

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

В. П. Казіміров

Е. Б. Русанов

РЕНТГЕНОГРАФІЯ КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Навчальний посібник



УДК 544:548.734(075.8)

ББК 24.5:22.346я73

К 14

Рецензенти:

д-р хім. наук, проф. С. А. Неділько

д-р фіз.-мат. наук, проф. А. П. Поліщук

*Рекомендовано до друку вченою радою хімічного факультету
(протокол № 2 від 23 вересня 2015 року)*

*Ухвалено науково-методичною радою
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
від 23 грудня 2015 року (протокол № 2-15/16 н.р.)*

Казіміров В. П.

К14 Рентгенографія кристалічних матеріалів : навч. посіб. /
В. П. Казіміров, Е. Б. Русанов. — К. : ВПЦ "Київський університет", 2016. — 287 с.

ISBN 978-966-439-402-1

Розглянуто питання генерації рентгенівських променів, взаємодії з речовинами, поглинання, розсіювання, тонка структура рентгенівських спектрів поглинання, умови погасання. Значної уваги заслуговує викладення основ рентгеноструктурного аналізу та застосування рентгенівських променів у наукових дослідженнях.

Для студентів хімічного факультету.

УДК 544:548.734(075.8)

ББК 24.5:22.346я73

ISBN 978-966-439-402-1

© Казіміров В. П., Русанов Е. Б., 2016

© Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
ВПЦ "Київський університет", 2016

ВСТУП

Відкриття рентгенівських променів у кінці XIX століття стимулювало появу нових методів дослідження в різних галузях науки і техніки. Нині важко знайти область діяльності людини, де б ці промені не застосовувалися тією чи іншою мірою. Є багато сучасних досягнень у дослідженні будови матерії і створенні нових матеріалів та речовин, без яких важко уявити сьогоденне життя і які значною мірою зобов'язані своєю появою рентгенівським променям. І, звичайно ж, рентгенівські методи, як надійний та ефективний інструмент дослідження структури речовини, зробили неоціненний внесок у розвиток хімічної науки та матеріалознавства в цілому.

Рентгенівські промені – це електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі в діапазоні 10^{-1} – 10^3 Å. Ці промені містяться в невидимій частині спектра, унаслідок чого в іноземній науковій літературі до цього часу їх називають невідомими променями (X-ray). Враховуючи широкий частотний діапазон, рентгенівське випромінювання умовно можна поділити на жорстке (промені з довжиною хвилі 0,1–10 Å), м'яке (промені з довжиною хвилі 10–300 Å) та ультрам'яке (промені з довжиною хвилі 300–1000 Å), що певною мірою впливає на інтенсивність їхньої взаємодії з речовинами – поглинання, проникнення, фотографічна та іонізаційна дії тощо. Основне практичне використання рентгенівського випромінювання обумовлене його хвильовою природою та порівняно малою довжиною хвилі. Це дало можливість ефективно використовувати рентгенівські промені при дослідженні структури кристалів (рентгеноструктурний аналіз), фазового складу речовини (рентгенофазовий аналіз), внутрішньої неоднорідності матеріалів – наявність пор, тріщин, різнорідних включень тощо (рентгенівська дефектоскопія), а також при розробці високочутливих та експресних методів хімічного аналізу (рентгеноспектральний аналіз). Усі ці методи відзначаються високою надійністю, чутливістю та універсальністю. Відкриття рентгенівських променів подарувало людству потужний мікроскоп, у тисячі разів досконаліший за будь-який оптичний мікроскоп, що дало поштовх розвитку нових напрямків у науці та техніці.

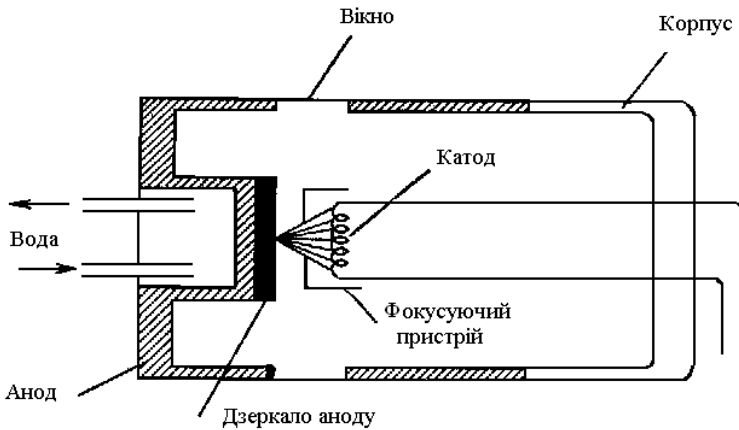
Розділ 1

ПРИРОДА РЕНТГЕНІВСЬКОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

1.1. Одержання рентгенівських променів

1.1.1. Рентгенівські трубки

Рентгенівське випромінювання виникає при різкому гальмуванні електронів у матеріальному середовищі, а також при взаємодії γ -випромінювання з матеріалами. Пристрій, в якому генерується рентгенівське проміння, називається рентгенівською трубкою (рис. 1.1).



**Рис. 1.1. Схема рентгенівської трубки
з гарячим катодом**

Катодом є вольфрамова спіраль, через яку пропускають електричний струм, що спричиняє термоелектронну емісію. Електрони, які при цьому утворилися, під дією високої напруги між

полюсами трубки з великою швидкістю прямують до анода. Різне гальмування електронів на поверхні анода викликає появу рентгенівського проміння. Оскільки на генерацію рентгенівського проміння витрачається близько 1 % кінетичної енергії електронів, то залишок її перетворюється на теплову енергію, що приводить до значного нагрівання анода. Звідси впливає необхідність ефективного охолодження анода, що, у більшості випадків, здійснюється проточною водою.

Конструкція рентгенівських апаратів передбачає автоматичне вимкнення високої напруги у разі припинення подачі води або значному падінні тиску у водопровідній мережі. За примусового охолодження анода рентгенівської трубки водою необхідно його заземлити. Для ефективного охолодження трубки потрібно 3–5 л води. Воду раніше використовували водопровідну, а потім її скидали в каналізацію, тепер вона циркулює в замкненій системі, де охолоджується за допомогою додаткових теплообмінників та використовується повторно.

Вода для охолодження не повинна містити агресивних речовин та нерозчинних частинок, оскільки це викликає забруднення каналів рентгенівської трубки з подальшим зниженням потоку охолоджувальної рідини та перегріванням анода, що може призвести до падіння інтенсивності випромінювання або навіть виходу трубки з ладу. Підвищений вміст розчиненого у воді діоксиду вуглецю та кисню також викликає прискорену корозію внутрішніх частин рентгенівської трубки, виготовлених із міді. Інтенсивне нагрівання обумовлює певні вимоги до матеріалу анода, а саме: матеріал повинен мати високу теплопровідність, малу хімічну активність та високу температуру плавлення. У більшості випадків корпус анода виготовляють із міді у формі масивного пустотілого циліндра, в основу якого впресовано пластинку з відповідного матеріалу – дзеркало анода. Виготовлення металевих частин рентгенівської трубки переважно з міді викликано її високою теплопровідністю. Саме на дзеркалі анода відбувається гальмування електронів і генерація рентгенівського випромінювання. У трубках для рентгеноструктурного аналізу дзеркало анода найчастіше виготовляють із міді, заліза, хрому, кобальту, нікелю, молібдену, срібла. Максимальна потужність, яку можна підвести до рентгенівської трубки, залежить від теп-

лопровідності, температури плавлення матеріалу анода та розміру фокуса. Так, за однакових умов експлуатації, рентгенівські трубки з анодами з кобальту та, зокрема, заліза мають найменшу допустиму потужність, а рентгенівські трубки з молібденовим або вольфрамовим анодом є найпотужнішими. Зазвичай рентгенівські трубки працюють при силі струму в десятки міліампер і напрузі 40–50 кВ. Проте навіть короточасне перевищення режимів струму та напруги, або робота трубки тривалий час в режимі максимальної потужності, призводять до швидкого виходу її з ладу або ж до значного падіння інтенсивності рентгенівського випромінювання, яке генерується.

Рентгенівське випромінювання виходить із трубки через одне або декілька вікон із тим, щоб можна було розмістити відразу декілька зразків для дослідження. Вікна мають бути вакуумнощільними і достатньо прозорими для рентгенівських променів. Таким вимогам відповідають матеріали з легких елементів, наприклад берилію, котрий використовується як матеріал для вікон у вигляді тонких пластинок завтовшки 0,3 мм. Безперечною перевагою берилію є те, що його можна припаяти до металевого корпусу трубки. Проте берилій є високотоксичним металом і потребує обережного поводження, через що вікна зазвичай додатково покривають тонким шаром захисного лаку органічного походження або навіть "легкого" боратного скла, що запобігає контакту берилію зі шкірою.

Для поліпшення умов експлуатації гарячого катода та запобігання небажаних взаємодій електронів із молекулами газу, що може спричинити виникнення газового розряду, у трубці створюється вакуум на рівні $10^{-6} \div 10^{-7}$ мм рт. ст. Якщо вакуум є сталим, то такі трубки називають *запаяними*, якщо ж він підтримується за допомогою вакуумних насосів лише у процесі роботи, то такі трубки називають *розбірними*. Крім цього, трубки розрізняють за принципом одержання електронів – трубки з гарячим катодом (електрони отримують у результаті термоелектронної емісії) та іонні трубки або трубки з холодним катодом (електрони одержують у результаті бомбардування холодного катода іонами в полі високого потенціалу).

Форма катода визначає форму фокуса рентгенівської трубки – площі на аноді, котра бомбардується електронами для одер-

жання рентгенівських променів. Лінійний фокус мають у разі, якщо катод має форму лінійної спіралі (рис. 1.2), круглий фокус виникає від катода у формі конусної спіралі (рис. 1.3).

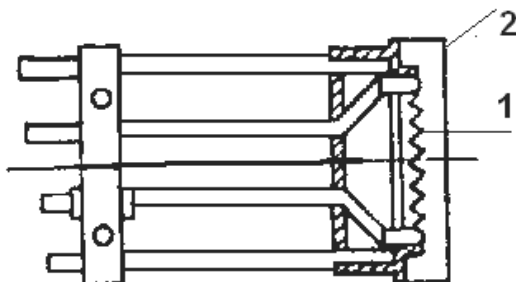


Рис. 1.2. Схема катода рентгенівської трубки з лінійним фокусом: 1 – вольфрамова спіраль, 2 – фокусиуючий пристрій

Високої концентрації електронів у пучку досягають за допомогою фокусиуючого пристрою біля катода, на який подається від'ємний потенціал (рис. 1.3).

