

Роль возбудителя дифракционных эффектов в кристалле могут выполнять рентгеновские лучи, поток электронов или поток нейтронов при соответствующей скорости (по соотношению де Бройля частице с массой m и скоростью v соответствует волна длиной $\lambda = h/mv$). Соответственно существуют три дифракционных метода структурного анализа: рентгеноструктурный, электронографический и нейтронографический.

По общему принципу они родственны друг другу (основаны на эффекте дифракции), но каждый, конечно, имеет свои специфические черты, так как характер взаимодействия волн разной природы с атомами кристалла различен. Рентгеновские лучи рассеиваются электронами атомов, поток нейтронов — ядрами, а поток электронов — электромагнитным полем ядра и электронов.

По целому ряду принципиальных и технических особенностей рентгеноструктурный анализ наиболее эффективен для практического исследования кристаллической структуры. Подавляющее большинство таких исследований выполняется именно этим методом. Электронография и нейтронография используются главным образом для решения частных, специфических задач. Поэтому далее мы рассматриваем только рентгеноструктурный анализ — основы теории, методики и практики определения кристаллической структуры по дифракционному спектру рентгеновских лучей.

§ 1. Физическая основа рентгеноструктурного анализа

Датой рождения рентгеноструктурного анализа можно считать 1912 г., когда Лауэ и его сотрудники открыли эффект дифракции рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл.

Это явление в общем аналогично дифракции световых лучей, пропускаемых через штриховую дифракционную решетку. Как известно, пучок монохроматических лу-

чей, направленных на пластинку с системой равноотстоящих отверстий (или штрихов), распространяется за пластинкой по ряду избранных (дискретных) направлений. Происходит это вследствие наложения сферических волн, исходящих из каждого отверстия. В некотором произвольном направлении эти волны не совпадают по фазе и в совокупности взаимно гасят друг друга. Но если разность фаз лучей, исходящих из соседних отверстий, составит целое число периодов, то они не погасят, а взаимно усилят друг друга.

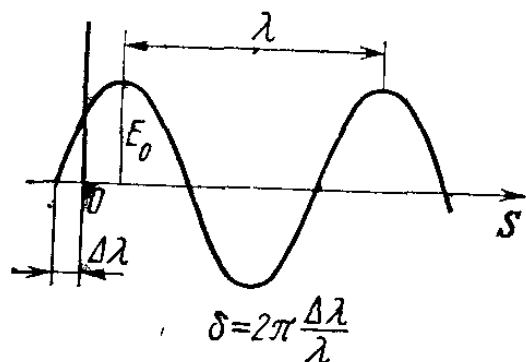


Рис. 22. Параметры электромагнитной волны:

S — направление распространения; λ — длина волны; E_0 — амплитуда; δ — начальная фаза

Этому условию и удовлетворяют дифракционные лучи.

Кристалл является периодической атомной структурой. Если использовать такие лучи, которые рассеиваются атомами и имеют длину волны, близкую к межатомным расстояниям, то должен наблюдаться аналогичный эффект. Периоды повторяемости решетки кристалла лежат обычно в пределах 5—10 Å*. Поэтому для дифракции

на кристалле требуется излучение с длиной волны, лежащей примерно в той же области — порядка 10^{-10} — 10^{-8} см.

Общую схему рентгеноструктурного анализа можно сравнить с работой обычного микроскопа. Роль объектива, разлагающего в спектр лучи, рассеянные предметом, играет рентгеновская камера (или дифрактометр) с исследуемым кристаллом: первичный пучок лучей, создаваемый рентгеновским аппаратом, разлагается кристаллом в дифракционный спектр. Роль окуляра, собирающего лучи спектра в увеличенное изображение предмета, играет вычислительная машина: путем математической обработки дифракционных характеристик — направлений и интенсивности дифракционных лучей, она воссоздает увеличенное изображение распределения электронной плотности по элементарной ячейке кристалла; позиции максимумов плотности отвечают размеще-

* В современной литературе при описании строения кристаллов и молекул, а также в справочных материалах (длины волн K_α -линий, системы атомных и ионных радиусов и т. д.) все дистанционные параметры принято приводить в ангстремах, а не в единицах СИ (нанометрах). $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$.

нию атомов. Математическая обработка дифракционных данных требует использования всех средств современной вычислительной техники.

§ 2. Параметры рентгеновских волн; рассеяние рентгеновских лучей

Любая электромагнитная волна задается четырьмя общими параметрами: направлением S , длиной волны λ , амплитудой E_0 , начальной фазой δ (рис. 22). Интенсивность луча пропорциональна квадрату его амплитуды: $I \sim E_0^2$. Все эти параметры используются в ходе анализа структуры.

Рассеяние рентгеновских волн в рамках классической электродинамики описывается как двойной процесс:

а) заряженная частица вещества под действием переменного поля E приходит в колебательное движение в соответствии с законом механики

$$ma = eE, \quad (14)$$

где m — масса частицы; e — ее заряд; a — ускорение;

б) колебательное движение заряда является источником вторичных электромагнитных волн, распространяющихся во всех направлениях. Напряженность поля этих волн в соответствии с общим законом электродинамики определяется соотношением

$$E_{\text{вт}} = \frac{e}{c^2} \frac{a}{R}, \quad (15)$$

где c — скорость света; R — расстояние от колеблющейся частицы.

Подставляя (14) в (15), имеем

$$E_{\text{вт}} \sim \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} E.$$

Это означает, в частности, что интенсивность рассеянных волн обратно пропорциональна m^2 . Именно поэтому рассеяние рентгеновских волн определяется электронами, а не ядрами атомов.

Впрочем, приведенная формула требует некоторого уточнения. Она справедлива лишь для случая, изображенного на рис. 23, а: рассматривается рассеяние под углом φ в направлении, перпендикулярном вектору напряженности первичной волны E , а следовательно, и вектору ускорения заряженной частицы a .

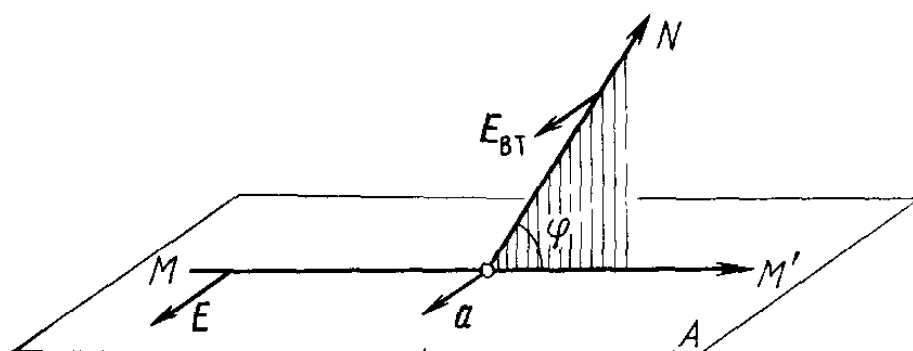
На рис. 23, б представлен другой предельный случай — рассеяние под тем же углом φ в том же направлении, но при условии,

что вектор E , а следовательно, и a лежат в плоскости рассеяния. В этом случае напряженность поперечного поля вторичной волны $E_{вт}$ определяется не полной величиной вектора a , а лишь его составляющей, перпендикулярной направлению рассеяния, т. е. величиной $a \cos \varphi$. Следовательно, теперь

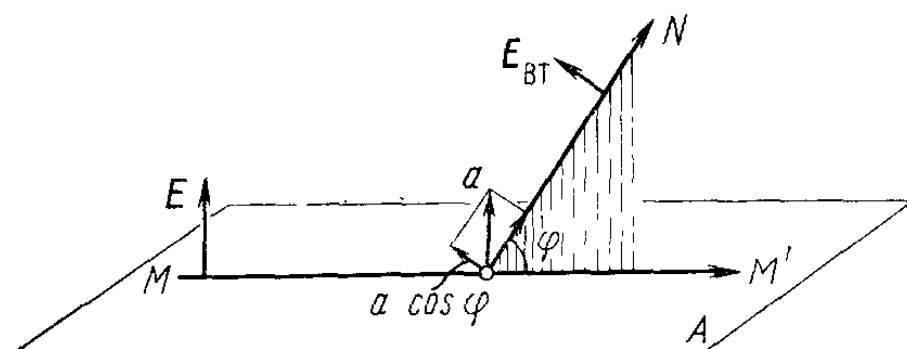
$$E_{вт} \sim \frac{e^2}{mc^2} \frac{E}{R} \cos \varphi.$$

В общем случае, когда напряженность поля E первичной волны не поляризована в какой-либо определенной плоскости, требуется произвести усреднение по всем возможным ориентациям вектора E , а следовательно, и a . Это усреднение дает:

$$E_{вт}^2 \sim \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} E^2 \left(\frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \right). \quad (16)$$



a



b

Рис. 23. Зависимость амплитуды рассеяния $E_{вт}$ от угла рассеяния:

a — вектор напряженности поля первичного пучка E лежит в плоскости A ; b — тот же вектор лежит в плоскости, перпендикулярной A

§ 3. Задачи, решаемые в ходе рентгеноструктурного анализа кристаллов

При исследовании структуры кристалла возникают три задачи: 1) найти размеры и форму элементарной ячейки решетки кристалла (а следовательно, и число атомов, приходящееся на каждую ячейку); 2) определить закон симметрии, по которому атомы должны раз-

мещаться в ячейке, т. е. пространственную группу симметрии кристалла; 3) найти конкретное положение (координаты) каждого симметрически независимого атома ячейки*.

Рассмотрим на одномерной модели принципиальную связь между характеристиками дифрагированных кристаллом рентгеновских лучей и параметрами структуры.

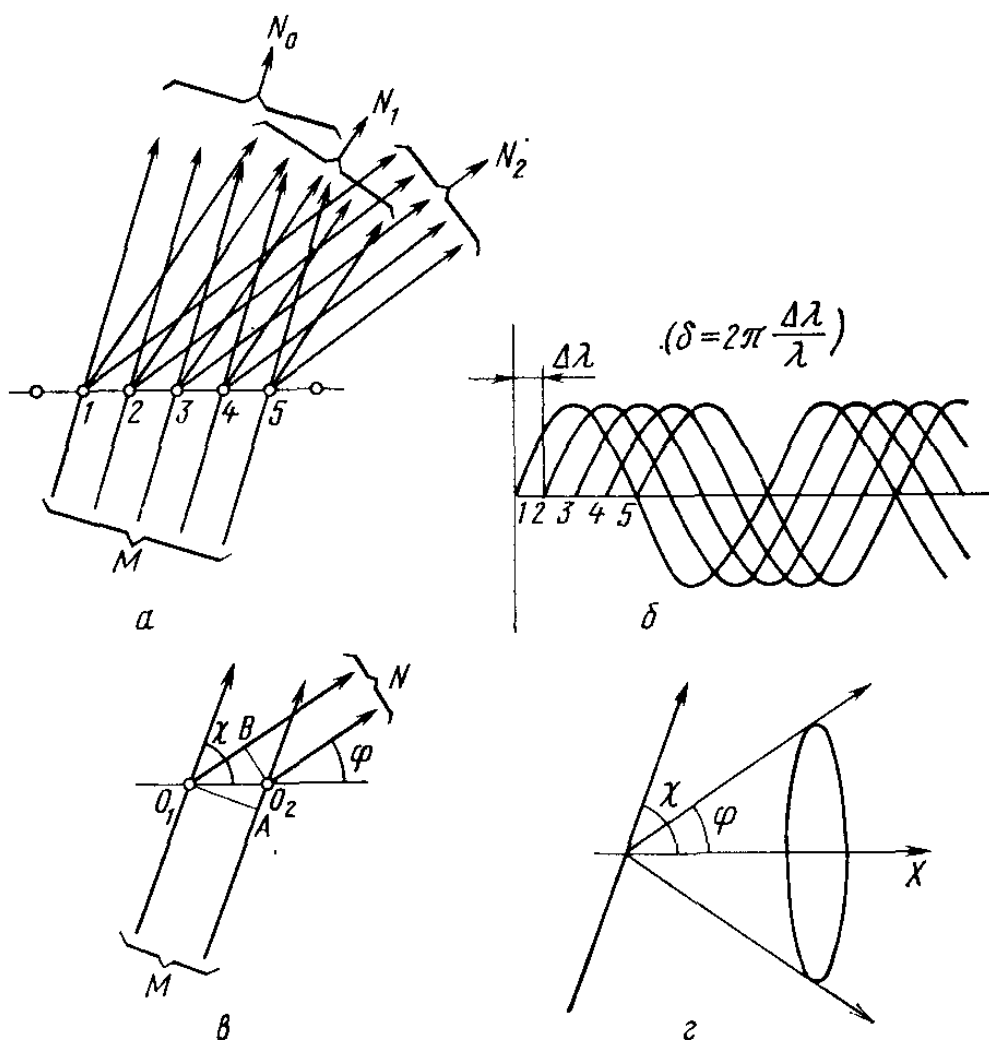


Рис. 24. Рассеяние рентгеновских лучей атомным рядом

На рис. 24, а изображен ряд одинаковых равноотстоящих (точечных) атомов. На него направлен пучок монохроматических рентгеновских лучей. Рассмотрим суммарный эффект рассеяния лучей атомами в разных направлениях. Вдоль направления, продолжающего первичный пучок N_0 , путь от источника в точку наблюдения

* Здесь перечислены лишь задачи, решаемые в процессе расшифровки структуры. Целью исследования помимо определения координат атомов может быть также установление констант их тепловых колебаний и распределения электронной плотности по атомам и между ними (см. гл. V).

