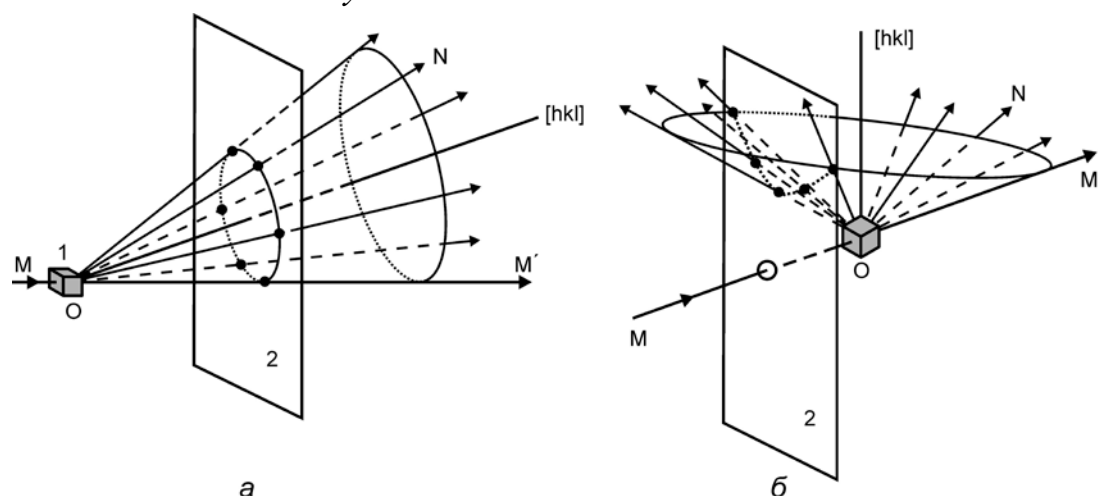


Рис. 39. Получение дифракционной картины в методе Лауэ:

а) лауэграмма; б) эпиграмма.

1 – кристалл; 2 – фотопластинка;

направление $[hkl]$ – ось зоны; MM' – первичный луч; ON – отраженный луч.

Схема получения отражений в методе Лауэ приведена на рис. 39. В первом случае на пленке, расположенной за образцом, регистрируются лучи, рассеянные по ходу первичного пучка рентгеновских лучей. Во втором случае на пленке, расположенной между образцом и источником излучения, регистрируются лучи, рассеянные в обратном к первичному пучку направлении. Этот метод используется, когда кристалл сильно поглощает рентгеновское излучение, и тогда на пленке регистрируются отражения от поверхностного слоя кристалла. Дифрактограммы, полученные первым способом, называются *лауэграммами*, а вторым – *эпиграммами*. Закономерности расположения пятен на лауэграммах и эпиграммах одинаковые, и оба метода регистрации дифракционной картины служат для решения одних и тех же задач. Отражения в методе Лауэ регистрируются с помощью двухкоординатных счетчиков, фотопленок, пластин с оптической памятью изображения (IP-пластины) и др.

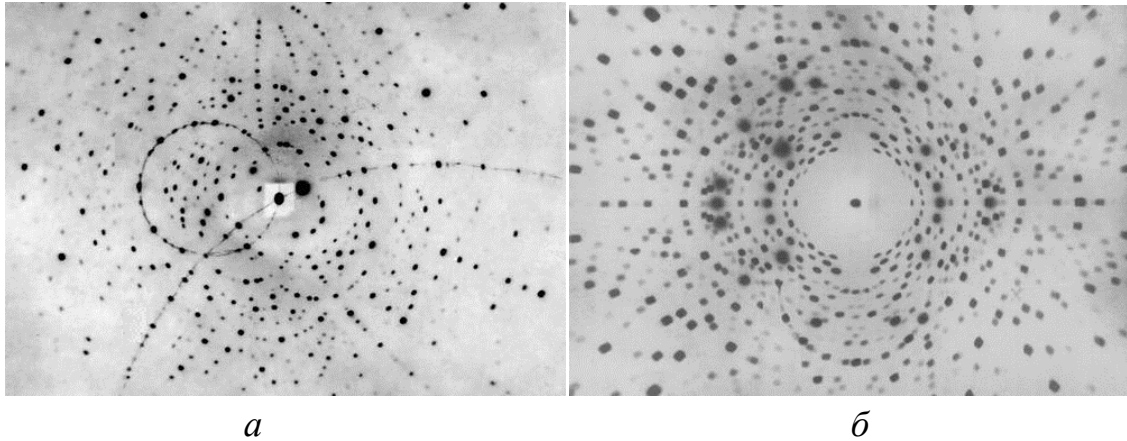


Рис. 40. Лауэграммы кристалла берилла:
 а) в произвольной ориентации; б) вдоль оси симметрии.
 (Иллюстрация взята из БСЭ, 1973г., Т.14, стр. 218-219)

Пример лауэграммы, полученной методом регистрации на фотопластинке, приведен на рис. 40. Видно, что пятна на лауэграмме расположены на кривых линиях, которые называются зональными кривыми. Одна такая кривая получается от кристаллографической зоны – семейства кристаллографических плоскостей, параллельных одному направлению в кристалле – оси зоны (рис. 41). Кристаллографическая зона даёт отражения вдоль направляющих конуса, ось которого совпадает с осью зоны, а пятна на лауэграмме являются точками пересечения направляющих конуса с поверхностью детектора.