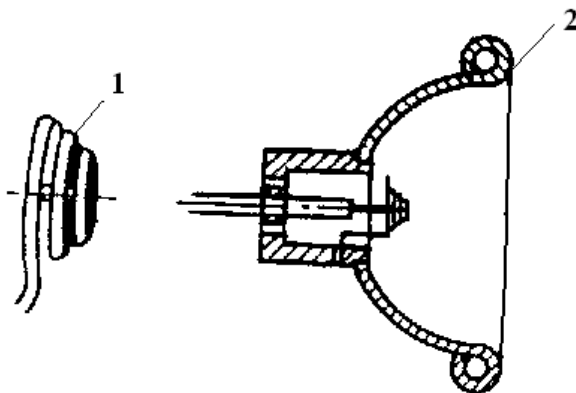


Рис. 1.3. Схема катода рентгенівської трубки із круглим фокусом: 1 – вольфрамова спіраль, 2 – фокусиуючий пристрій

За розмірами фокуса розрізняють рентгенівські трубки з широким ($2 \times (10 \div 12)$ мм), нормальним (1×10 мм) та гострим ($0,4 \times 8$ мм) фокусом. Окрім цього, існують спеціальні трубки з довгим та гострим фокусом ($0,4 \times 12$ мм), котрі мають у 1,5 рази більшу потужність розсіяння на аноді порівняно з гострофокусними трубками, а тому вищу інтенсивність та яскравість випромінювання. Гострофокусні трубки використовують у сучасних рентгенівських апаратах найчастіше, оскільки вони дають можливість отримати пучки рентгенівських променів із найбільшою яскравістю та щільністю при однаковій потужності на аноді. Це збільшує роздільну здатність та чутливість приладів, зменшує час отримання експериментальних даних, уможлиблює роботу зі зразками значно меншої ваги та розміру.

Сучасні рентгенівські трубки мають максимальну потужність розсіяння на аноді 3 кВт. При стандартній напрузі на трубці 50 кВ така потужність виникає при струмі 60 мА. Проте з досвіду використання рентгенівських трубок випливає, що велика тривалість їх роботи може бути досягнута лише за умови ощадливого режиму експлуатації, при якому потужність на аноді не перевищує половини максимально можливої.

Для розв'язування спеціальних задач, пов'язаних із необхідністю одержання рентгенограм із високою роздільною здатністю, потрібно використовувати трубки з великою питомою потужністю рентгенівського пучка, що, за всіх інших рівних умов, визначається розмірами фокуса. Наприклад, при просвічуванні будь-якого зразка зображення буде тим контрастніше, чим менший розмір фокуса рентгенівської трубки. Розрізняють **дійсний** та **ефективний** розміри фокуса. **Дійсний** розмір фокуса визначається площею перетину електронного пучка поверхнею анода (рис.1.4). **Ефективний** розмір – це проекція дійсного фокуса на площину, перпендикулярну вибраному напрямку. У трубках для структурного аналізу поверхня анода розташована перпендикулярно до потоку електронів, а кут виходу рентгенівських променів складає $3\text{--}6^\circ$. Це відбувається завдяки зміщенню центрів вікон трубки над поверхнею анода на 2 мм, що заодно запобігає негативному впливу нерівностей на поверхні анода на інтенсивність рентгенівського випромінювання. Якщо дійсний розмір фокуса дорівнює $10\text{ мм} \times 1\text{ мм}$, то поздовжня його проекція буде квадратом розміром $1\text{ мм} \times 1\text{ мм}$ (точковий фокус), а поперечна

– лінією розміром $10 \text{ мм} \times 0,1 \text{ мм}$ (лінійчастий фокус). За такої форми дійсного фокуса у трубці роблять чотири вікна – два вздовж лінії фокуса симетрично по обидві сторони, а два – перпендикулярно їй. На практиці, зазвичай, використовують вікна, що розташовані в напрямку лінії фокуса, оскільки при цьому досягають більшої інтенсивності та щільності випромінювання в певній точці, а розбіжність рентгенівських променів є найменшою, що сприяє підвищенню якості отриманих результатів та ефективності експерименту в цілому.

У більшості випадків реалізується саме прямокутна (лінійна), а не кругла форма фокуса, оскільки при цьому досягають рівномірнішого відводу теплоти від анода, що дає можливість підтримувати більш високу напругу на трубці. Окрім цього, при малому куті виходу збільшується навантаження на одиницю площі фокуса, що веде до збільшення інтенсивності рентгенівського випромінювання. Зауважимо, що економічно вигідними є трубки з нормальним фокусом $10 \text{ мм} \times 1 \text{ мм}$ та максимальною потужністю $1,5\text{--}2 \text{ кВт}$, а також гострофокусні з максимальною потужністю $2\text{--}3 \text{ кВт}$ та розмірами фокуса $0,4 \text{ мм} \times 8 \text{ мм}$ або $0,4 \text{ мм} \times 12 \text{ мм}$, питома потужність яких становить, відповідно, $150\text{--}200 \text{ Вт/мм}^2$ та 600 Вт/мм^2 .

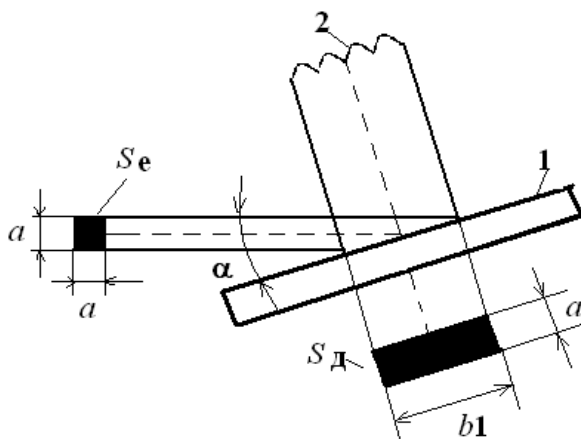


Рис. 1.4. Дійсний (S_d) та ефективний (S_e) розміри фокуса рентгенівської трубки з нерухомим анодом:

α – кут виходу рентгенівських променів, 1 – корпус анода,
2 – вольфрамова спіраль катода

Потужність рентгенівських трубок, що визначає інтенсивність рентгенівського випромінювання, значною мірою залежить від теплопровідності матеріалу анода та ефективності системи охолодження анода. Наприклад, якщо анод виготовити з іншого матеріалу, окрім міді, золота чи срібла, що мають високу теплопровідність, або з тугоплавких молібдену та вольфраму (із підкладкою з тієї ж міді), то потужність трубки помітно зменшується. Безмежне збільшення потужності електронного пучка в рентгенівській трубці неможливе, оскільки потужність лімітована також і теплопровідністю матеріалу анода. При високій питомій тепловій потужності, що припадає на одиницю площі анода, виникає поступове псування "дзеркала" анода, обумовлене частковим розплавленням та навіть прогоранням матеріалу анода з подальшим порушенням вакууму. Значного збільшення потужності можна досягти, якщо обернути анод навколо власної осі, паралельної напрямку електронного пучка. При цьому бомбардуванню підлягають різні ділянки поверхні анода, що полегшує відведення теплоти, завдяки експозиції компактним та потужним електронним пучком зі значно більшої площі анода за одиницю часу, що і забезпечує суттєве підвищення потужності (до 15–20 кВт) рентгенівської трубки. Схеми конструкцій джерел з обертовим анодом, що використовуються на практиці, наведено на рис. 1.5.

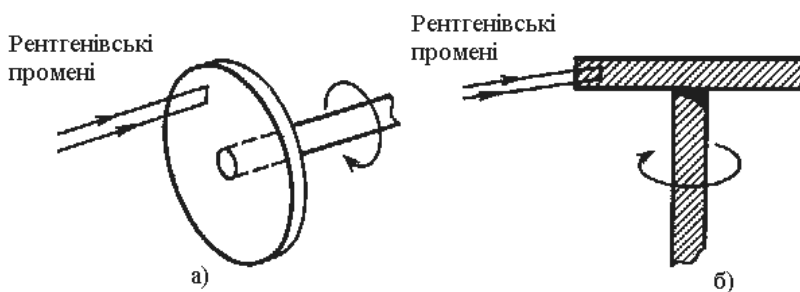


Рис. 1.5. Конструкції анода, що обертається

Вал, на якому закріплено анод, обертається зі швидкістю 2000–3000 об/хв, причому анод розташовують як горизонтально,

так і вертикально відносно пучка електронів. У конструкції є певні технічні складнощі, обумовлені необхідністю підтримувати високий вакуум у системі юстування та забезпеченням ефективного охолодження анода при обертанні. Ці проблеми успішно вирішено, проте обладнання з анодом, що обертається, значно складніше у використанні та набагато дорожче порівняно зі звичайними рентгенівськими трубками. Розглянуті трубки часто випускають із двома фокусами, для чого в катодному вузлі послідовно, уздовж спільної осі, розміщують дві лінійні підігрівальні вольфрамові спіралі різної довжини, причому коротша з них розміщена ближче до центра анода. Схему реалізації такої системи для анода у формі зрізаного конуса показано на рис. 1.6.

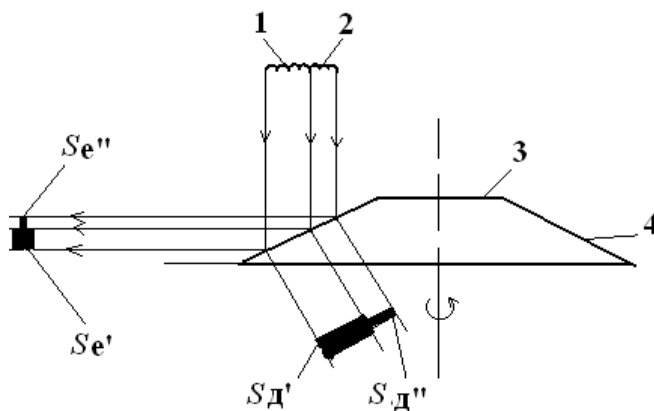


Рис. 1.6. Дійсний (S_d) та ефективний (S_e) розміри фокуса у двофокусній рентгенівській трубці з анодом, що обертається: 1, 2 – вольфрамова спіраль катода, 3 – корпус анода, 4 – дзеркало анода

Важливою характеристикою рентгенівської трубки є її потужність (W), що визначається співвідношенням:

$$W = U_m \cdot I_a, \quad (1.1)$$

де U_m – максимальна напруга (В), I_a – сила анодного струму (А). Під електричними характеристиками трубки розуміють такі залежності:

$$\begin{aligned} I_a &= f(I_k), & U &= \text{const}, \\ I_a &= f(U), & I_k &= \text{const}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

де U – значення напруги, I_k – сила струму (А), що протікає через катод. Для розуміння характеру залежностей (1.2) розглянемо умови виникнення термоелектронної емісії. При пропусканні струму через вольфрамову спіраль катода остання нагрівається, причому температура визначається силою струму. Для того, щоб виникла термоелектронна емісія, електрони повинні мати енергію, що перевищує роботу виходу для даного металу. Це досягається нагріванням металу до певної температури пропусканням електричного струму. Наприклад, для вольфраму ця температура становить близько 2100 К. Залежність величини питомого струму емісії (J_e) від температури задають рівнянням

$$J_e = AT^2 \exp\left(-\frac{b}{T}\right), \quad (1.3)$$

де T – температура (К), A, b – константи. Графік цієї залежності для вольфраму зображено на рис. 1.7 ($A = 60\text{--}212 \text{ A}/(\text{см}^2 \cdot \text{K})^2$, $b = 52400 \text{ K}$). Нагрівання вольфрамової спіралі вище 2100 К викликає різке збільшення кількості електронів з одиниці поверхні, що приводить до росту емісійного струму. Тепер легко передбачити характер залежності $I_a = f(I_k)$.