через любой атом одинаков; лучи, рассеянные атомами, совпадают по фазе. Лучи, рассеянные атомами в других направлениях (N_1, N_2 и т. д.), проходят различный путь и поэтому не совпадают по фазе. Если разность фаз лучей, рассеянных соседними атомами, в некотором направлении N_i составляет δ (рис. 24, б), то луч, рассеянный в том же направлении каждым последующим атомом, отличается дополнительным сдвигом по фазе на $\delta, 2\delta, 3\delta$ и т. д., и если ряд практически бесконечен (в миллиметровом кристалле более миллиона атомов в каждом направлении!), то для любого рассеянного луча найдется второй с противоположной фазой, и все они взаимно погасят друг друга. Но если δ — разность фаз лучей, рассеянных соседними атомами, — достигает 2π (или в общем случае $p2\pi$, где p — целое число), то лучи, рассеянные соседними атомами, а следовательно, и всеми остальными атомами ряда, снова совпадут по фазе и взаимно усилят друг друга. Возникает дифракционный луч. Его направление определяется условием, очевидным из рис. 24, в.

Разность пути лучей от источника M в точку наблюдения N через соседние атомы составляет $BO_1 - AO_2$. Но $BO_1 = a \cos \varphi$, $AO_2 = a \cos \chi$. Следовательно, условие дифракции:

$$a (\cos \varphi - \cos \chi) = p\lambda, \quad (17)$$

где $p = 0, 1, 2, \dots$ *.

Это условие определяет направления дифракционных лучей (углы φ_p) при заданной периодичности a , длине волны λ и заданном угле χ между линией ряда и направлением первичного пучка.

Амплитуда любого дифракционного луча в этом примере составляет QE_0 , где E_0 — амплитуда волны, рассеянной одним атомом; Q — общее число атомов в модели.

Теперь представим, что наш ряд состоит из атомов двух сортов (рис. 25, а) (периодичность остается той же). Повторяя ход рассуждения применительно к атомам каждого из сортов в отдельности, получим то же условие (17). Направления дифракционных лучей останутся, следовательно, теми же. Но их интенсивность существенно изменится. Лучи, рассеянные атомом пер-

* Верхний предел числа p определяется требованием, чтобы $\cos \varphi$ и $\cos \chi$ оставались в пределах ± 1 , т. е. чтобы $p\lambda/a \leq 2$. Поэтому, в частности, длина волны вообще должна быть меньше $2a$.

вого сорта O_1 и атомом второго сорта A_1 , сдвинуты по фазе на δ , где δ пропорционально расстоянию между атомами. Если расстоянию a отвечает разность фаз $2\pi p$, расстоянию x должна соответствовать разность фаз $\delta = 2\pi p(x/a)$. То же относится к паре $O_2 - A_2$, $O_3 - A_3$ и т. д. В целом каждый дифракционный луч представляет собой наложение двух лучей, во-первых, имеющих разную амплитуду, поскольку мы имеем дело с атомами двух разных сортов, обладающих разной рассеивающей способностью, и, во-вторых, смещенных относительно

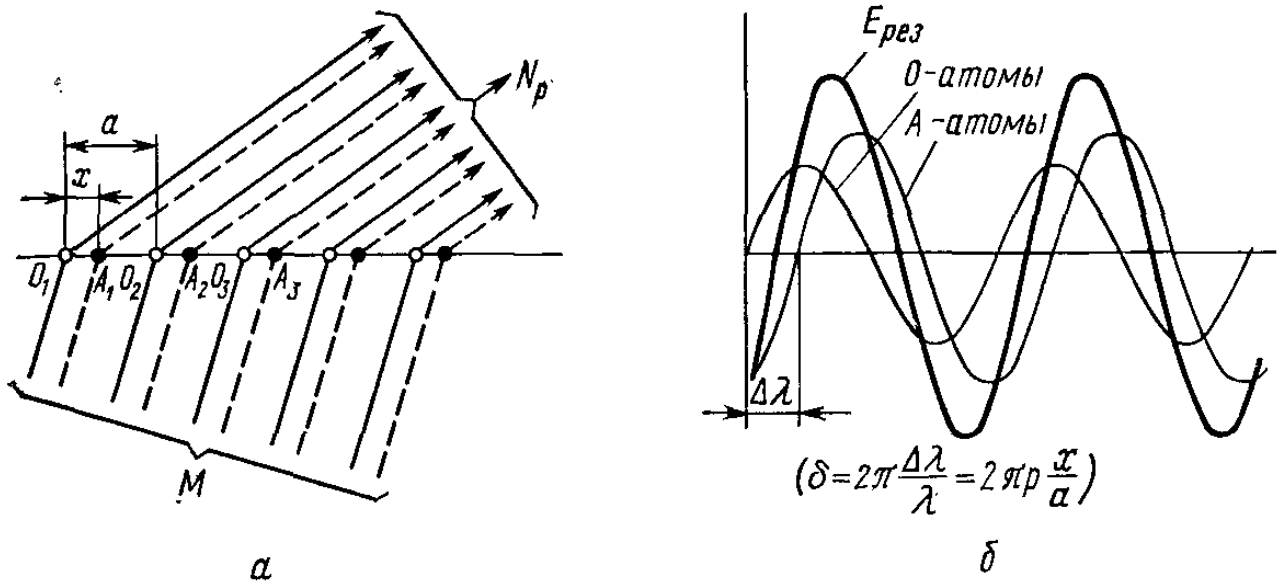


Рис. 25. Дифракция рентгеновских лучей атомным рядом, составленным из атомов двух сортов

друг друга по фазе на δ (рис. 25, б). Поэтому и амплитуда, и начальная фаза результирующей волны зависят от относительной удаленности атомов x/a ; оба эти параметра, кроме того, различны для разных дифракционных лучей (разных p). В целом амплитуда $E_{рез}$ и начальная фаза $\delta_{рез}$ являются функциями атомных номеров элементов Z_1 и Z_2 , относительного расстояния между атомами x/a и номера дифракционного луча p :

$$E_{рез} = f(Z_1, Z_2, x/a, p); \quad \delta_{рез} = f'(Z_1, Z_2, x/a, p).$$

Таким образом, направления дифракционных лучей однозначно определяются периодичностью атомного ряда (параметром a), а их интенсивность зависит от индивидуальности и взаимного расположения атомов разного сорта.

В соответствии с этим структурное исследование можно разбить на два основных этапа: 1) определение периодичности (размеров элементарной ячейки кристалла) из анализа геометрии и дифракционной картины;

2) определение относительных координат атомов в ячейке из анализа интенсивности дифракционных лучей.

Определение пространственной группы можно считать второй, дополнительной задачей первого этапа.

§ 4. Условия Лауэ

Перейдем от одномерной модели к трехмерной. Так как интенсивность лучей пока не учитывается, будем рассматривать решетчатую модель из атомов одного сорта.

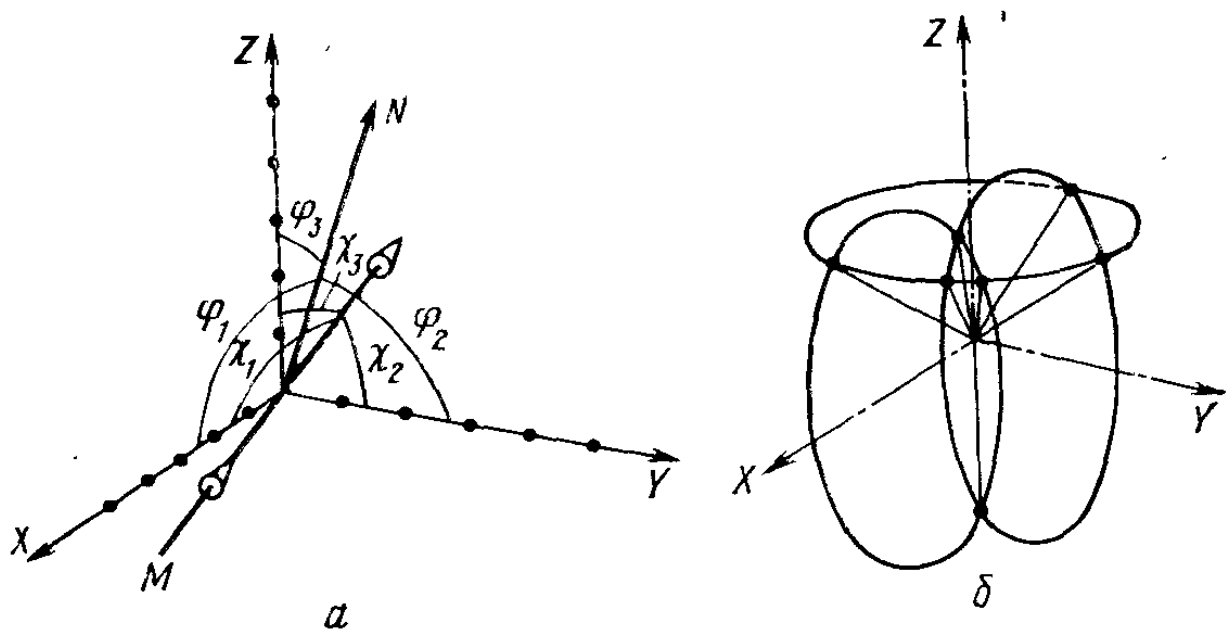


Рис. 26. Дифракция трехмерной системой атомов:
a — угловые характеристики первичного и дифракционного лучей; *б* — интерференционные конусы

Выделим в решетке три ряда атомов, расположенных на координатных осях X , Y и Z (рис. 26, *a*). Пусть χ_1 , χ_2 и χ_3 — углы, образуемые с этими рядами падающим лучом; φ_1 , φ_2 и φ_3 — аналогичные углы, образуемые одним из дифракционных лучей.

Как и в предыдущих случаях, лучи не гасятся лишь в таких направлениях, в которых волны, рассеянные всеми атомами, совпадают по фазе или отличаются на целое число периодов. Должны, следовательно, одновременно удовлетворяться три условия:

$$\begin{aligned} a (\cos \varphi_1 - \cos \chi_1) &= p\lambda; \\ b (\cos \varphi_2 - \cos \chi_2) &= q\lambda; \\ c (\cos \varphi_3 - \cos \chi_3) &= r\lambda, \end{aligned} \tag{18}$$

где a, b, c — периоды повторяемости вдоль осей X, Y и Z^* , а p, q, r — целые числа.