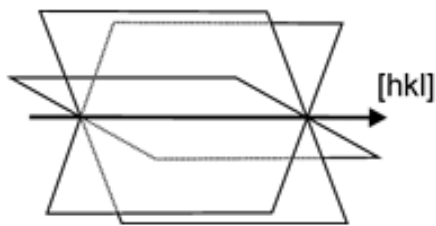


Рис.41. Пример плоскостей, образующих кристаллографическую зону. Направление $[hkl]$ – ось зоны.

Через ось зоны проходит бесконечное количество кристаллографических плоскостей, но не для всех из них будет выполняться условие дифракции (уравнение Брегга-Вульфа), поэтому каждая зона даёт конечное число отражений. На рисунках 39, а и б, показано получение отражений от одной кристаллографической зоны. Любая кристаллографическая плоскость принадлежит одновременно разным кристаллографическим зонам, оси которых

параллельны ей, и поэтому каждое пятно на лауэграмме является точкой пересечения многих зональных кривых. Число пятен на зональной кривой будет тем больше, чем меньше период повторяемости вдоль оси зоны.

Лауэграмма является плоским двумерным изображением и ее симметрия описывается одной из десяти двумерных кристаллографических групп. Если ось симметрии кристалла совпадает с направлением первичного пучка рентгеновских лучей, то лауэграмма также будет иметь этот элемент симметрии.

На лауэграмме, полученной от кристалла в произвольной ориентации, можно увидеть положение осей симметрии и далее снять лауэграммы вдоль них, как это показано на рис. 40, б. Сопоставляя данные, полученные при разных ориентациях, можно определить принадлежность точечной группы кристалла к одному из 11 классов Лауэ. Однозначно установить по лауэграммам кристаллографический класс исследуемого кристалла без дополнительных исследований не возможно.

В связи с трудностями интерпретации дифракционной картины: одновременное появление всех отражений, интенсивность которых зависит от длины волны; наличие отражений разных порядков от одной системы плоскостей в каждом пятне лауэграммы, – метод Лауэ долгое время использовали только для выявления симметрии кристалла и его ориентации. Другим применением метода было исследование дефектов кристалла: блочности, мозаичности, внутренних деформаций и др. Эта информация содержится в характере распределения интенсивности в пятне на лауэграмме.

В последнее время, в связи с развитием экспериментальных и расчетных методик, метод Лауэ стали использовать для определения положения атомов внутри элементарной ячейки. Речь идет, прежде всего, об исследовании структур белков и макромолекул в центрах СИ. Благодаря тому, что эти объекты имеют большую элементарную ячейку, число пятен на лауэграммах оказывается очень большим и можно обнаружить точки пересечения зональных кривых (*узловые точки*), которые соответствуют кристаллографическим плоскостям прямой элементарной ячейки с малыми индексами Миллера. Это упрощает определение параметров элементарной ячейки и процесс индцирование лауэграммы. Однако поскольку существует вероятность того, что мы получили отражения не первого порядка, то индексы отражений в методе Лауэ определяют с точностью до целочисленного множителя (то есть, определяются соотношения между длинами ребер элементарной ячейки, а не их абсолютные значения). Для определения точных значений параметров элементарной ячейки необходимо проведение дополнительного эксперимента с известной длиной волны (например, экспериментально фиксируемая λ_{\min}). Одним из методов определения

структуры является расчет теоретической лауэграммы и сопоставление ее с экспериментальной. Благодаря мощности современных компьютеров метод перебора возможных структур является вполне рутинной процедурой. Кроме того, в определении структуры помогает использование аномального рассеяния – при этом оказывается возможным получать фазы некоторых отражений и использовать их в процессе последовательных приближений электронной плотности.

Важным преимуществом использования метода Лауэ в центрах СИ является высокая скорость получения дифракционной картины (порядка 10^{-15} секунд) – в настоящее время это самый быстрый метод извлечения структурной информации как в статике, так и в динамике, который дает возможность изучать структуры промежуточных продуктов в твердофазных реакциях.

Список рекомендуемой литературы

1. Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 292 с.
2. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. / Под. ред. Асланова Л.А.. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 672 с.
3. Порай–Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений: Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. школа, 1982. – 151 с.
4. Ковба Л.М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 231 с.
5. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т.1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М.: Наука, 1979. – 384 с.
6. Порай–Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2. – М.: Изд-во МГУ, 1960. – 632 с.