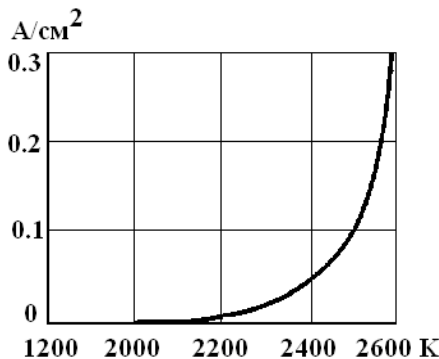


Рис. 1.7. Залежність питомого струму термоелектронної емісії від температури для вольфраму

Струм у рентгенівській трубці з'являється лише при досягненні певного значення I_K , тобто тільки за умови існування термоелектронної емісії з поверхні катода (рис. 1.8). Графік на рис. 1.8 будують, звичайно, при постійній напрузі на трубці.

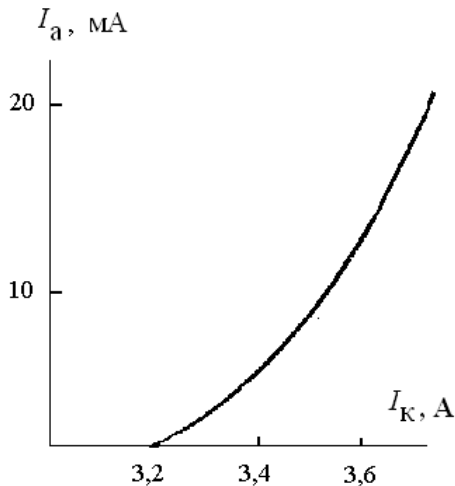


Рис. 1.8. Залежність сили анодного струму від сили струму рентгенівської трубки

Теоретична залежність $I_a = f(U)$ при сталих значеннях I_K наведена на рис. 1.9. На ділянці кривої OA зростання анодного струму визначається такою обставиною: кількість електронів, котрі досягають поверхні анода, залежить від величини напруги (U) між полюсами трубки. На цій ділянці залежність описується рівнянням

$$j_a = \frac{2,33 \cdot 10^{-6} U^{3/2}}{l^2}, \quad (1.4)$$

де j_a – густина анодного струму, A/cm^2 , l – відстань між анодом та катодом. При досягненні значення $U_{s,1}$ (рис. 1.9) усі електрони досягають поверхні анода і подальше збільшення напруги вже не веде до зростання анодного струму, тобто трубка переходить у режим насичення при силі катодного струму $I_{K,1}$.

При збільшенні катодного струму до $I_{к,2}$ ділянка OA продовжується до точки A' і насичення відбувається при $U_{s,2} \cdot (U_{s,2} > U_{s,1})$ і т. д. На практиці анодні характеристики рентгенівських трубок (криві залежності $I_a = f(U)$) суттєво відрізняються від теоретичних і залежать від конструкції трубки. Ця відмінність визначається, в основному, неоднорідністю електричного поля біля катода і впливом на потік електронів від'ємного поверхневого заряду на корпусі трубки.

На рис. 1.10 наведено анодні характеристики для рентгенівських трубок різної конструкції. Криві A і B характеризують трубки, в яких режим насичення досягається при порівняно невеликих значеннях U . Це трубки з "високою проникністю". Для кривої C насичення досягається при великій напрузі, а для кривої D такий режим взагалі не реалізується, що характерно для трубок із "малою проникністю".

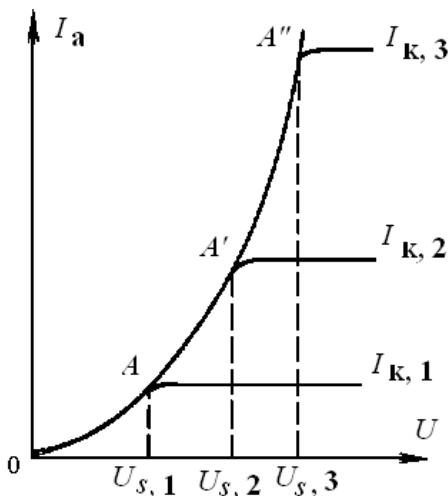


Рис. 1.9. Теоретичні криві залежності анодного струму від напруги для рентгенівської трубки з плоскими електродами

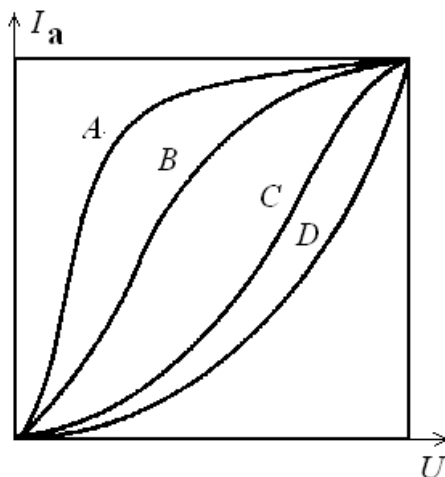


Рис. 1.10. Анодні характеристики рентгенівських трубок різної конструкції

Альтернативою рентгенівським трубкам нині є мікрофокусні пристрої для генерації рентгенівського випромінювання, потужність яких часто не перевищує 30–100 Вт, що дозволяє працювати без систем охолодження та отримувати пучки променів із високою щільністю.

1.1.2. Мікрофокусні джерела рентгенівського випромінювання з полікапілярною рентгенівською оптикою

Значним досягненням в рентгенотехніці за останні десятиліття стали нові, так звані мікрофокусні джерела для генерації рентгенівського випромінювання. Вони відрізняються від звичайних трубок тим, що потужність яка розсіюється в них порівняно невелика і зазвичай не перевищує 30–50 Вт, а розмір фокуса може бути дуже малий – соті та навіть тисячні частки квадратного міліметра. Розроблено зразки трубок із потужністю розсіяння на аноді лише у декілька ват, проте існують трубки навіть із рідким галієвим анодом, які можуть працювати при потужностях у сотні ват.

Розвиток таких цікавих пристроїв став можливим лише після відкриття ефекту віддзеркалення майже без втрат рентгенівських променів або нейтронів від гладких дзеркальних поверхонь (наприклад скла) при кутах падіння, менших за критичний (кут повного внутрішнього відбиття).

Отже, на відміну від звичайних рентгенівських трубок коефіцієнт корисної дії яких дуже малий, а, на додачу, більша частина генерованого випромінювання просто не використовується, у мікрофокусних трубках рентгенівське випромінювання, що поширюється від анода під певним кутом, здебільшого збирається та фокусується за допомогою спеціальної рентгенівської полікапілярної оптики (рис. 1.11). Перші такі рентгенівські лінзи розроблено в 80-х роках XX століття. У найпростішому випадку це пучок тонких скляних капілярів. Надалі розроблено спеціальні капілярні матриці.

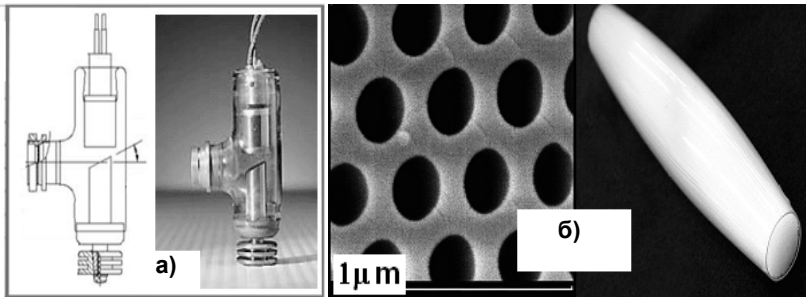


Рис. 1.11. Мікрофокусна рентгенівська трубка (а) та полікапілярна рентгенівська оптика (б) для фокусування рентгенівського пучка

У конструкціях малої потужності можна виконати джерело випромінювання навіть у моноблочному варіанті, в якому рентгенівська трубка розміщується в одному корпусі із блоком живлення. Увімкнення/вимкнення та керування таким обладнанням здійснюється від зовнішніх пристроїв. Вихід випромінювання можна здійснити залежно від конструкції трубки, уперед або назад відносно її осі, убік через вікно або панорамним розкриттям. Тобто, мікрофокусні рентгенівські трубки мають найрізноманітніші

манітніше "гнучке" використання. Завдяки компактним розмірам мікрофокусних рентгенівських трубок за допомогою електромагнітної системи можна додатково фокусувати електронний пучок усередині трубки, регулювати розмір фокуса або навіть зміщувати його при юстуванні приладу. Невелика потужність розсіяння на аноді дозволяє працювати без системи охолодження, а незначна потужність, що підводиться до пристрою, просто розсіюється в навколишнє середовище звичайними радіаторами завдяки конвекційному охолодженню повітрям.

Сучасною рентгенівською оптикою створено мікрокапілярні пристрої, які складаються з тонких та гладких у середині капілярів, виготовлених, наприклад, зі скла. Ці капіляри зроблено таким чином, що вони направлені на джерело випромінювання і забезпечують найбільший можливий кут захвату. Далі промені віддзеркалюються всередині капілярів, фокусуються та спрямовуються в одну точку. Це дає можливість збирати випромінювання в дуже щільні пучки та навіть загинати їх під невеликими кутами. Отже, у мікрофокусних пристроях випромінювання, що поширюється в різні боки, збирається та спрямовується в компактний та досить потужний паралельний пучок із малим кутом розбіжності на виході. Завдяки цьому досягають надзвичайно великого коефіцієнта корисної дії і великої енергетичної ефективності, а також високої щільності потоку рентгенівських променів.