Эти условия были найдены Лауэ в 1912 г. и носят его имя.

По своему физическому смыслу целое число p (или, соответственно, q и r) равно разности хода лучей (выраженных в длинах волн), рассеиваемых в дифракционном направлении соседними атомами, расположенными на оси X (или, соответственно, Y и Z). Вместе три числа p, q, r характеризуют одно из дифракционных направлений и называются *индексами* дифракционного луча. Каждый дифракционный луч характеризуется своей тройкой индексов pqr .

Теперь следует обратить внимание на одну важную деталь. Три направляющих угла любой прямой в пространстве (в нашем случае χ_1, χ_2 и χ_3 или φ_1, φ_2 и φ_3) не являются независимыми. Например, в любой ортогональной системе координат

$$\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2 + \cos^2 \varphi_3 = 1. \quad (19)$$

Это означает, что в сущности мы имеем дело с системой, состоящей из четырех уравнений, из которой требуется найти три параметра дифракционного луча. В общем случае такая система несовместна, т. е. направлений, удовлетворяющих условиям дифракции, не существует.

Поясним это более наглядно. Каждое условие Лауэ в отдельности определяет собой конус, образующие которого направлены под углом φ к соответствующей координатной оси (см. рис. 24, *г*). Два таких конуса, например ориентированные по осям X и Y , пересекаясь, выделяют пару направлений, удовлетворяющих двум из трех условий Лауэ (с целыми числами p и q) (рис. 26, *б*). Однако третий конус, ориентированный вдоль оси Z , вообще говоря, не обязан пересекаться с остальными по тем же причинам, что и означает несовместимость трех уравнений.

Для создания такой совместимости требуется ввести еще один параметр, варьированием которого можно было бы изменить раствор конуса, а следовательно, создать условия, при которых все три конуса пересекались бы по одному общему направлению. Роль четвертого

* Первое условие относится и к ряду, расположенному вдоль оси X , и к любому ряду, параллельному ему. Аналогичное утверждение справедливо в отношении второго и третьего условий.

переменного параметра в принципе может играть либо длина волны рентгеновских лучей, либо поворот кристалла относительно первичного пучка.

Действительно, в условия (18) в качестве параметра входит длина волны λ . Изменение этого параметра означает и изменение углов полураствора $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ всех трех конусов. Например, на рис. 26, б достаточно несколько уменьшить эти углы (увеличив λ), и все три конуса пересекутся по общему направлению. Это и будет дифракционный луч с индексами pqr . Аналогичным образом на значение углов $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ влияет и изменение углов (всех трех или только двух) χ_1, χ_2, χ_3 , т. е. ориентации кристалла относительно первичного пучка лучей.

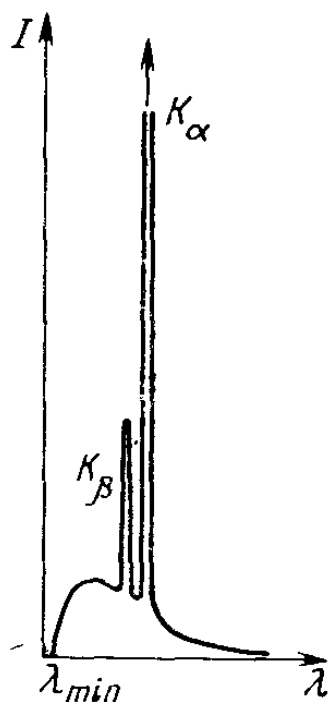


Рис. 27. Белый (непрерывный) и характеристический (K_α - и K_β -линии) спектры рентгеновского излучения

§ 5. Методы получения дифракционного эффекта

При использовании стандартной рентгеновской аппаратуры длину волны лучей менять непрерывно невозможно. Однако рентгеновская трубка наряду с монохроматическим (линейчатым) спектром испускает так называемый белый (непрерывный) спектр (рис. 27). В этом спектре имеются, естественно, и такие волны, длина которых делает условия Лауэ совместимыми. Лучи с такими λ и будут дифрагировать. Каждый дифракционный луч (со своими $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ и индексами pqr) будет иметь и свою особую длину волны. Остальные лучи непрерывного и линейчатого спектра погасятся. Именно такую дифракционную картину наблюдали в 1912 г. В. Фридрих и П. Книппинг, поставившие опыт по предположению М. Лауэ.

Изменения ориентации кристалла относительно первичного пучка проще всего достичь, заменив монокристалл поликристаллическим образцом, содержащим кристаллики всех возможных ориентаций. В этом случае используется лишь монохроматическое излучение (наиболее интенсивная линия линейчатого спектра — дублет K_α). Среди кристалликов образца имеются и такие,

ориентации которых (углы χ_1, χ_2, χ_3) удовлетворяют совместному решению трех условий Лауэ. Каждый из них создает один дифракционный луч с определенными индексами pqr .

Наконец, можно воспользоваться и монохроматическим лучом, и монокристалльным образцом, если последний вращать вокруг одной из его осей. При этом будут меняться два из трех углов χ и, следовательно, углы полураствора φ двух из трех конусов. В процессе вращения последовательно будут возникать условия совместности всех трех условий Лауэ для различных комбинаций pqr и, следовательно, будут возникать «вспышки» дифракционных лучей.

Если к вращению кристалла добавить синхронное перемещение рентгеновской пленки, на которой фиксируется результат дифракции, то по расположению рефлексов на пленке можно будет судить не только о направлении каждого луча pqr , но и об ориентации кристалла в момент каждой «вспышки» дифракции.

Таким образом, существует три классических метода получения дифракционного эффекта от кристалла: полихроматический метод (или метод Лауэ), метод порошка (или метод Дебая — Шерера) и метод вращения монокристалла. Различные схемы, основанные на методе вращения, но включающие то или иное перемещение кассеты с рентгеновской пленкой, называют *рентгенгонометрическими*.

По способу регистрации лучей рентгеновскую аппаратуру можно разделить на два типа: фотографическую и дифрактометрическую. В фотографических установках лучи фиксируются на рентгеновской пленке, в дифрактометрах — счетчиком-детектором элементарных частиц. Но основа метода остается в обоих случаях неизменной. Разница заключается лишь в том, что при фотографической регистрации мы наблюдаем следы всех дифракционных лучей на проявленной пленке (т. е. одновременно), а в дифрактометрах регистрируем их последовательно по той или иной заранее заданной схеме движения счетчика (и кристалла в случае метода вращения).

Помимо обычных детекторов — счетчиков квантов (т. е. интенсивности лучей), существуют также полупроводниковые энергодисперсионные детекторы с многоканальными анализаторами квантов по их энергии $h\nu$, т. е. по длине волны дифрагированных кристаллом лу-

чей. Использование таких детекторов позволяет видоизменить схему полихроматического метода и, по существу, создать еще один метод получения дифракционной картины как с поликристаллического, так, в принципе, и с монокристаллического объекта — метод *энергодисперсионной дифрактометрии* (см. ниже).

В нейтронографии, использующей в качестве «лучей» поток нейтронов, аналогом метода энергодисперсионной дифрактометрии можно считать времяпролетную методику регистрации дифракционного эффекта, позволяющую разделять в пучке нейтронов компоненты с разным временем прохождения от кристалла до детектора, т. е. нейтроны разной скорости, а следовательно, и с разной «длиной волны» λ , определяемой соотношением де Бройля $\lambda = h/mv$.

§ 6. Другие способы представления дифракционного эффекта. Индексирование рентгенограмм

Уравнение Брэгга. В 1914 г. Брэгг предложил другую, более наглядную трактовку дифракции рентгеновских лучей в кристалле.

Выделим в трехмерной «решетке» одинаковых атомов какую-либо одну плоскую сетку атомов и рассмотрим рассеяние рентгеновских лучей отдельно этой сеткой (рис. 28, а). В соответствии с обычными законами оптики результатом совместного действия рассеянных лучей должно быть их отражение от плоскости под углом ϑ , равным углу падения. Представим теперь всю трехмерную атомную решетку как совокупность параллельных сеток. Лучи, отраженные последовательными сетками, не совпадают по фазе из-за различия в расстояниях от источника M до точки наблюдения N (рис. 28, б).

Они не будут гасить друг друга лишь при условии, что разность хода лучей, отраженных соседними плоскостями, составит целое число длин волн. Это условие можно записать в виде $AB + BC = n\lambda$. Учитывая, что $AB = BC = d_{hkl} \sin \vartheta$, получаем уравнение Брегга:

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda. \quad (20)$$

Оно определяет те углы ϑ , под которыми может происходить отражение от заданной серии сеток (hkl) . Целое число $n = 1, 2, 3, \dots$ называется *порядком отражения*. В кристалле можно провести множество серий узловых

сеток разного наклона [с разными индексами (hkl)], и каждая серия в соответствии со своим d_{hkl} даст ряд отражений разного порядка. Для получения каждого отражения нужно либо придать кристаллу соответствующую ориентацию, либо подобрать нужную длину волны.

В целом трактовка Брэгга является лишь иной, более формальной интерпретацией той же дифракционной картины. Нетрудно установить и взаимосвязь между параметрами, характеризующими условия Лауэ и уравнение Брэгга. В условиях Лауэ фигурируют дифракци-

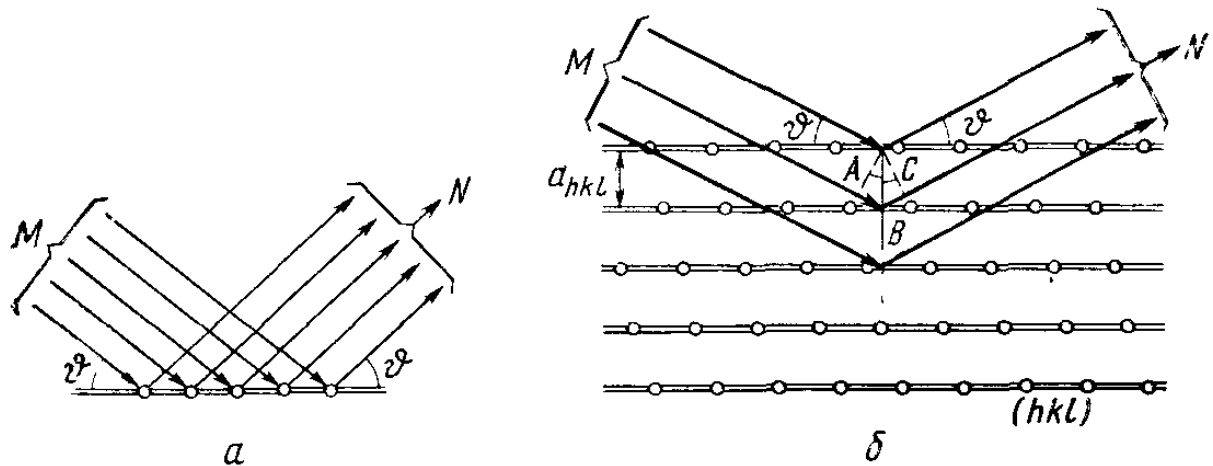


Рис. 28. К выводу уравнения Брэгга:

a — рассеяние рентгеновских лучей двумерной сеткой атомов; *b* — дифракция от серии атомных (узловых) сеток

онные индексы pqr , в уравнении Брэгга — индексы отражающей серии сеток (hkl) и порядок отражения n . Индексы h, k, l по определению равны числу частей, на которые разбиваются серией сеток (hkl) ребра a, b и c элементарной ячейки, а n — разность хода лучей, отраженных соседними плоскостями. Следовательно, nh, nk и nl отвечают разностям хода лучей, рассеянных атомами, отстоящими друг от друга на один период по осям X, Y и Z соответственно. Именно этот смысл имеют целые числа p, q, r в условиях Лауэ. Таким образом, $p = nh, q = nk, r = nl$.