При розмірі пучка 0,2–0,3 мм досягають у 2–3 рази більшої щільності випромінювання, ніж це можна отримати від стандартних рентгенівських трубок. І це за умови, що розсіювана на аноді потужність приблизно в сотню разів менша за потужність звичайних рентгенівських трубок. Якщо сфокусувати рентгенівський пучок до розміру приблизно 0,05–0,1 мм, то від мікрофокусних джерел із потужністю в десятки ват, можна отримати випромінювання надзвичайно високої яскравості, яку можна порівняти лише з потужністю синхротронних джерел, щільність потоку рентгенівських фотонів в яких складає 10^{10} – 10^{11} фотонів/мм² та більше. Тому такі джерела зараз навіть називають "лабораторним синхротроном".

Висока потужність у вузькому пучку при дифракційних дослідженнях надає значних переваг перед приладами зі звичайними рентгенівськими трубками, а саме:

а) можливість працювати зі зразками значно менших розмірів та ваги;

б) скорочення часу збору інформації;

в) збільшення точності експерименту та роздільної здатності приладів;

г) значний економічний ефект завдяки економії електричної енергії та проточної води, що використовується для охолодження звичайних рентгенівських трубок. Особливо це відчутно при порівнянні із системами з обертовим анодом, де треба фактично боротися з розсіянням значних потужностей у навколишнє середовище.

Ціна мікрофокусних джерел поки що вища, ніж аналогічних зі звичайними рентгенівськими трубками, незважаючи на відсутність потужних і дорогих високовольтних блоків живлення та систем охолодження. Сьогодні ціна пристроїв із мікрофокусними джерелами вже менша ніж приладів, в яких використовують потужні рентгенівські трубки з обертовим анодом, які є, на додачу не тільки дорожчими, а ще й складнішими в обслуговуванні. Тому останнім часом значно прогресують саме прилади з мікрофокусними джерелами випромінювання, поступово витісняючи інші лабораторні джерела рентгенівського випромінювання. А сучасні пристрої зі звичайними рентгенівськими трубками на сьогодні щонайменше комплектують (зазвичай за додаткові кошти) монокапілярними коліматорами, які підвищують інтенсивність рентгенівського пучка приблизно вдвічі від стандартних величин, отриманих із використанням стандартних металевих коліматорів. А у звичайних коліматорах рентгенівські фотони просто поглинаються матеріалом стінок, тому їх не можна використати.

Завдяки своїм характеристикам, мікрофокусні джерела рентгенівського випромінювання застосовують не тільки як лабораторні пристрої в дифракційних експериментах, а і для виробництва портативних рентгено-флюоресцентних аналізаторів, які можна використовувати в польових умовах або для експрес-аналізів матеріалів.

1.1.3. Синхротронне випромінювання

До середини XX століття досягнення в галузі фізики рентгенівських променів та їх практичного використання майже досяг-

ли свого апогею. Здавалося, що в цьому напрямку вже нічого винайти неможливо. Водночас було відомо, що заряджені частинки з високими енергіями, які рухаються в магнітному полі по викривлених траєкторіях, відхиляючись від прямолінійного руху завдяки силі Лоренца, повинні генерувати електромагнітне випромінювання. Це означало, що існує єдиний механізм генерації електромагнітного випромінювання різного спектрального діапазону, який базується на одному з базових законів електродинаміки – електромагнітне випромінювання виникає при прискореному русі заряджених частинок по викривлених орбітах у магнітному полі.

Синхротронне випромінювання вперше спостерігалось в 40-х роках XX століття при русі електронів у магнітному полі циклічного прискорювача – синхротрона, що обумовило його назву. У циклічному прискорювачі електронів заряд рухається зі швидкістю (v), близькою до швидкості світла (c), по кільцю в магнітному полі, практично однорідному по всій траєкторії частинки. За цих умов релятивістський електрон, що рухається з великим доцентровим прискоренням, стає потужним джерелом електромагнітного випромінювання. В основі роботи прискорювача лежить взаємодія заряджених частинок з електричним та магнітним полями. Електричне поле збільшує енергію частинки за рахунок виконання роботи ($F = mdv / dt$), а магнітне поле, створюючи силу Лоренца, відхиляє частинку від прямолінійного руху, не змінюючи її енергію, та задає орбіту, по якій вона рухається.

Синхротрон діє за резонансним принципом прискорення, тобто циркулюючий пучок частинок потрапляє у прискорювальне електричне поле високочастотного резонатора завжди в одній і тій самій фазі, тому частинки отримують невелику порцію енергії – набагато меншу порівняно з їх кінетичною енергією. Прискорення частинок відбувається за рахунок багаторазового ($\sim 10^6$ разів/с) прольоту через прискорювальну секцію. Енергія, що втрачається у вигляді синхротронного випромінювання за кожний період обертання частинок, компенсується у спеціальній електромагнітній системі прискорення – радіочастотному резонаторі. Синхротрони генерують безперервний спектр потужного випромінювання, включаючи рентгенівське, інтенсивність якого на 6–8 порядків перевищує інтенсивність найпотуж-

ніших рентгенівських трубок. А це потребувало нових підходів до монохроматизації випромінювання, оскільки більшість рентгенодифракційних та рентгеноспектральних методів використовують монохроматизовані рентгенівські промені.

З початку 60-х років синхротрони почали будувати в різних країнах, завдяки чому синхротронне випромінювання стало доступним для широкого кола експериментаторів. Основні відмінності, виявлені з часом для синхротронного випромінювання, порівняно з рентгенівськими трубками, полягають у таких основних характеристиках:

1) широкий спектр електромагнітного випромінювання, висока інтенсивність якого неперервно розподілена в усьому рентгенівському діапазоні, що дозволяє підбирати оптимальне значення довжини хвилі в конкретних умовах та змінювати її під час експерименту;

2) висока інтенсивність та яскравість потоку фотонів поряд із високим рівнем колімації дозволяють досліджувати речовини в екстремальних умовах та швидкопротікаючі процеси з високою роздільною здатністю;

3) висока стабільність джерел синхротронного випромінювання;

4) поляризованість та когерентність;

5) можливість використовувати як безперервно, так і потужними дозованими надзвичайно короткими імпульсами.

Синхротронне випромінювання є найпотужнішим (із доступних людству) джерелом електромагнітних хвиль, яке можна використовувати за призначенням. Синхротрони здатні генерувати електромагнітне випромінювання в широкому інтервалі довжин хвиль – від мікрохвильового радіодіапазону до жорсткого рентгенівського. Спектр синхротронного випромінювання дозволяє у кожному конкретному випадку підібрати оптимальну довжину хвилі або змінювати її в ході експерименту, що значно розширює можливості методу. На синхротронному прискорювачі може бути декілька десятків пристроїв, на яких використовується різноманітне обладнання, що працює з певною довжиною хвилі.

Синхротрони були і є дуже складним з технічного погляду обладнанням, що потребує значної матеріальної підтримки та зусиль фахівців із багатьох галузей науки та техніки. Проте значні переваги синхротронів привели з часом до появи центрів

колективного користування, що фінансуються навіть декількома країнами. Це, наприклад, прискорювач ESRF у Франції або новий синхротрон третього покоління в Інституті Пола Шерера (PSI) у Швейцарії. Нині в різних країнах світу побудовано десятки синхротронів для потреб науки, техніки та бізнесу. Незважаючи на те, що ці проекти є досить дорогими, останнім часом будують нові синхротрони третього покоління.

Коротко розглянемо принцип генерації синхротронного випромінювання. Синхротрон – це циклічний прискорювач зі сталою довжиною орбіти та сталою частотою прискорювального електричного поля, але змінним магнітним полем поворотних магнітів, що визначають радіус орбіти (R). Для пучка ультрарелятивістських частинок період обертання визначається лише довжиною орбіти і оскільки вона є сталою, то сталою залишається і частота електричного поля. У синхротроні досягнуто енергії до десяти гігаелектрон-вольт для електронів. Подальше збільшення енергії в електронних синхротронах нереальне через великі втрати енергії на випромінювання – втрати енергії (ΔE) за один оберт пропорційні четвертому степеню енергії $\Delta E \approx E^4 / R$.

У циклічних прискорювачах електрони рухаються в магнітному полі, напрямком якого перпендикулярний вектору швидкості частинок (рис. 1.12). Дія магнітного поля зводиться не до зміни швидкості, а до зміни напрямку руху частинок. На цій ділянці траєкторії, що є елементом кола, електрони зазнають доцентрового прискорення, яке є основною причиною виникнення синхротронного випромінювання електронів у магнітному полі. Випромінювання заряджених релятивістських частинок відрізняється від випромінювання повільних частинок. Це викликано тим, що саме джерело випромінювання – пучок електронів у вакуумній камері, рухається зі швидкістю, близькою до швидкості світла, що приводить до різкого зростання частоти та інтенсивності випромінювання на високих гармоніках, завдяки ефекту Доплера. У релятивістських частинок з енергією в області високих гармонік спектр випромінювання є практично безперервним і направленим у вузькому конусі, тобто є гостронаправленим. Частота випромінювання, яке рухається в напрямку спостерігача, набагато збільшується, а інтенсивність випромінювання на високих гармоніках зростає.

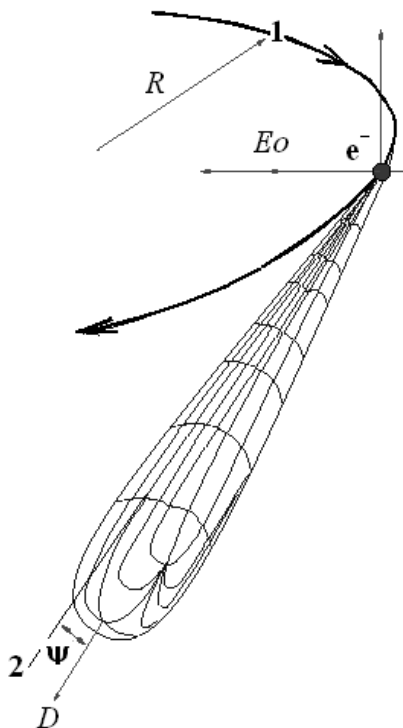


Рис. 1.12. Кутовий розподіл випромінювання релятивістського електрона, що рухається по кільцевій орбіті з радіусом R : 1– орбіта, 2 –напрямок випромінювання, D – точка спостереження

У релятивістських частинок з енергією в області високих гармонік спектр випромінювання є практично безперервним і направленим у вузькому конусі, отже є вузьконаправленим. У кожний момент випромінювання міститься в конусі з кутом розбіжності $\psi = 1/\gamma$ (релятивістський фактор $\gamma = E/(m_0 c^2)$, де m_0 – маса спокою електрона, а $m_0 c^2 = 0,511 \text{ MeV}$) та спрямоване по дотичній до траєкторії руху пучка.