Интерференционное уравнение. Условие Лауэ и уравнение Брэгга, имея алгебраическую форму, по сути выражают связь между геометрическими параметрами — направлениями первичного пучка, дифракционного луча, ориентацией кристалла и его параметрами. Естественно поэтому перейти к векторному выражению этой взаимосвязи.

Пусть серия плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} находится в отражающем положении. Зададим направление первичного пучка единичным векто-

ром S_0 , направление дифракционного луча — единичным вектором S (рис. 29, а). Составим векторную разность $S - S_0$.

Поскольку угол падения равен углу отражения, вектор $S - S_0$ направлен перпендикулярно отражающей серии плоскостей, а поскольку $|S| = |S_0| = 1$, по длине он равен $2 \sin \vartheta$. Следовательно, $S - S_0 = 2 \sin \vartheta N_{hkl}$, где N_{hkl} — единичный вектор, нормальный к плоскостям (hkl) .

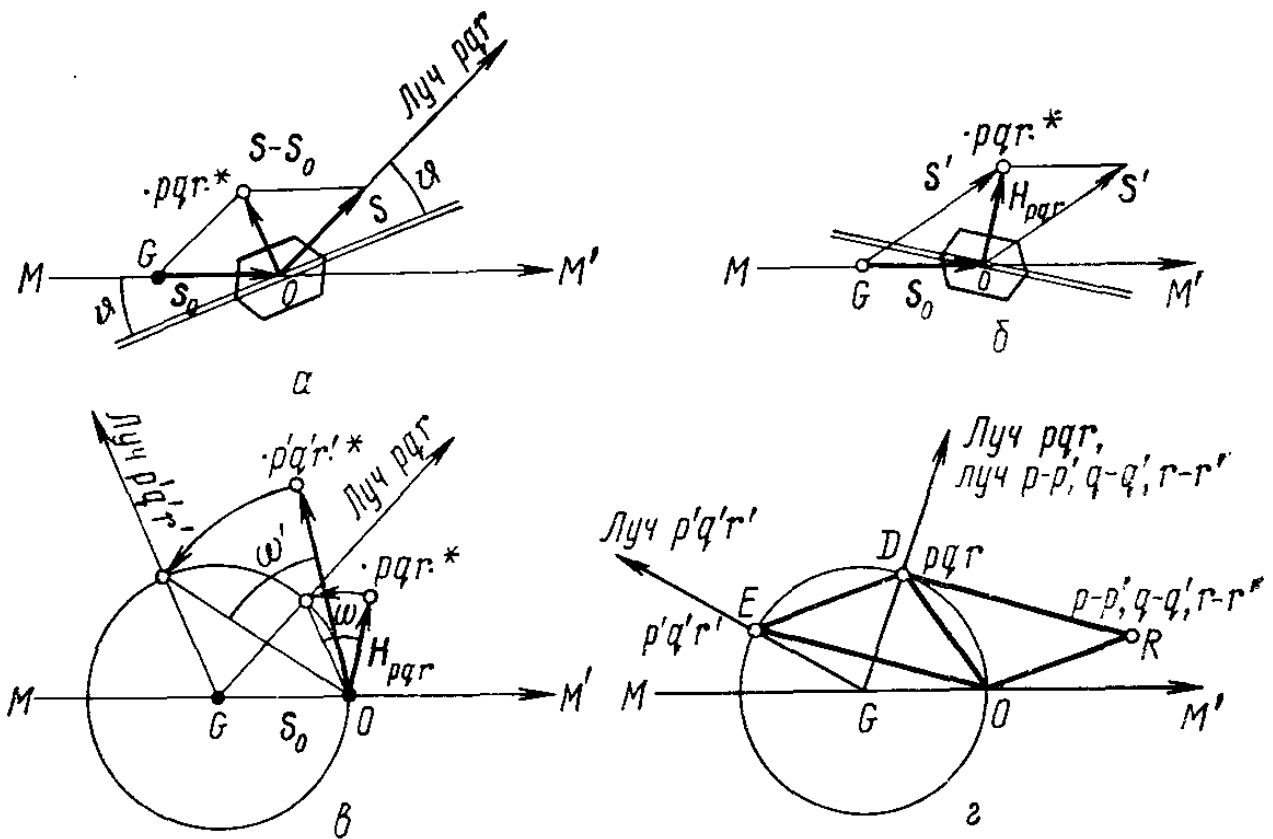


Рис. 29. К выводу и интерпретации интерференционного уравнения: а — кристалл находится в отражающем положении для дифракции pqr ; б — кристалл не находится в отражающем положении; в — поворот кристалла на угол ω в отражающее положение; г — случай одновременных отражений

По уравнению Брэгга $2 \sin \vartheta = \lambda (n/d_{hkl})$. Это означает, что $S - S_0 = \lambda (n/d_{hkl}) N_{hkl}$.

Введем обратную решетку кристалла с масштабным коэффициентом M , равным λ . Величина, стоящая в правой части, согласно (11), представляет собой вектор обратной решетки, проведенный в узел с индексами $\cdot pqr \cdot$ (т. е. $\cdot nh, nk, nl \cdot$). Следовательно,

$$S - S_0 = H_{nhnknl} \cdot \quad (21)$$

Полученное соотношение называется *интерференционным уравнением*. Оно определяет в явной форме взаимосвязь между направлением дифракционного луча S и ориентацией серии плоскостей (hkl) в момент получе-

ния отражения n -го порядка; эта ориентация задается соответствующим вектором обратной решетки \mathbf{H}_{nhnknl} *. Перепишем интерференционное уравнение в форме

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 + \mathbf{H}_{pqr}.$$

Оно, собственно, означает следующее: кристалл находится в ориентации, отвечающей появлению дифракционного луча pqr в том случае, если векторная сумма единичного вектора первичного пучка \mathbf{S}_0 и вектора обратной решетки \mathbf{H}_{pqr} дает вектор единичной длины.

На рис. 29, б показан случай, когда это условие не удовлетворяется: вектор \mathbf{S}' , равный сумме $\mathbf{S}_0 + \mathbf{H}_{pqr}$, по длине явно больше единицы (больше, чем $|\mathbf{S}_0|$); кристалл не находится в отражающем положении. Что нужно сделать, чтобы возник луч pqr ? Ответ на этот вопрос дает рис. 29, в. Вокруг точки G (исходной точки вектора \mathbf{S}_0) проведена сфера единичного радиуса. Узел обратной решетки pqr не находится на поверхности этой сферы. Но если кристалл, а следовательно, и его обратную решетку повернуть против часовой стрелки на некоторый угол ω , то этот узел окажется на поверхности сферы, и векторная сумма $\mathbf{S}_0 + \mathbf{H}_{pqr} = \mathbf{S}$ по абсолютному значению будет равна единице. При этой ориентации и возникает дифракционный луч pqr **.

Для каждого дифракционного луча нужна своя ориентация кристалла. На том же рисунке 29, в показан и другой узел обратной решетки $p'q'r'$ и соответственно вектор $\mathbf{H}_{p'q'r'}$. Для получения дифракционного луча $p'q'r'$ этот вектор (т. е. кристалл) нужно повернуть на иной угол ω' , и направление этого дифракционного луча будет, естественно, уже иным.

* Интерференционное уравнение позволяет также наглядно проследить связь между лауэвским и брэгговским представлением дифракционного эффекта. Если обе части векторного равенства взять по абсолютной величине, то приходим снова к уравнению Брэгга; если же обе части умножить на \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} последовательно, то получим три условия Лауэ. Например,

$$(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0, \mathbf{a}) = a \cos \varphi_1 - a \cos \chi_1 = a (\cos \varphi_1 - \cos \chi_1);$$

$$(\mathbf{H}_{nhnknl}, \mathbf{a}) = (nha^* + nkb^* + nlc^*, \mathbf{a}) = nh\lambda = p\lambda.$$

** Отметим попутно одну особенность рис. 29, в. Дифракционный луч теперь исходит не из точки O , а из точки G . Но это несущественно, поскольку сказанное относится к любому дифракционному лучу. По существу, мы лишь разнесли по разным точкам кристалл (перенесли его в точку G) и начало координат обратной решетки (точка O).

Вспомогательную сферу, позволяющую найти ориентацию кристалла в отражающем положении для любого луча pqr , называют *сферой отражения*.

Возможны такие случаи, когда на поверхность сферы отражения попадают одновременно два узла обратной решетки. Это означает, что помимо измеряемого детектором дифракционного луча pqr одновременно (в другом направлении) возникает второй дифракционный луч $p'q'r'$. Это приводит к изменению амплитуды, а следовательно, и интенсивности измеряемого отражения pqr , причем она может оказаться как пониженной, так и повышенной.

Остановимся на этом несколько подробнее. На рис. 29, *г* точка D -узел pqr на поверхности сферы отражения, точка E -узел $p'q'r'$, также попавший на поверхность сферы отражения при той же ориентации кристалла. Так как мы имеем дело с обратной решеткой, в ней должен быть и узел с индексами $p-p'$, $q-q'$, $r-r'$, расположенный (в момент отражения pqr) в точке R .

Если второй дифракционный луч $p'q'r'$ достаточно интенсивный, то он может создать заметный вторичный дифракционный эффект. Чтобы учесть результаты этого эффекта, нужно принять луч OE за первичный, т. е. перенести начало координат обратной решетки в точку E без изменения ориентации решетки. Точка O совместится с точкой E , а точка R с точкой D , и, следовательно, в направлении GD должен возникнуть не только дифракционный луч pqr , но и вторичный (от луча $p'q'r'$) дифракционный луч $p-p'$, $q-q'$, $r-r'$. Лучи pqr и $p-p'$, $q-q'$, $r-r'$ имеют разную начальную фазу, и в зависимости от сдвига по фазе второй из них может как усилить, так и ослабить луч pqr .

О возможности таких одновременных отражений следует всегда помнить. В современных дифрактометрах (см. ниже) предусматривается возможность избавиться от таких отражений. Ведь для этого необходимо лишь повернуть кристалл на небольшой угол вокруг вектора OD (нормального к серии отражающих плоскостей). При таком повороте узел E сдвинется с поверхности сферы отражения (на рис. 29, *г* «к нам» или «от нас») и луч $p'q'r'$ перестанет существовать.

Интерференционное уравнение вкладывает новое, более глубокое содержание в понятие обратной решетки. Теперь каждый узел ее однозначно связан с определенным дифракционным лучом pqr и может рассматриваться как некое условное изображение этого луча. И наоборот, рентгенограмму, полученную методом вращения или одним из рентгенгонометрических методов, можно считать искаженным изображением (проекцией) определенной части обратной решетки. Способ «искажения» зависит от кинематической схемы каждого из рентгенгонометрических методов. Но коль скоро она известна, переход от рентгенограммы к обратной решетке не представляет труда. А поскольку порядок обозначения узлов в решетке известен, такой переход дает наиболее простую и удобную основу для определения ди-

фракционных индексов (индицирования) рентгенограмм.

Справедливо и обратное. По заданным индексам pqr , а следовательно, и по вектору \mathbf{H}_{pqr} достаточно легко определить и угол ω поворота кристалла из исходного положения в отражающее и направляющие углы дифракционного луча, т. е. найти ориентацию кристалла и положение счетчика в дифрактометре для регистрации дифракционного луча pqr .

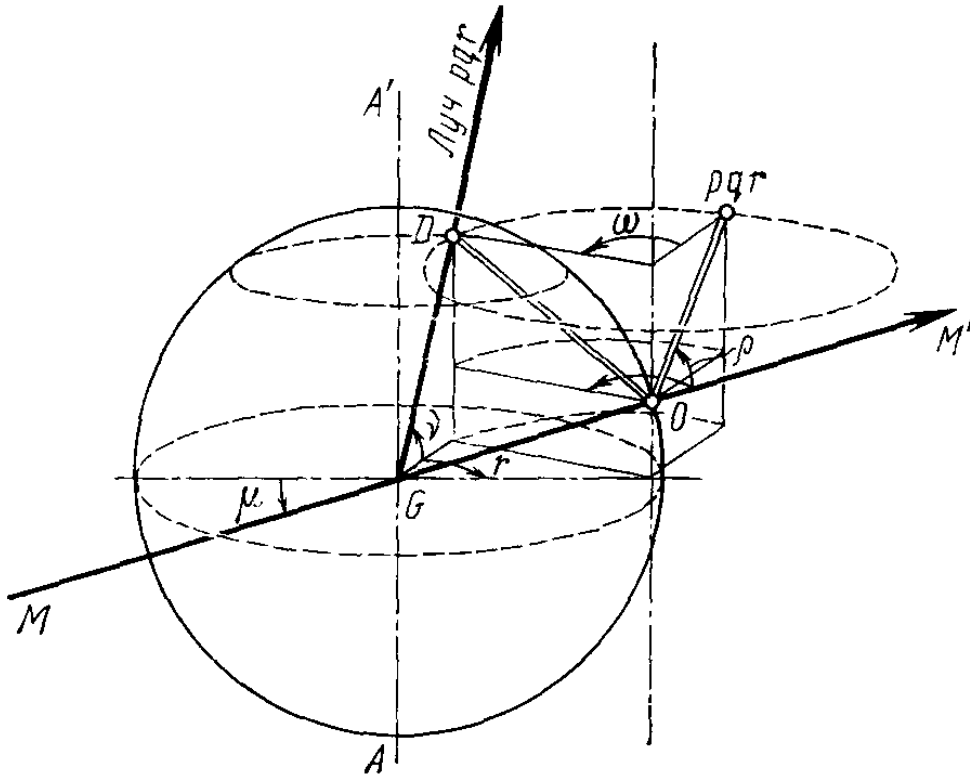


Рис. 30. Общий случай поворота кристалла в отражающее положение

Поскольку далее будут рассмотрены кинематические схемы некоторых наиболее распространенных монокристалльных дифрактометров, следует несколько детальнее остановиться на понятии направляющих углов дифракционного луча.

Рис. 29, в в сущности описывает простейший случай, когда ось вращения направлена перпендикулярно пучку MM' (направлена на нас) и рассматривается вектор \mathbf{H}_{pqr} (и $\mathbf{H}_{p \cdot q \cdot r}$), лежащий в плоскости, перпендикулярной оси вращения (в плоскости чертежа).

На рис. 30 представлен (в иной проекции) более общий случай. Ось вращения AA' кристалла лежит в плоскости чертежа, а первичный пучок MM' , также лежащий в плоскости чертежа, направлен наклонно к оси вращения и образует угол μ с плоскостью, ей перпендикулярной. Выбранный вектор \mathbf{H}_{pqr} образует с той же плоскостью угол ρ .

При вращении кристалла вектор \mathbf{H}_{pqr} описывает конус, и при повороте на угол ω пересекает сферу отражения не в ее экваториальной плоскости, а в точке D кругового сечения, расположенного выше экваториальной плоскости. Соответственно дифракционный луч pqr , идущий из центра сферы отражения через точку пересечения D , направлен наклонно к оси вращения. Его направление

удобно характеризовать двумя углами: углом Υ в его проекции на экваториальную плоскость и углом ν отклонения от экваториальной плоскости.

Понятно, что углы ρ , μ , ν и Υ взаимосвязаны. Эту взаимосвязь нетрудно передать в математической форме. В частности, можно показать, что

$$|H_{pqr}|^2 \cos^2 \rho = \cos^2 \mu + \cos^2 \nu - 2 \cos \mu \cos \nu \cos \Upsilon.$$

Естественно, что в это соотношение вошла и длина вектора обратной решетки, т. е. параметры решетки кристалла a , b , c , α , β , γ и индексы дифракционного луча pqr .

Угол ω независим от остальных углов, поскольку он характеризует угол поворота кристалла из некоторого начального (произвольного) положения в отражающее.

§ 7. Области применения трех методов получения дифракционного эффекта

Метод порошка. Основное достоинство этого метода заключается в простоте аппаратного оформления в сочетании с возможностью получить сразу полный дифракционный спектр исследуемого вещества. Образец в виде маленького цилиндра ставят в центре круговой

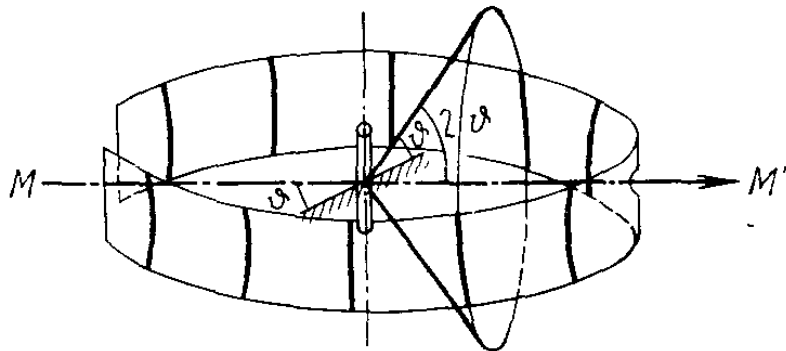


Рис. 31. Схема дифракционной картины, получаемой по методу порошка

кассеты с рентгеновской пленкой (рис. 31). Поскольку один и тот же угол θ с первичным пучком MM' могут иметь кристаллики с разной азимутальной ориентацией, суммарно они создают конус лучей, имеющих одни и те же индексы pqr с осью вдоль MM' . Вся рентгеновская картина — совокупность таких конусов с разными углами полураствора 2θ . На рентгеновской пленке они оставляют след в виде совокупности дужек, симметрично расположенных относительно точки выхода из кассеты первичного пучка.

В принципе не требуется никаких вращательных или поступательных движений ни образца, ни кассеты. Однако для того, чтобы в отражающее положение попало возможно большее число зерен поликристаллического

образца, последний обычно вращают вокруг его оси. Это усиливает контрастность рентгенограммы. В порошковом дифрактометре кассету с пленкой заменяет счетчик — детектор, вращающийся вокруг образца по кругу.

Поскольку в образце присутствуют зерна всех возможных ориентаций, дифракционный спектр, полученный этим методом, является полным. Дебаеграмма может служить рентгеновским паспортом любого индивидуального кристаллического соединения.

Для интерпретации дебаеграммы удобнее всего воспользоваться уравнением Брэгга. Единственной геометрической характеристикой каждого дифракционного луча в этом методе является угол между направлением этого луча и первичным пучком, всегда равный 2θ . Определив θ из рентгенограммы и зная λ , по уравнению (20) получим величину n/d как параметр, характеризующий данную дифракцию. Набор значений n/d вместе с оцененными относительными интенсивностями дифракционных лучей и составляет так называемый «рентгеновский паспорт» каждого индивидуального соединения. Такие паспорта используются в рентгенофазовом анализе как эталоны для идентификации исследуемых образцов*.

Соотношение (3) определяет связь $1/d$ с параметрами решетки и индексами отражающих плоскостей. Заменяв $1/d$ на n/d , а индексы (hkl) на pqr , получим связь n/d с параметрами решетки и дифракционными индексами. Следовательно, по набору n/d , полученному из дебаеграммы, в принципе можно определять параметры решетки и индексы каждого отражения. Эта задача достаточно сложная, так как требуется найти шесть общих параметров и по три целочисленных коэффициента для каждого из n/d . Однако в простейшем случае кубического кристалла, где

$$n/d = \frac{1}{a} \sqrt{p^2 + q^2 + r^2},$$

задача решается простым перебором всех возможных значений $\sqrt{p^2 + q^2 + r^2}$ с целочисленными p , q и r .

Точность определения межплоскостного расстояния d_{pqr} , а следовательно, параметра a зависит от угла отражения θ дифракционного луча. Действительно, если

* Подробнее см.: Васильев Е. К., Нахмансон М. С. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск, Наука, 1985.

$d_{pqr} = n\lambda/2\sin\vartheta$, то абсолютная погрешность определения

$$\Delta d_{pqr} = \frac{n\lambda}{2} \frac{\cos\vartheta}{\sin^2\vartheta} \Delta\vartheta,$$

а относительная

$$\frac{\Delta d_{pqr}}{d_{pqr}} = \frac{\Delta a}{a} = \operatorname{ctg}\vartheta \Delta\vartheta.$$

Отсюда следует, что точность определения параметра быстро повышается с увеличением угла ϑ . Так как конструкция камер для порошковой дифракции позволяет фиксировать на пленке отражения под углами, близкими к 90° , этим методом можно достигнуть весьма высокой точности в определении параметров решетки (вплоть до пятого знака после запятой при термостатировании камер и принятия некоторых других мер, обеспечивающих прецизионность измерения углов ϑ).

С помощью более сложных процедур, но также достаточно надежно, индицируются дебаеграммы кристаллов средней категории (тетрагональных и гексагональных) при условии, что параметры a , c их решетки не слишком велики. Что касается индицирования дебаеграмм кристаллов низших сингоний, то оно сопряжено с большими трудностями и возможно главным образом в тех случаях, когда заранее известны примерные параметры решетки, например, на основе изоструктурности исследуемого вещества и соединения, для которого параметры известны, или при изучении твердых растворов замещения, когда параметры решетки лишь незначительно изменяются по сравнению с (известными) параметрами решетки исходного соединения. В этом заключается основной недостаток метода порошка. Он усугубляется тем обстоятельством, что линии дебаеграммы, отвечающие разным pqr , часто накладываются друг на друга, и в тем большей степени, чем больше параметры решетки.

Поэтому в структурном анализе этот метод используется главным образом при исследовании кристаллов кубической и средних сингоний.

Новые возможности в этой области открывает уже упоминавшийся метод энергодисперсионной дифрактометрии. В отличие от обычного метода порошка для дифракции здесь используется не монохроматическое, а белое излучение рентгеновской трубки*. В соответствии

* Или излучение, получаемое в синхротроне (см. ниже, § 10).

с уравнением Брэгга кристаллики образца, имеющие разную ориентацию, отражают в заданном направлении лучи разной длины волны (если $\vartheta = \text{const}$, то $\lambda = (2d_{hkl}/n) \sin \vartheta = (d_{hkl}/n) \text{const}$). Пользуясь детектором-анализатором квантов по энергии (по длине волны) и порошковым образцом, можно получить полную дифракционную картину при неподвижно закрепленном положении детектора под некоторым углом

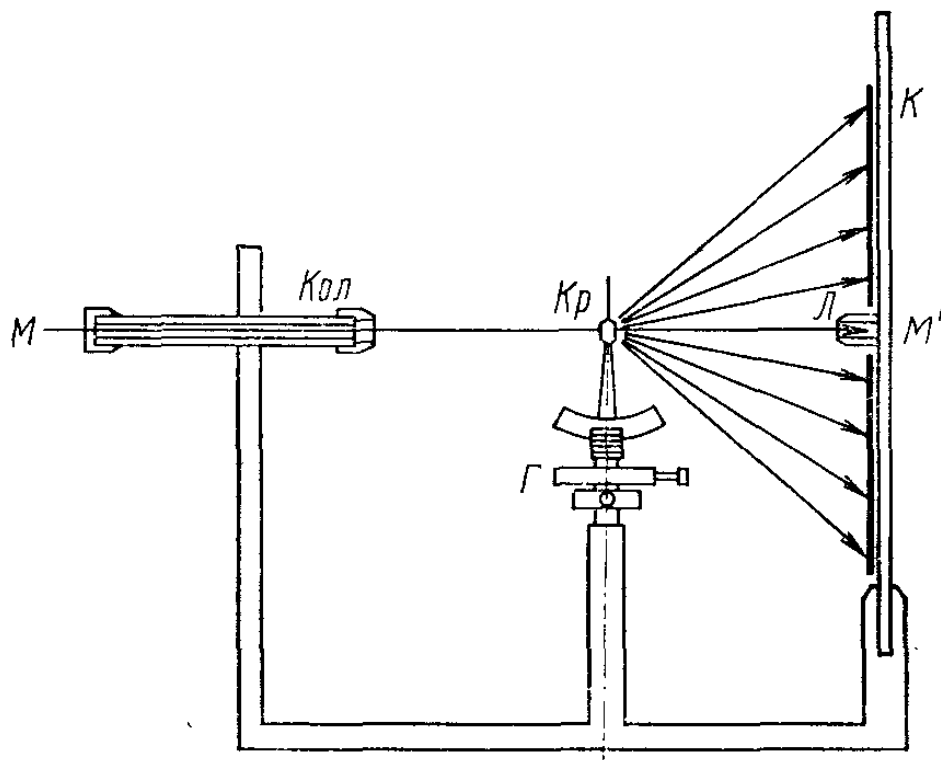


Рис. 32. Схема камеры Лауэ:

Кол — коллиматор, Кр — кристалл, К — кассета, Г — гониометрическая головка, Л — ловушка первичного пучка

$2\vartheta_0$ к первичному лучу*. Такая схема позволяет резко упростить аппаратное оформление прибора и, в частности, получать дифрактограммы образцов, находящихся внутри печей при высокой температуре, с образцов, находящихся в прессе под высоким давлением, с различных точек сложного по конфигурации агрегата и т. д.