Коли спостерігач перебуває у площині обертання електронів, то світло приходить у вигляді короткого спалаху тривалістю

$$\Delta\tau = \frac{1}{\omega_0\gamma}, \quad (1.5)$$

де $\omega_0 = c / (2\pi R)$ – частота обертання електрона на орбіті.

Ефект Доплера призводить до зміщення максимуму потужності випромінювання в область більш високих частот, через що тривалість спостереження імпульсу (Δt) визначиться співвідношенням

$$\Delta t = \Delta\tau(1 - \beta \cos \psi), \quad (1.6)$$

де ψ – кут спостереження, $\beta = v / c$. Оскільки кут спостереження малий, то, розкладаючи $\cos \psi$ в ряд ($\cos \psi \approx 1 - 1/2\psi^2$) та враховуючи, що $\beta \approx 1$ (релятивістський електрон), отримуємо

$$\Delta t \approx \Delta\tau\psi^2 = \Delta\tau \frac{1}{\gamma^2} = \frac{1}{\omega_0\gamma^3}. \quad (1.7)$$

Звідси випливає, що максимум випромінювання зсунутий, порівняно з ω_0 , в область більш високих частот:

$$\omega_c \sim \frac{1}{\Delta t} \sim \omega_0\gamma^3, \quad (1.8)$$

а критична довжина хвилі, що характеризує спектральний склад випромінювання, визначається співвідношенням

$$\lambda_c = \frac{4\pi R}{3\gamma^3} = 5,59 \frac{R}{E^3}. \quad (1.9)$$

Значення λ_c вибирається таким чином, щоб сумарна енергія випромінювання для всіх довжин хвиль, більших за критичну, дорівнювала сумарній енергії для всіх довжин хвиль, менших за критичну. Враховуючи, що $\lambda_{\max} = 0,42\lambda_c$, отримуємо для довжини хвилі, що відповідає максимуму випромінювання

$$\lambda_{\max} = 2,54 \frac{R}{E^3}, \quad (1.10)$$

де R – радіус орбіти електрона (у метрах), а E – енергія (у гігаелектрон-вольтах). Величини ψ та $\lambda_{\max}$ є дуже важливими з практичного погляду характеристиками синхротронного випромінювання.

Розглянемо детальніше складові частини та загальну конструкцію синхротрона. У найпростішому випадку синхротрон – це трубчата кільцева вакуумна камера (10^{-9} – 10^{-10} мм рт. ст.), в якій потік електронів прискорюється за багато обертів за допомогою "накачки" електронів енергією, що здійснюється лінійними прискорювачами, встановленими навколо кільцевої вакуумної камери і роботу яких узгоджено в часі. Електрони в середині камери центруються, фокусуються та відхиляються для руху по круговій орбіті системою поворотних магнітів. У синхротроні необхідно підтримувати максимально високий вакуум для мінімізації енергетичних втрат та гальмівного радіаційного випромінювання від зіткнення електронів із молекулами середовища. Через це камеру синхротрона декілька разів на добу або безперервно відкачують за допомогою потужних вакуумних насосів, а залишки газів видаляються поглинаючими гетерами, що зазвичай використовуються у вакуумній техніці. Останнім часом будують синхротрони 3-го покоління, які мають навіть дві кільцеві камери. Розглянемо для прикладу структуру синхротронного прискорювача (Австралія) третього покоління (рис. 1.13).

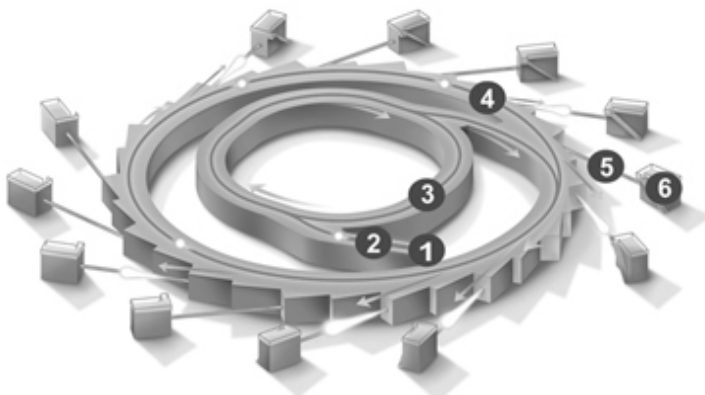


Рис. 1.13. Загальна схема синхротронного прискорювача:

- 1 – електронна гармата, 2 – лінійний прискорювач (linac),
- 3 – основний циклічний прискорювач електронів (booster ring),
- 4 – робоче кільце для збереження прискорених електронів (storage ring), 5 – вікно для відбору потужності у вигляді синхротронного випромінювання, 6 – робоча станція, де використовується синхротронне випромінювання

Синхротрон діє за резонансним принципом прискорення, при цьому згустки електронів потрапляють у прискорювальне електричне поле. Спочатку, майже так само як і в рентгенівських трубках, за допомогою електронної гармати і завдяки термоелектронній емісії під дією високої напруги електрони вводяться у вакуумну камеру. Проте є суттєва відмінність – на катод електронної гармати синхротрона подається не постійний (як зазвичай в рентгенівських трубках), а змінний високочастотний струм, завдяки чому електрони можуть потрапляти у вакуумну камеру (так само як і в вакуумному кенотроні) лише певний період часу, порціями, у вигляді окремих згустків. Далі електрони порціями потрапляють у лінійний прискорювач (linear accelerator або скорочено linac), де вони прискорюються на першому ступені до релятивістських швидкостей (99,9997 % швидкості світла).

Саме завдяки тому, що електрони рухаються в середині прискорювача періодично у вигляді згустків, є можливість прискорювати електрони за допомогою електричних високочастотних полів у лінійних прискорювачах резонансного типу, або резонаторах, як їх ще називають. Для прискорення необхідно синхронізувати частоту впорскування (інжекції) електронів та їх швидкість із частотою змінного високочастотного струму в резонаторах певної геометрії. Резонатори по суті є підключеними до змінного високочастотного поля електродами циліндричної форми (рис. 1.14). Електроди підключено через один і на них подається потужне змінне високочастотне (радіочастотне) високовольтне поле.

При прольоті електронів через окремі елементи резонатора вони поперемінно виштовхуються одним та притягуються іншим елементом резонатора завдяки змінним електричним полям, і цей процес постійно повторюється для кожного наступного згустку електронів. Як видно з рисунка, у лінійному прискорювачі розмір електродів та відстань між ними змінюється, що дозволяє, при сталій частоті змінного електромагнітного поля, яке прикладається до резонаторів, не тільки підвищити енергію, але і швидкість згустків електронів. Геометричні параметри резонаторів та частоту підбрано таким чином, що згусток електронів, які пролітають через змінне електромагнітне поле, потрапляє в резонанс із частотою змінного електромагнітного поля і прискорюється до швидкостей, близьких до світлових. Зазвичай, для генерації ра-

дію частоти, що використовується для прискорення, у синхротроні застосовують потужні лампові генератори.

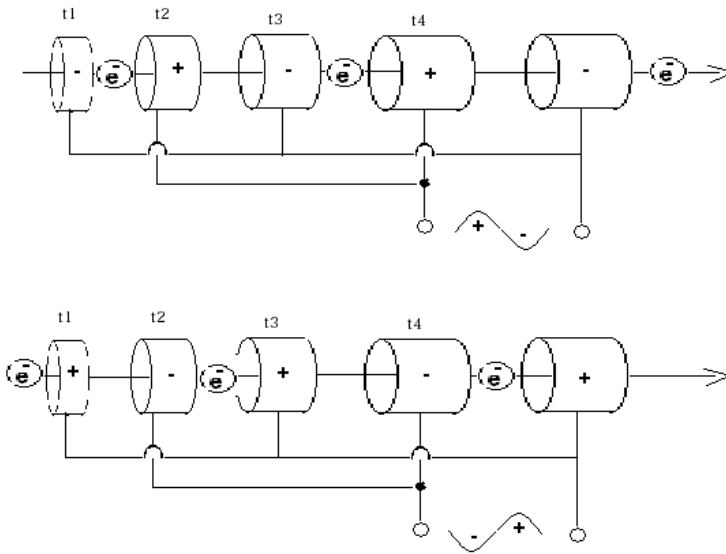


Рис. 1.14. Схема прискорення електронів у лінійному прискорювачі

Потім електрони потрапляють в основний кільцевий прискорювач, навколо якого встановлено багато майже таких самих прискорювальних резонаторів, як і в лінійному прискорювачі. Саме в основному прискорювачі за допомогою багатьох прискорювальних резонаторів, що чергуються з відхиляючими магнітними системами, за багато обертів відбувається подальша безперервна енергетична "накачка" електронів, що обертаються всередині на субсвітлових швидкостях, до заданого рівня енергій. Далі потік згустків електронів із певними параметрами (потік електронів характеризується певним струмом та енергією) інjektується у велике робоче кільце, де вони зберігаються тривалий час та використовуються за призначенням. Зауважимо, що термін "електрони зберігаються" не зовсім відповідає дійсності у прямому сенсі. Насправді ж, у робочому кільці чергуються

лінійні ділянки, на яких електрони рухаються прямолінійно та додатково прискорюються, із ділянками або робочими зонами, в яких відбувається відхилення електронів поворотними магнітами і генерація фотонів. Необхідність у додатковому прискоренні електронів у робочому кільці викликана декількома факторами. По-перше, частина енергії втрачається при зіткненні електронів із залишковими молекулами газів, які ніколи не вдається повністю вилучити з камери. По-друге, при генерації електромагнітного випромінювання в різноманітних пристроях електрони втрачають частину своєї енергії. Тому для збереження заданих параметрів електронів і їх енергії, необхідно безперервно компенсувати енергетичні втрати. Наприклад, втрата енергії електронами лише на одній ділянці робочого кільця синхротрона може перевищувати 300 кВт, а за один оберт, за відсутності компенсації, електрони втрачають близько 30–40 % своєї енергії!

Основними параметрами робочого кільця, що генерує синхротронне випромінювання, є радіус орбіти електронів R (десятьки метрів), їх енергія E (у гігаелектрон-вольтах), магнітна індукція B (у теслах) та електронний струм I (у міліамперах), котрі зв'язані між собою такими співвідношеннями:

$$R = \frac{E}{eB}, \quad (1.11)$$

$$I = \frac{2\pi e N_c R}{c}, \quad (1.12)$$

де e – заряд електрона, N_c – кількість електронів у пучку.

У міру прискорення електронів потрібне більш потужне магнітне поле для їх відхилення. Тому найбільша енергія, якої можуть досягти електрони в синхротроні, залежить від розміру прискорювача (кути відхилення електронів), потужності відхиляючих магнітних полів та втрат у самому синхротроні. Для відхилення електронів використовують потужні поворотні магніти, що продукують електромагнітне випромінювання. Проте воно не сфокусоване та має широкий спектр. Для збільшення інтенсивності випромінювання, на лінійних ділянках робочого кільця встановлюють спеціальні пристрої – віглери (wiggler) та ондулятори (undulator) (рис. 1.15), що являють собою багатополюсні магнітні системи з високою індукцією та попеременною полярністю.

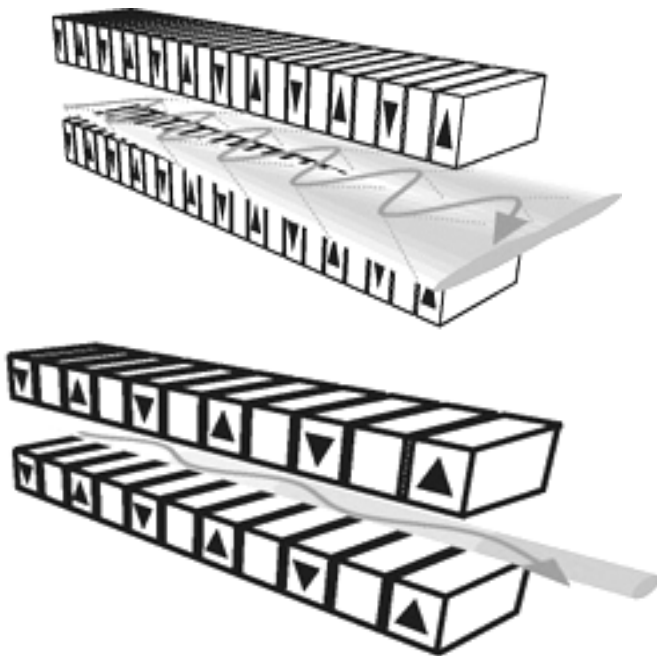


Рис. 1.15. Генерація синхротронного випромінювання за допомогою віглера (ліворуч) та ондулятора (праворуч)

При проходженні магнітного поля таких пристроїв траєкторія електронів значно викривляється та генерується потужне електромагнітне випромінювання із наперед заданими параметрами. Різниця між ними полягає лише в потужності магнітного поля, що прикладається до пучка електронів. В обох пристроях потік електронів у робочому кільці втрачає певну частину своєї енергії і потребує енергетичної компенсації.

Криволінійні ділянки траєкторії електронів у віглері з N полюсами генерують випромінювання незалежно, що веде до збільшення сумарної інтенсивності приблизно в N раз. Окрім цього, у віглерах можна використовувати сильніші магнітні поля, ніж у поворотних магнітах, що приводить до зменшення R поблизу полюсів (див. (1.11)) та зсуву λ_c у більш короткохвильову область (див. (1.9)). Електронний пучок ондулятора має траєк-

торію, близьку до синусоїди, а фотони випромінюються у вигляді вузького конуса вздовж пучка. Потужність випромінювання, яку можна отримати таким чином, лише на одній ділянці синхротрона може досягти сотень кіловат, і вона залежить від параметрів пучка, потужності магнітного поля та кількості полюсів магнітної системи віглера або ондулятора. Режими роботи ондулятора залежать від сталої k :

$$k = \frac{eBl}{2\pi mc}, \quad (1.13)$$

де e та m – заряд та маса електрона, відповідно, B – потужність магнітного поля, l – період зміни поля вздовж осі, c – швидкість світла. Якщо $k \ll 1$ (k також називають параметром ондуляції), то амплітуда осциляцій мала, оскільки використовують менш потужне магнітне поле, але з більшою кількістю магнітних полюсів та щільнішим взаємним розташуванням. У такому випадку ми працюємо з ондулятором, в якому, завдяки перекриванню та інтерференції генерованих променів, відбувається значне підсилення випромінювання (до 10000 разів) із генерацією компактного вузького когерентного синхротронного пучка певної довжини хвилі, а також його гармонік. Потужність випромінювання залежить від кількості періодів ондулятора N і пропорційна N^2 , що набагато перевищує інтенсивність випромінювання як на поворотних магнітах, так і від віглера. При $k \gg 1$ ми працюємо з віглером, в якому потужність магнітного поля та відстань між магнітами більша, спектр випромінювання широкий і має некогерентний характер, а потужність випромінювання пропорційна N . Для отримання умов конструктивної інтерференції в ондуляторі, залежно від його геометричних параметрів, використовують рівняння

$$n\lambda = d = (l / \chi) - l \cos \psi, \quad (1.14)$$

де $\chi = 1 - 1 / 2\gamma^2 (1 + k^2 / 2)$, d – відстань між магнітами ондулятора.

Наведене нижче рівняння називається ондуляторним

$$\lambda = l(1 + k^2 / 2 + \gamma^2 \psi^2) / 2\gamma^2 n \quad (1.15)$$

і використовується для розрахунку довжини хвилі, що генерується в ондуляторі залежно від відстані між компонентами магнітної системи. Таким чином можна настроювати робочу дов-

жину хвилі випромінювання, що генерується у пристрої. Надалі електрони, що "відпрацювали" в ондуляторі, просто відхиляються постійним магнітним полем і, таким чином, відокремлюються від фотонів. Електрони потім рухаються в робочому кільці де додатково прискорюються для компенсації енергетичних втрат, а потік фотонів прямує далі та використовується на робочих станціях. Основні частини спектра, де найширше використовується синхротронне випромінювання, – ультрафіолетова та рентгенівська області, оскільки саме тут синхротронні джерела випромінювання мають найбільшу перевагу над іншими джерелами. Для подальшого використання в рентгенодифракційних експериментах первинний пучок синхротронного випромінювання монохроматизується, колімується (перетворення розбіжного пучка на паралельний) та фокусується (перетворення розбіжного або паралельного пучка на збіжний) за допомогою рентгенооптичних елементів (пристроїв). Висока інтенсивність синхротронного випромінювання сприяла появі нових типів монохроматорів із високою роздільною здатністю – монохроматор із щілиною, двокристальний монохроматор із незалежним розташуванням монокристалів та більш складна система з укладених один в одного монохроматорів (рис. 1.16).

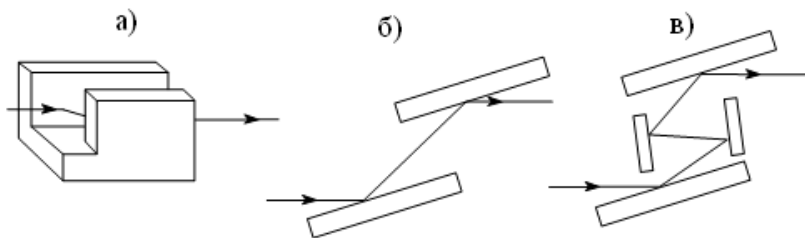


Рис. 1.16. Приклади рентгенівських монохроматорів:
 монохроматор із щілиною (а), двокристальний монохроматор (б),
 система із двох двокристальних монохроматорів (в)

В усіх випадках реалізується багаторазове брегівське відбивання падаючих променів від плоскопаралельних площин. Наприклад, якщо роздільна здатність $\Delta\lambda/\lambda$ ($\Delta\lambda$ – півширина монохроматичної лінії завдовжки λ) графітового монохроматора

(002) становить $\sim 10^{-2}$, то роздільна здатність двокристалльного кремнієвого монохроматора (111) досягає $\sim 10^{-4}$. Як коліматори та фокуруючі пристрої (елементи) використовують рентгенівські дзеркала, лінзи Брега – Френеля, фокуруючі багат шарові дзеркала та мікрокапіляри (рис. 1.17).

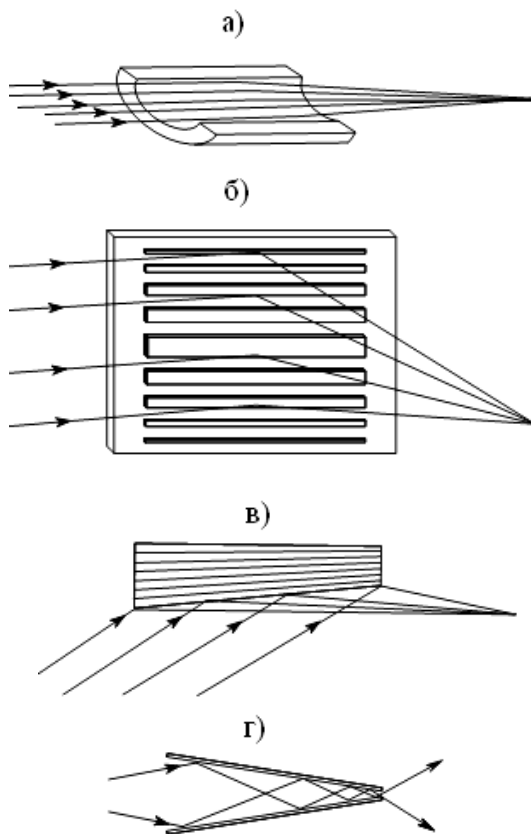


Рис. 1.17. Основні типи рентгенооптичних елементів для фокусування та колімації рентгенівського пучка синхротронного випромінювання: а) – рентгенівське дзеркало, б) – лінза Брега – Френеля, в) – фокуруюче багат шарове дзеркало, г) – звужувальний мікрокапіляр

Мікрокапіляри за областю фокуса дають досить широкий пучок, через що їх розміщують упритул до досліджуваного зразка. Ефективнішими є лінзи Брега – Френеля, що дозволяють отримувати пучок із поперечним розміром близько 1 мкм. Використання фокусуєчих дзеркал збільшує інтенсивність рентгенівських променів на 1–2 порядки за рахунок зменшення поперечного перетину пучка. Широкого поширення набули рентгенівські дзеркала, які являють собою кремнієву або скляну підкладку з нанесеним тонким та гладеньким покриттям з Rh, Pt або Au.