Полихроматический метод. Схема рентгеновской камеры для получения рентгенограмм по методу Лауэ (лауэграмм) представлена на рис. 32. Пучок рентгеновских лучей MM' направлен на неподвижный кристалл; плоская кассета с пленкой расположена за кристаллом. На пленке фиксируется лишь часть дифракционного спектра, даваемого кристаллом, хотя, в принципе, мож-

* Понятно, что относительные интенсивности компонент разложения дифракции по λ здесь уже иные, чем на обычной дифрактограмме, так как они зависят и от распределения $I=f(\lambda)$ в первичном пучке.

но было бы воспользоваться и цилиндрической кассетой, значительно расширяющей фиксируемое дифракционное поле*.

Основной недостаток полихроматического метода связан с тем, что все дифрагируемые кристаллом лучи pqr имеют разную длину волны, а это означает, что интенсивности дифракционных лучей в этом методе зависят не только от структуры кристалла, но и от распределения интенсивности по λ в спектре первичного пучка. Последнее к тому же зависит от режима работы рентгеновской трубки. Эта и ряд других особенностей полихроматического метода резко сужают его возможности в структурном анализе. Фактически он используется в основном для решения одной из побочных (предварительных) задач рентгеноструктурного анализа — для определения ориентации кристаллографических осей в исследуемом монокристалле. Такая задача возникает, во-первых, в тех случаях, когда исследуется обломок кристалла, не имеющий правильного габитуса, и, во-вторых, в тех случаях, когда для повышения прецизионности исследования кристаллу путем обкатки придается сферическая форма (см. гл. IV, § 1 и гл. V, § 4). Именно неподвижное положение исследуемого образца в камере Лауэ и делает полихроматический метод незаменимым для решения этой задачи. Ориентация кристаллографических осей находится по определенным правилам на основе расположения дифракционных пятен на пленке**.

В принципе метод Лауэ можно использовать также для решения одной из промежуточных задач структурного исследования — установления точечной группы симметрии кристалла, или, точнее, его класса Лауэ (с учетом закона центросимметричности рентгеновской оптики — см. ниже). Для этого требуется повернуть кристалл так, чтобы с первичным пучком совпал предполагаемый элемент симметрии — ось симметрии и (или) плоскость симметрии. Тогда симметрия в расположении пятен на рентгенограмме отразит именно эти элементы симметрии. Из нескольких лауэграмм, снятых при раз-

* Для решения некоторых специальных задач плоскую кассету с пленкой ставят на пути первичного пучка до кристалла (естественно, предполагается центральное отверстие в кассете для пропускания первичного пучка). Рентгенограммы, полученные таким способом, обычно называют эпиграммами.

** См.: Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. I. Изд-во МГУ, 1964. С. 392—412.

ной ориентации кристалла, можно полностью выявить класс Лауэ. Однако такая переориентация кристалла требует трудоемкой работы по его переклейке с одного держателя на другой и доводке ориентации до точного совпадения нужного кристаллографического направления с первичным пучком. Поэтому в современном (дифрактометрическом) структурном анализе эту стадию исследования обычно опускают и сразу переходят к определению пространственной группы симметрии (см. ниже).

Метод вращения. Этот метод является основным инструментом рентгеноструктурного анализа кристаллов. Главное его преимущество заключается в относительной легкости определения параметров решетки и индирования рентгенограмм (или, альтернативно, — установки кристалла и счетчика в отражающие положения в случае дифрактометрической регистрации лучей). Существенно, конечно, и то обстоятельство, что все дифракционные лучи имеют одну и ту же длину волны, что позволяет воспользоваться наиболее интенсивной K_{α} -линией линейчатого спектра. Основным недостатком метода — необходимость монокристаллического образца исследуемого вещества. К сожалению, этот недостаток непреодолим, и весь современный структурный анализ — определение атомного расположения в элементарной ячейке и решение других, более тонких задач строения (см. гл. V, § 4) — основан на исследовании монокристаллов. Поэтому, в частности, получение достаточно крупных кристаллов в процессе синтеза (кристаллов миллиметрового размера) становится одной из насущных задач химического синтеза.

В течение длительного периода для рентгеноструктурных исследований использовались главным образом рентгеногонометрические схемы метода вращения (с фотографической регистрацией лучей). В настоящее время главным инструментом РСА является монокристалльный дифрактометр.

§ 8. Фотографическая и дифрактометрическая аппаратура рентгеноструктурного анализа монокристаллов

Фотографические монокристалльные приборы конструктивно значительно проще, чем дифрактометрические. Однако оценка интенсивности рефлексов на рентгено-

граммах представляет собой довольно трудоемкую процедуру, а точность оценки относительно невысока.

С другой стороны, в дифрактометрах можно достичь очень высокой точности измерения интенсивности, но сам прибор значительно сложнее как по кинематической схеме (к поворотам держателя кристалла добавляется вращение кронштейна со счетчиком), так и по электронному устройству. Обслуживание дифрактометра требует высокой технической квалификации.

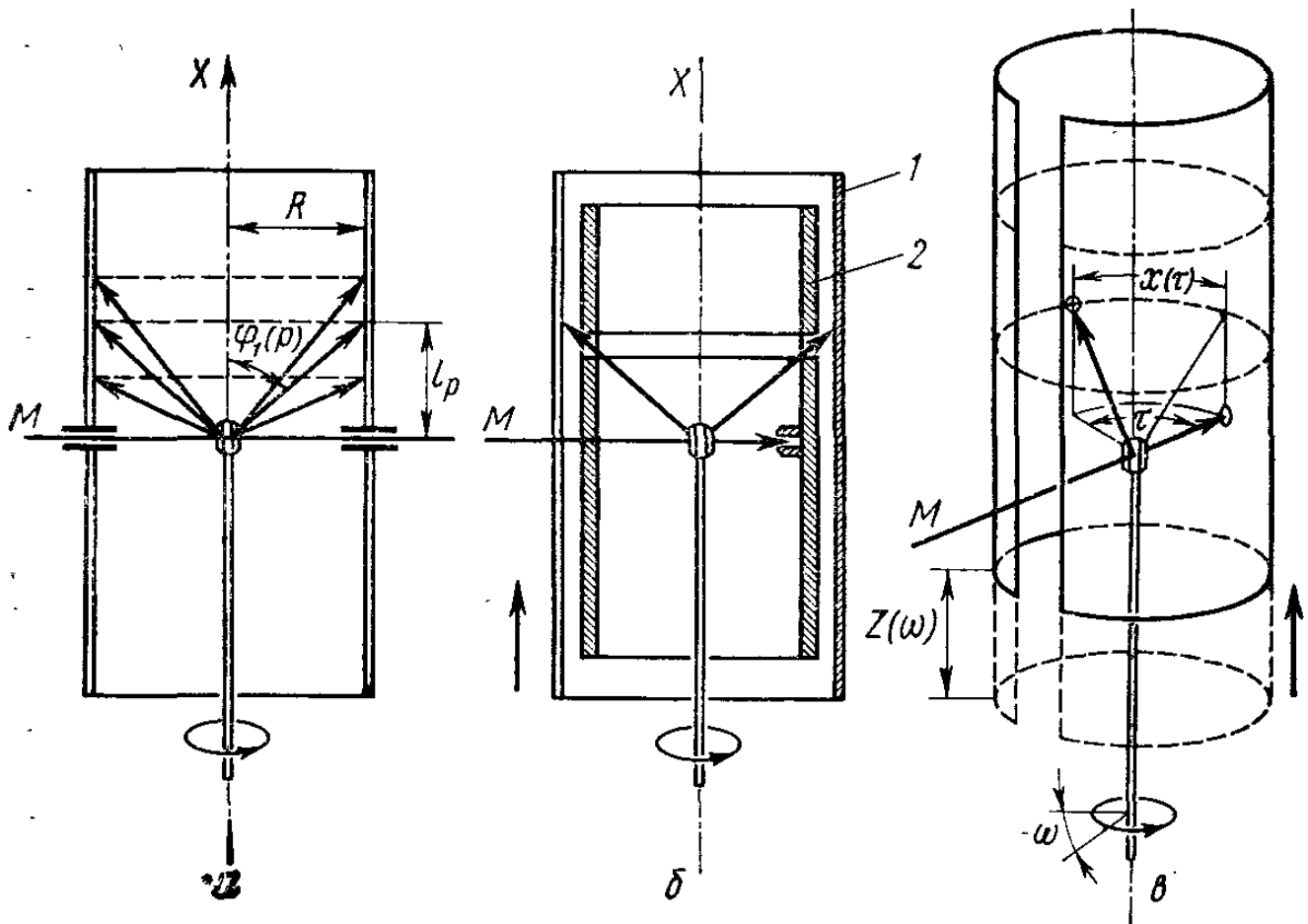


Рис. 33. Схема рентгеновских камер в методе вращающегося кристалла:

а — камера вращения; *б* — рентгенгонометр Вейсенберга; *в* — связь между координатами пятна и углами τ и ω ; 1 — кассета; 2 — экранирующий цилиндр

Фотографическая аппаратура. Простейшая схема прибора для получения рентгенограмм по методу вращения (камера вращения) показана на рис. 33, *а*. Первичный пучок, вырезанный коллиматором, падает на кристалл перпендикулярно оси его вращения. Будем считать, что с осью вращения совмещена кристаллографическая ось X кристалла. Угол χ_1 в первом условии Лауэ остается при вращении неизменным и равен 90° . Поэтому и углы $\varphi_1(\rho)$, отвечающие разным $\rho=1, 2, 3, \dots$, также сохраняют фиксированные значения, что определяет систему конусов, соосных с направлением оси X. Дифракцион-

ния до момента возникновения дифракционного луча, т. е. ориентацию кристалла в момент отражения. Такова в общих чертах схема рентгенгонометра Вейсенберга.

Дифрактометрическая аппаратура. На рис. 34 изображен «трехкružный» дифрактометр — простейший аналог камеры вращения. Кристалл вращается вокруг одной из своих кристаллографических осей (на рис. 34 эта ось расположена вертикально), а детектор рентгеновских лучей перемещается вдоль выбранной слоевой линии (т. е. его ось вращения тоже вертикальна, но независима от оси вращения кристалла). Но, кроме того, у счетчика имеется вторая степень свободы — перемещение его по дуге, необходимое для того, чтобы вывести его на нужную слоевую линию. Таким образом, этот прибор имеет три вращательные степени свободы: одна относится к кристаллу и две — к детектору. Отсюда и название — **т р е х к р у ж н ы й** дифрактометр.