Надзвичайно висока яскравість та стабільність синхротронного випромінювання веде до скорочення часу експериментів у десятки та сотні разів при значному зростанні якості отриманих даних та дозволяє працювати зі зразками малих розмірів. Зазвичай на одному синхротроні може міститися до декількох десятків робочих станцій, кожна з яких пристосована до певних потреб. Наприклад, станція для досліджень монокристалічних зразків біологічного походження; станції для досліджень зразків порошків, малокутових SAXS-досліджень речовин, EXAFS-експериментів, які використовують випромінювання в широкому спектрі, різноманітних спектроскопічних досліджень, у тому числі з використанням поляризованого випромінювання; станції для дефектоскопічних досліджень зразків матеріалів або деталей тощо. Завдяки тому, що електрони переміщуються в середині синхротронів у вигляді згустків, можна отримувати дуже короткі й потужні спалахи випромінювання нано-, піко-, та навіть фемтосекундної довжини для проведення різноманітних динамічних експериментів та вимірювань, розділених у часі (так званих *time resolved experiments*). Сучасне обладнання дозволяє (переважно різними спектроскопічними методами) досліджувати хімічні реакції, час життя проміжних продуктів реакцій та навіть коливання атомів. На сьогодні найширше використовують синхротрони в медицині, біології, матеріалознавстві, механіці, електроніці, екології.

1.2. Рентгенівські апарати та типи гоніометрів

Розглянувши фізичні основи генерації рентгенівського випромінювання, слід детальніше зупинитися на основних принципах керування та живлення лабораторних пристроїв, що базуються на використанні рентгенівських трубок.

До складу рентгенівського апарата, окрім рентгенівської трубки, входять: високовольтний генератор, пульт керування, система охолодження анода рентгенівської трубки, блок стабілізації анодного струму, система захисту із блокуванням високої напруги у випадку виникнення аварійної ситуації, наприклад, у разі припинення подачі води для охолодження та у випадку відкритого доступу до електро- та радіаційно-небезпечних частин приладу. До рентгенівських дифрактометрів додається пристрій для реєстрації рентгенівських променів із можливістю виведення інформації на зовнішні пристрої, а також комп'ютеризована система керування серверними приводами гоніометра, яка забезпечує необхідну просторову орієнтацію зразка.

Високовольтний генератор – джерело живлення рентгенівської трубки з постійною напругою до 60 кВ. Він розміщується в металевому резервуарі, що заповнений трансформаторним маслом. Залежно від призначення, у рентгенівських апаратах реалізується та чи інша система стабілізації анодного струму та високої напруги. Наприклад, у дифрактометрах при послідовній реєстрації дифракційної картини необхідно мати сталу інтенсивність рентгенівського пучка, що досягається стабілізацією високої напруги та анодного струму трубки за допомогою спеціальних схем, у котрих передбачається регулювання напруги розжарювання катода. Електричну схему, за допомогою якої на рентгенівську трубку подається висока напруга, показано на рис. 1.18. До її складу входить високовольтний трансформатор, два випрямлячі (вакуумні кенотрони або напівпровідникові), увімкнуті один навпроти одного, два конденсатори з ємністю, достатньою для зниження пульсацій напруги (0,03–0,10 мкФ).

Один кінець високовольтної обмотки трансформатора приєднаний до середньої точки двох конденсаторів, увімкннутих послідовно, а другий – через випрямлячі до протилежних плас-

тин конденсаторів. Виходячи із синусоїдальної залежності від часу напруги при змінному струмі, розглянемо принцип роботи схеми на рис. 1.18.

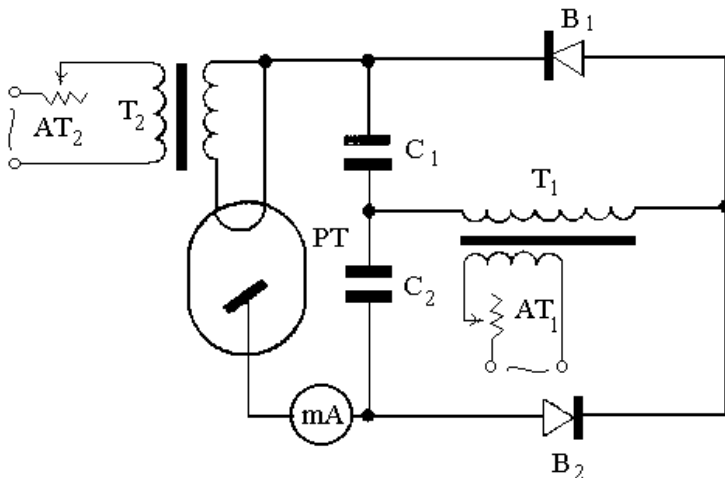


Рис. 1.18. Електрична схема з подвоєною постійною напругою: T_1 – високовольтний трансформатор; T_2 – трансформатор розжарювання катода; C_1, C_2 – конденсатори; B_1, B_2 – випрямлячі; PT – рентгенівська трубка; AT_1, AT_2 – регульовальні автотрансформатори

Очевидно, що один із конденсаторів заряджатиметься за час одного півперіоду, другий – за час другого півперіоду до максимального значення напруги, що генерується на високовольтній обмотці трансформатора. Оскільки конденсатори увімкнені послідовно, то між зовнішніми пластинами, котрі з'єднані з рентгенівською трубкою, виникає напруга, яка вдвічі перевищує максимальне значення напруги на високовольтному трансформаторі. Таким чином, на рентгенівську трубку подається висока постійна напруга, цим і забезпечується стабільність інтенсивності рентгенівського випромінювання. Розглянута схема є досить універсальною і широко застосовується в рентгенівських апаратах, забезпечуючи стабільність високої напруги та анодного струму в межах $0,1 \div 0,005$ %.

У деяких типах рентгенівських апаратів, де використовується фотографічний метод реєстрації, випрямлячі не застосовуються, оскільки їх роль відіграє рентгенівська трубка, пропускаючи струм лише в одному напрямку (рис. 1.19). Коливання високої напруги в цьому випадку досягає $0,5 \div 1 \%$, оскільки вимоги до стабільності інтенсивності рентгенівського пучка тут менш суворі.

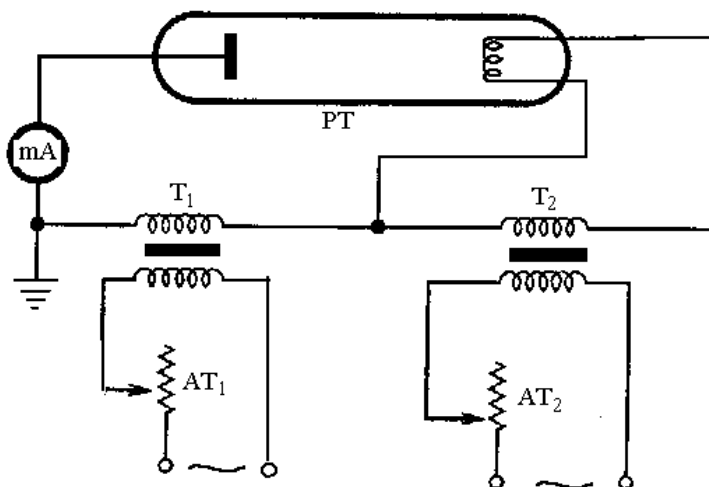


Рис. 1.19. Електрична схема рентгенівської трубки без випрямлячів: PT – рентгенівська трубка; T₁ – високовольний трансформатор; T₂ – трансформатор розжарювання катода; AT₁, AT₂ – регульовальні автотрансформатори

У таких типах апаратів плавне регулювання високої напруги здійснюється автотрансформатором, увімкненим у первинну обмотку високовольного трансформатора. Зазвичай рентгенівські трубки працюють із заземленим анодом, зважаючи на те, що анод інтенсивно охолоджується водою.

Трансформатор розжарювання катода належить до знижувальних і забезпечує подачу струму 3–6 А під напругою 6–8 В, що дозволяє розігрівати вольфрамову спіраль до 2100–2300 °С. Проте, як видно з наведених електричних схем

живлення РТ, вторинна обмотка трансформатора розжарювання катода перебуває під високою напругою, тому спеціальна конструкція та розміщення його в одному резервуарі з високовольтним трансформатором та конденсатором є цілком логічним та забезпечує надійну ізоляцію первинної обмотки від вторинної.

На *пульті керування* розміщені вимірювальні прилади (кіловольтметр та міліамперметр), що дозволяють контролювати напругу, яка подається на рентгенівську трубку, та силу анодного струму; сигнальні лампочки, що сповіщають про готовність апарата до ввімкнення високої напруги або про відсутність чи зменшення тиску води в системі охолодження; кнопки, якими вмикають та вимикають апарат з електричної мережі, подають та відключають високу напругу; ручки плавного регулювання високої напруги та анодного струму.

Зазначимо також, що в сучасних лабораторних пристроях, які генерують рентгенівське випромінювання, зараз використовують високочастотні імпульсні високовольтні джерела живлення, котрі відрізняються значно меншими габаритами і вагою, високою стабільністю та точністю підтримки робочої напруги і струму, можливістю електронного дистанційного керування. На відміну від блоків живлення старого зразка, в яких трансформатори працюють на промисловій частоті 50 або 60 Гц, трансформатор імпульсного джерела живлення працює на високій частоті (десятки кілогерц) та, завдяки цьому, при однаковій початковій потужності, має набагато менші габарити та вагу. Так сучасний потужний (3–5 кВт) високочастотний блок живлення має вагу приблизно 20–30 кг. Водночас блок живлення на мережних трансформаторах (лише високовольтна частина без системи мережної стабілізації) потужністю 2–2,5 кВт має вагу приблизно 150–200 кг, займаючи об'єм більше сотні літрів. При цьому трансформатори, високовольтні діоди випрямляча та конденсатори цілком занурюються в ємність із десятками літрів ретельно очищеної та осушеної трансформаторної олії. Структурну схему імпульсного високочастотного блока живлення показано на рис. 1.20. Розглянемо детальніше, як працює цей блок живлення. Спочатку змінна промислова напруга частотою 50 або 60 Гц за допомогою випрямляча В1 та конденсатора С1 великої ємності, що згладжує пульсації напруги, перетворюється на постійну.

Компаратор K1 порівнює напругу перетворювача на виході зі зразковою та дає відповідну команду мікропроцесорному блоку керування, який ключовим елементом регулює тривалість та частоту імпульсів струму, що потрапляють на первинну обмотку високочастотного трансформатора.