Изображенная кинематическая схема — не единственно возможная и далеко не лучшая. Очевидно, что вывести кристалл в отражающее положение можно многими способами, например вращательным движением кристалла вокруг двух осей, а детектора — вокруг одной оси, или вращательным движением (наклоном) и самой рентгеновской трубки, и кристалла, и детектора и т. д.

Хотя в принципе трех степеней свободы достаточно для того, чтобы вывести кристалл в любое из отражающих положений, а детектор поставить на пути дифракционного луча, современные дифрактомеры обычно являются **ч е т ы р е х к р у ж н ы м и**, т. е. имеют еще одну дополнительную степень свободы вращательного движения. Это обусловлено главным образом двумя причинами. Во-первых, и рентгеновская трубка, и детектор, и гониометрическая головка, несущая кристалл, и их держатели, и дополнительные дуги, несущие детектор или кристалл, занимают определенные объемы и тем самым закрывают некоторые секторы «дифракционного поля» кристалла. Наличие лишней степени свободы позволяет выбрать оптимальные варианты взаимного расположения частей прибора, позволяющие уменьшить такие «слепые» области. Во-вторых, бывает полезно произвести вращение кристалла вокруг оси, совпадающей с нормалью к отражающей серии плоскостей. При таком вращении кристалл, естественно, остается в отражающем положении, и интенсивность дифракционного луча в

принципе должна сохраняться неизменной. Однако вследствие дефектов кристалла или его неправильной (несферической) формы, а также возможного возникновения одновременных отражений и некоторых других эффектов интенсивность луча при таком повороте может колебаться. Указанное вращение позволяет проанализировать причины непостоянства интенсивности и (или) нивелировать погрешности, связанные с неправильной формой кристалла и возникновением одновременных отражений.

Различных кинематических схем четырехкружных дифрактометров может быть еще больше, чем трехкружных. Мы рассмотрим лишь некоторые из них.

На рис. 35, а показана кинематическая схема советских дифрактометров ДАР-М и ДАР-УМБ. Рентгеновская трубка в них не закреплена неподвижно, а может быть повернута относительно горизонтального круга (базы дифрактометра) на угол μ . Кристалл совершает вращение вокруг вертикальной оси (угол ω), держатель детектора имеет две степени свободы: его несущая часть вращается вокруг вертикальной оси (угол Υ); на ней расположена дуга, позволяющая повернуть счетчик вокруг горизонтальной оси (угол ν). Обычно на этом дифрактометре применяется равнонаклонная схема ($\mu = \nu$), т. е. он используется как трехкружный.

На рис. 35, б изображена кинематическая схема советского дифрактометра РЭД-4, дифрактометра Р2₁ и других дифрактометров американской фирмы Николет. Рентгеновская трубка закреплена неподвижно, кристалл имеет три степени свободы, детектор — одну. Ведущая ось кристалла 1 расположена вертикально (угол ω), промежуточная — горизонтально (круг 2, угол χ), ведомая 3 — наклонно (угол ϕ). Детектор может быть повернут вокруг вертикальной оси (угол $\Upsilon = 2\theta$).

Рис. 35, в поясняет кинематическую схему дифрактометра САД-4 голландской фирмы Нониус. Так же, как и в дифрактометрах РЭД-4 и дифрактометрах фирмы Николет, рентгеновская трубка закреплена неподвижно, а детектор может вращаться только вокруг одной — вертикальной — оси (угол $\Upsilon = 2\theta$). Но комбинация трех степеней свободы кристалла здесь уже совершенно иная. Ведущая ось 1—1 снова расположена вертикально (угол ω). На ней на держателе А наклонно, под постоянным углом α к вертикальной оси, расположена вторая — промежуточная — ось 2—2 (угол κ). На этой оси

укреплен фигурный держатель *Б*, при повороте которого вокруг оси κ кристалл совершает движение по конусу с углом полураствора α . На рис. 35, *в* этот держатель

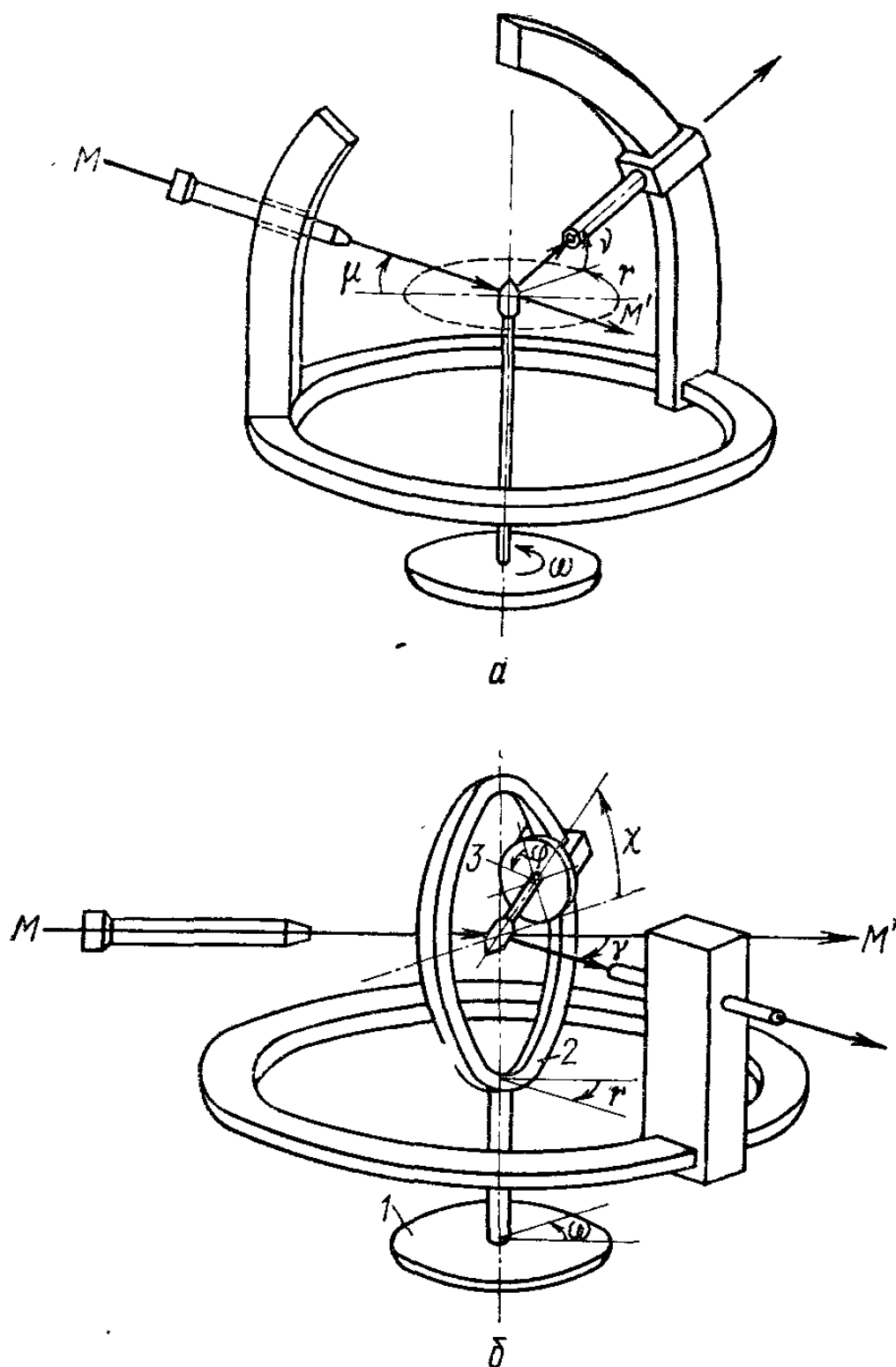
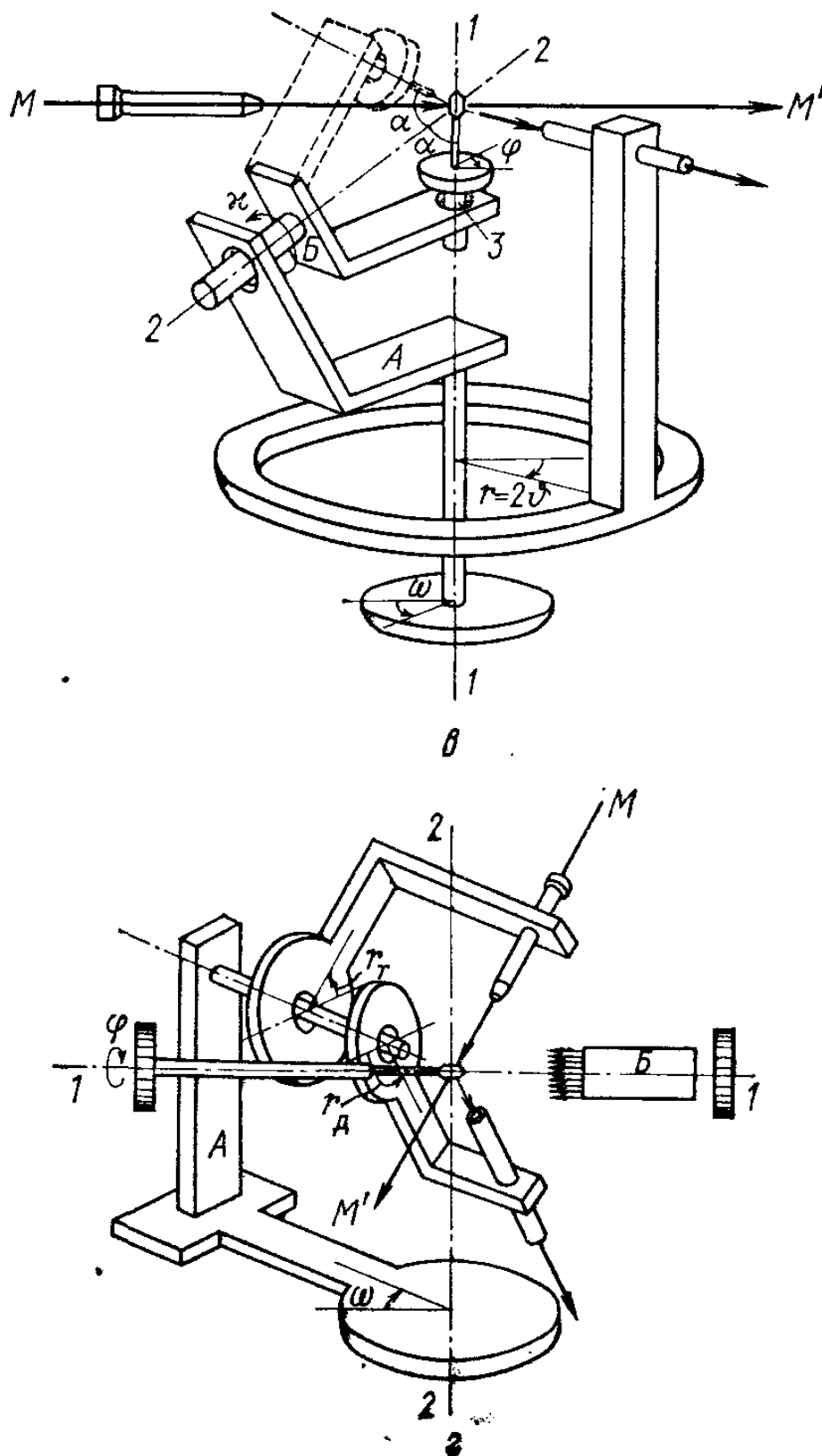


Рис. 35. Кинематические схемы четырехкругных дифрактометров: *а* — ДАР-М и ДАР-УМБ; *б* — РЭД-4 и дифрактометры фирмы Николет; *в* —

изображен в положении, при котором третья — ведомая — ось вращения 3 кристалла (угол φ) расположена вертикально. Пунктиром показано второе — противоположное — расположение держателя *Б*. Вообще же он

может находиться в любом промежуточном положении.

На рис. 35, *г* представлена кинематическая схема экспериментального советского дифрактометра РМД.



САД-4 фирмы Ноннус; *г* — РМД (разработка МГУ и ЛИДФ АН СССР)

Его отличительная особенность заключается в том, что кристалл имеет только одну степень свободы — вращение вокруг оси 1—1 (на рис. 35, *г*, в отличие от предыдущих схем, она показана как горизонтальная ось,

параллельная плоскости рисунка). Зато и рентгеновская трубка, и счетчик имеют по две степени свободы. Одна из них общая. Ведущая ось поворота рентгеновской трубки и детектора 2—2 расположена перпендикулярно оси вращения кристалла (на рис. 35, z — вертикально; угол поворота обозначен как угол ω). Ведомая ось, укрепленная на держателе A , расположена горизонтально. Повороты рентгеновской трубки и детектора вокруг этой оси независимы (они обозначены как углы Υ_T и Υ_D). В результате трубка и детектор вращаются в общей плоскости, но сама эта плоскость (плоскость держателя A) может быть повернута на любой угол ω вокруг вертикальной оси.

Преимущество этой кинематической схемы, предложенной Л. А. Аслановым и соавторами, заключается в том, что коаксиально оси вращения кристалла в дифрактометре можно укрепить любой источник B физического воздействия на кристалл — источник электрического или магнитного поля, лазерного луча и т. п. Для того чтобы воздействие сохраняло постоянную ориентацию относительно кристалла, этот источник может (в зависимости от природы физического воздействия) либо оставаться неподвижным, либо иметь максимально одну степень свободы — вращение вокруг горизонтальной оси (углы φ), синхронное повороту кристалла. Эта возможность позволяет решать актуальные задачи анализа структурных изменений в кристалле, подвергнутом тому или иному физическому воздействию.

Монокристалльные дифрактометры с энергодисперсионной системой регистрации отражений не получили широкого распространения, хотя использование не монохроматического, а белого спектра позволяет существенно упростить кинематическую схему дифрактометра. По существу, в таких приборах используется метод Лауэ: каждый дифракционный луч содержит все порядки отражения от одной и той же серии плоскостей, но с разными длинами волн. Детектор-анализатор квантов по их энергии (частоте) позволяет разделить отражения разных порядков (λ при $n=1$, $\lambda/2$ при $n=2$ и т. д.) без изменения ориентации кристалла и детектора.

Чтобы получить отражения от другой серии плоскостей (hkl), нужно либо изменить ориентацию кристалла при неподвижном детекторе, либо изменить угловое положение детектора при неподвижном кристалле. В пер-

вом случае угол $2\theta_0$, а следовательно, $\sin \theta_0$ остаются постоянными, и кристалл «отбирает» те длины волн λ_i , $\lambda_i/2$, $\lambda_i/3$, ..., которые отвечают каждой серии (hkl) при ее ориентации под углом θ_0 к первичному пучку. При полном обороте кристалла детектор зафиксирует все отражения экваториальной слоевой линии. Для получения полной дифракционной картины кристалл должен иметь две степени свободы угловых перемещений.

Во втором случае (неподвижный кристалл) углы отражения θ разных серий плоскостей различны, и для регистрации луча, отраженного под углом 2θ (снова всех порядков с λ_i , $\lambda_i/2$, $\lambda_i/3$...), требуется соответствующим образом расположить детектор. Последний тоже должен иметь две степени свободы углового перемещения.

Естественно, что возможна и промежуточная схема — поворота и кристалла, и детектора. В частности, можно имитировать схему обычного дифрактометра, работающего по методу перпендикулярного пучка (см. рис. 34): кристалл вращается вокруг оси, перпендикулярной первичному пучку, а детектор наклоняется по дуге для регистрации лучей заданной слоевой линии (и остается неподвижным в процессе регистрации всех лучей этой линии).

Основной недостаток монокристалльной энергодисперсионной дифрактометрии тот же, что и у порошковой и у метода Лауэ, — зависимость интенсивности дифракционных лучей от распределения интенсивности по длинам волн в белом спектре первичного пучка.

§ 9. Автоматизация рентгеноструктурного эксперимента

Усовершенствование дифракционной аппаратуры обоих типов (фотографической и дифрактометрической) привело к полной или почти полной автоматизации экспериментальной части структурного исследования. При фотографической технике регистрации используются автоматические микроденситометры — приборы, в которых производится измерение степени почернения пятен отснятой и проявленной рентгеновской пленки с одновременным определением координат каждого пятна, а следовательно, и его дифракционных индексов. Прибор работает с управляющей вычислительной машиной, которая не только дает распоряжения о смещениях столика

с пленкой, измерении интенсивности очередного пятна и фона вблизи него, но производит и первичную обработку результатов — трансформирует степень почернения пятна в интенсивность отражения, очищенную от интенсивности фона.

Однако основное направление развития техники рентгеноструктурного анализа связано с автоматизацией приборов, регистрирующих дифракционные лучи с помощью счетчиков элементарных частиц. Схема работы автоматического дифрактометра, сочлененного с двумя электронными вычислительными машинами, в общих чертах выглядит следующим образом.

Кристалл в дифрактометре устанавливается в некоторой произвольной, заранее неизвестной ориентации. По сигналу, поступающему от управляющей вычислительной машины, кристалл и счетчик «прощупывают» некоторые заданные области поворотов и отыскивают несколько дифракционных лучей. По параметрам (установочным углам) этих лучей управляющая ЭВМ рассчитывает ориентацию осей кристалла в его исходном положении, определяет и уточняет параметры решетки a , b , c . После этого она рассчитывает установочные углы для каждого луча pqr последовательно, переводит кристалл и счетчик в соответствующее положение и измеряет интенсивность дифракционного луча, а также интенсивность фона вблизи отражения. Все данные измерений поступают в управляющую ЭВМ и подвергаются первичной обработке (вычитание фона, учет поправки на «дрейф» интенсивности первичного пучка и др.).

Результаты фиксируются в блоках памяти машины и после накопления (отдельными порциями или целиком) передаются в память второй — обрабатывающей — ЭВМ. Эта передача может осуществляться либо по прямому каналу связи, либо переносом магнитной или перфорационной ленты с одной ЭВМ на другую.

После накопления в памяти второй ЭВМ всех дифракционных данных она приступает к дальнейшей математической обработке, т. е. к непосредственному анализу структуры кристалла.

§ 10. Методы ускорения дифрактометрического эксперимента

При съемке кристаллов белков, нуклеиновых кислот и других объектов с очень большими параметрами решетки, когда общее число отражений достигает нескольких десятков или сотен тысяч, а также при съемке кристаллов, нестабильных во времени или разлагающихся под действием рентгеновского излучения, возникает необходимость ускорения рентгеновского эксперимента. Один из естественных методов ускорения — повышение мощности рентгеновских трубок, в частности, использование трубки с вращающимся анодом или переход к другим источникам мощного γ -излучения. Так, все шире используется синхротронное излучение, т. е. γ -излучение, возникающее при ускорении (устойчивом круговом движении) электронных пучков в синхротронах. Синхротронное излучение содержит γ -кванты разной энергии и, следовательно, является аналогом белого спектра рентгеновской трубки. Но даже при монохроматизации посредством отражения от кристалла-монокроматора, связанной с ослаблением интенсивности на один порядок, интенсивность синхротронного излучения остается выше интенсивности характеристического излучения обычной рентгеновской трубки примерно на два порядка.

Понятно, что наибольший выигрыш синхротронное излучение дает при работе по методу энергодисперсионной дифрактометрии, где используется непосредственно весь спектр γ -излучения синхротрона. Именно для использования этого источника лучей и разрабатываются главным образом энергодисперсионные дифрактометры.

Второй метод ускорения эксперимента — замена последовательного измерения отражений в обычных дифрактометрах одновременным измерением многих дифракционных пучков с помощью специальных устройств. В настоящее время разработаны так называемые многоканальные дифрактометры, оснащенные системой из нескольких (трех или пяти) параллельно перемещаемых счетчиков, которые регистрируют дифракционные лучи, возникающие одновременно (или почти одновременно) на разных слоевых линиях в процессе вращения кристалла. Эти приборы предназначены специально для кристаллов с большими периодами повторяемости, т. е.

с большими размерами элементарной ячейки*. Все более широкое распространение получают в мировой практике координатные детекторы, как одномерные, так и двумерные. Одномерный координатный детектор позволяет измерять интенсивность всех дифракционных лучей одной слоевой линии (в том числе возникающие одновременно) с регистрацией угловой координаты (а следовательно, и индексов) каждого луча. Аналогично двумерный координатный детектор позволяет регистрировать дифракционные лучи всех слоевых линий.

Простейший координатный детектор — мозаика из малогабаритных (газоразрядных или полупроводниковых) счетчиков в виде одномерной цепочки или двумерной сетки. Разрабатываются дифрактометры с координатными детекторами телевизионного типа, состоящими из рентгеновского электронно-оптического преобразователя в сочетании с телевизионной трубкой. Для регистрации угловых координат дифракционных лучей используются также различного типа линии задержки. В целом вся эта техника находится еще в стадии разработки, и пока рано судить, какая схема окажется наиболее приемлемой для массового использования.

§ 11. История развития методики и техники структурных исследований кристаллов

В истории методологического и технического развития рентгеноструктурного анализа можно наметить несколько этапов. Первый из них — до 1935 г. период метода «проб и ошибок». Это яркое название подразумевает, что модель размещения атомов по ячейке кристалла приходилось «придумывать» на основе косвенных физико-химических данных и качественного анализа общей картины дифракции. Проверкой служило соответствие между интенсивностью дифракционных лучей, отвечающих модели, и интенсивностью лучей, полученных экспериментально.

Начало второму периоду положила работа А. Л. Паттерсона, предложившего (1935) первый «прямой» метод анализа структуры по дифракционным данным, не требующий задания априорной ее модели. Метод, как правило, позволял размещать — однозначно или по ограни-

* Поэтому в названии прибора обычно присутствует слово «биологический», например трехканальный ДАР-Б — дифрактометр автоматический рентгеновский биологический.

ченному числу вариантов — лишь наиболее тяжелые атомы кристаллической структуры, и поэтому на первых порах имел лишь ограниченную область применения. В 1952 г. три автора — В. Г. Захариазен, В. Кокрен и Д. Сейр одновременно и независимо предложили принципиально иной (так называемый «статистический») подход к решению структурной задачи, не требующий обязательного присутствия в кристалле тяжелых атомов. В последующие годы усилиями многих авторов оба подхода были дополнены многими идеями, значительно расширившими их возможности, что привело к созданию двух общих методов решения структурной задачи — паттерсоновского и статистического — со своей внутренней логикой, последовательностью проведения вычислительных операций и выявления деталей структуры.

Наконец, во второй половине 60-х годов были разработаны автоматические дифрактометры, управляемые ЭВМ, — приборы, позволившие полностью автоматизировать процесс получения экспериментальных данных. В сочетании с автоматизацией всех ключевых моментов расшифровки структуры это привело в начале 70-х годов к технической революции структурного анализа — к резкому сокращению времени проведения исследования, существенному повышению возможностей исследования сложных структур, общему повышению точности структурных данных. Период, начавшийся во второй половине 60-х годов, можно назвать эпохой постепенной автоматизации структурного анализа.

Тем не менее нельзя сказать, что расшифровка кристаллической структуры превращается в чисто техническую задачу. Всегда остается проблема наиболее рационального выбора метода исследования и правильной стыковки его отдельных этапов, связанной с обоснованным выделением опорных параметров на промежуточных стадиях анализа, — словом, проблема стратегии и тактики решения конкретной структурной задачи, не говоря уже о грамотной профессиональной интерпретации конечных результатов.

Реально так называемый «автоматический структурный анализ», о котором много говорят в последнее время на основе поверхностного представления о сути дела, возможен только в отношении сравнительно простых объектов и только в руках квалифицированных специалистов.