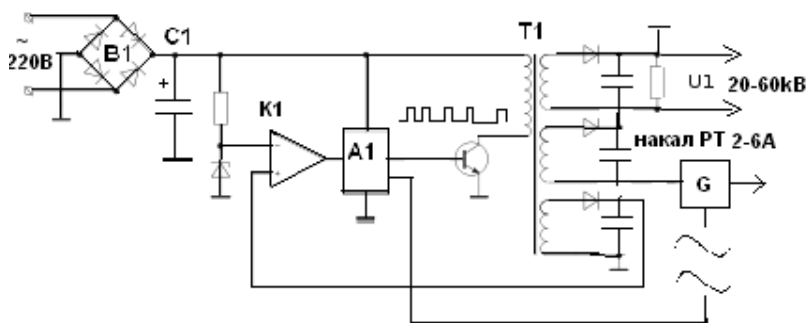


Рис. 1.20. Загальна структурна схема імпульсного високочастотного блока живлення рентгенівської трубки:

B1 – мостовий діодний випрямляч, C1 – конденсатор, K1 – компаратор, A1 – мікропроцесорний блок керування, T1 – високочастотний трансформатор, U1 – висока напруга живлення РТ, G – регульований генератор струму живлення підігрівника катода РТ

Напруга вторинних обмоток на виході випрямляється діодами та згладжується конденсаторами, а в каналі живлення підігрівника катода додатково встановлюється регульований генератор струму, який ізольований від первинних електричних ланцюгів, що перебувають під високою напругою.

Незважаючи на більш складну структуру, багато електронних компонентів та досить складну схему мікропроцесорного керування, такі блоки живлення мають, окрім меншої ваги та розмірів, ще багато переваг. Наприклад, у них можна легко реалізувати не тільки захист від замикання на виході, алгоритми безпечного та програмованого запуску та вимкнення високої напруги, дистанційне керування, але вони мають і більш високу стабільність напруги і струму на виході, нечутливі до перепадів

напруги в електричних мережах. До недоліків таких блоків живлення належать великий електромагнітний височастотний шум і, як наслідок, необхідність екранування електронних схем у чутливій апаратурі.

В апаратній частині дифрактометрів використовують різноманітні типи *гоніометрів* – одно-, дво-, три-, чотири- та навіть шестикружні гоніометри залежно від їх призначення та розв'язуваних задач. Детектор часто кріпиться на одній із рухомих осей гоніометра й уможливорює додаткові зміни відстані від кристала до детектора. Найбільше розповсюдження отримали чотирикружні гоніометри (рис. 1.21), оскільки три незалежні осі ротації забезпечують вільну орієнтацію досліджуваного кристала у просторі, а детектор розміщується на четвертій осі. Така конструкція прийшла з часів дифрактометрів, обладнаних точковими детекторами, і вважається достатньо гнучкою, завдяки чому широко використовується і нині на дифрактометрах, обладнаних 2D-детекторами.

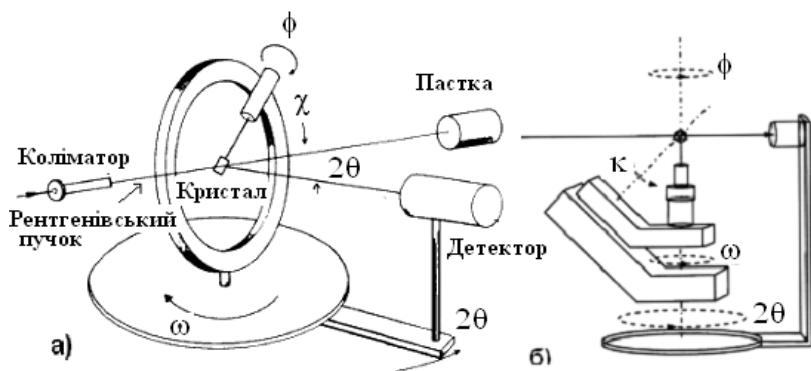


Рис. 1.21. Чотирикружні гоніометри з ейлеровою (а) та капа-геометрією (б)

На прикладі рис. 1.21, а розглянемо детальніше принцип роботи монокристалального дифрактометра. Після проходження коліматора рентгівське випромінювання потрапляє на кристал та розсіюється (дифрагує). Невикористане випромінювання, що пройшло крізь кристал та навколо нього, поглинається у свинцевій пастці. Положення кристала для вимірювання дифракцій-

них максимумів (або рефлексів, як їх ще прийнято називати) розраховується комп'ютером із раніше визначених параметрів елементарної комірки та матриці орієнтації кристала, а потім установлюється гоніометром шляхом обертання кожної осі на необхідні кути, після чого детектором вимірюють рефлекс за рефлексом. Приблизно так само вимірюють рефлекси за допомогою 2D-детекторів, із тією різницею, що вони здатні одночасно фіксувати багато рефлексів у певній зоні.

Чотирикружні гоніометри – це прецизійне, досить складне і дороге обладнання, оскільки необхідно не тільки з високою точністю забезпечити перетин кожної осі точно в центрі гоніометра (допустима похибка приблизно 5–7 мкм) і в цю точку помістити кристалічний зразок, але і зробити моторизований привід, а також зробити доступними для комп'ютера дані про точне кутове розташування кожної осі в будь-який момент часу.

Після розробки великих 2D-детекторів необхідність у використанні багатокружних гоніометрів уже не є обов'язковою умовою і цілком можливо задовольнити попит навіть дешевими однокружними гоніометрами, в яких кристал просто обертається навколо своєї осі, а позаду кристала на деякій відстані розташований детектор. Проте такі прості гоніометри мають істотні недоліки, наприклад, неможливість коректно зібрати дифракційні дані в певних зонах, вони не мають необхідної гнучкості при постановці дифракційних експериментів. Ця проблема легко вирішується додаванням однієї або двох додаткових осей (одна навіть може бути з фіксованим кутом), що забезпечує більше ступенів вільності для орієнтації кристала у просторі. Більш складні та дорогі шестикружні гоніометри використовують зазвичай на спеціальних дифрактометрах, установлених у великих наукових центрах, що базуються біля синхротронів.

1.3. Реєстрація рентгенівських променів. Детектори

В основу методів реєстрації рентгенівських променів покладено їх здатність спричиняти іонізацію газів, свічення деяких

речовин (люмінофорів), фотографічну дію. Розрізняють іонізаційний, фотографічний, електрофотографічний та люмінесцентний методи реєстрації.

Останнім часом важливим став метод безпосередньої реєстрації рентгенівських квантів напівпровідниковими матеріалами.

Історично першим методом фіксації рентгенівських променів був фотографічний метод. Принциповою вадою цього методу є неможливість точного вимірювання інтенсивності дифракційних рефлексів. Взагалі фотометод донині широко використовувався лише для оцінювання інтенсивності дифракційних рефлексів, вимірювання параметрів елементарної комірки тестування зразків тощо. Складність полягала в тому, що при реєстрації дифракційної картини на рентгенівську плівку або фотопапір, необхідно було одночасно фіксувати як слабкі, так і дуже інтенсивні рефлекси. Для реєстрації слабких рефлексів потрібен був значний час експозиції, а рефлекси з великою інтенсивністю швидше засвічували фоточутливий шар плівки. Отже, умови реєстрації слабких та сильних рефлексів суттєво відрізнялися і за ступенем затемнення окремих зон рентгенівської плівки було досить важко визначити інтенсивність окремих рефлексів. Для усунення цього недоліку, необхідно було експонувати кристал і отримувати одну й ту саму дифракційну картину з різним часом експозиції, а потім, маючи багато зображень однієї і тієї ж зони, оцінювати інтенсивність кожного рефлексу. До цього слід додати невисоку чутливість (це пов'язано з малою товщиною фоточутливого шару та обумовлену цим неповну взаємодію рентгенівських променів із фоточутливим матеріалом) методу до рентгенівських променів, необхідність забезпечення умов ідентичності обробки фотоматеріалів, а також неможливість автоматизації фотографічного методу в цілому. Разом із тим принцип одночасної реєстрації дифракційної картини в широкому кутовому інтервалі надалі був реалізований при розробці планарних або 2D-детекторів.

З розвитком електроніки з'явилися сцинтиляційні детектори з фотоелектронними підсилювачами (ФЕП), а згодом і електронні схеми підрахунку імпульсів. По коротких імпульсах струму ФЕП були здатні фіксувати окремі фотони, що дало можливість, шляхом вимірювання середньої сили струму на виході ФЕП (після підсилювача та інтегруючого пристрою), реєструвати ін-

тенсивність окремих рефлексів. Після появи цифрових інтегральних схем та комп'ютерів стало можливим безпосередньо підраховувати кількість фотонів, що пролітають через ФЕП за одиницю часу, і таким чином визначати інтенсивності вимірюваних рефлексів із дуже хорошою точністю. Проте цей тип детекторів для точних вимірювань потребував деякої корекції, обумовленої, так званою поправкою на "мертвий час" (death time). Необхідність врахування зазначеної поправки диктувалася тією обставиною, що при високих інтенсивностях вимірюваних рефлексів, через лімітовану швидкість роботи, ФЕП не міг розділити декілька фотонів, які пролітають за короткий проміжок часу, у результаті чого вони реєструвались як один фотон. Сам детектор зі зростанням вимірюваної інтенсивності поступово насичувався, і дані, що реєструвались, не відповідали реальному приросту кількості фотонів які пролетіли через ФЕП.

Розвиток технологій привів до створення автоматичних дифрактометрів, в яких, користуючись знайденими параметрами елементарної комірки та матрицею орієнтації кристала, розраховувались положення можливих рефлексів, після чого гоніометр орієнтував кристал та детектор, виставляючи осі дифрактометра в необхідне положення, і крок за кроком вимірювалась інтенсивність потрібної кількості рефлексів. Такі детектори, що послідовно вимірювали інтенсивність рефлексів у заданому кутовому інтервалі, називали точковими. Збір експериментальних даних проводився автоматично з використанням комп'ютера без втручання оператора, завдяки чому дифрактометри останніх поколінь із точковими детекторами були здатні вимірювати інтенсивність до 2 тис. рефлексів за добу. Це був величезний крок уперед. Водночас було дещо втрачено порівняно з фотографічним методом, а саме – можливість одночасної реєстрації багатьох рефлексів, що спонукало інженерів та конструкторів до пошуку шляхів подолання цього суттєвого недоліку точкових детекторів. Із часом це стало можливим завдяки успіхам у розвитку сучасної електроніки, фотоніки, матеріалознавства та запровадженню нових методів реєстрації фотонів за допомогою напівпровідникових матеріалів. Новою ерою в реєстрації зображень у фотографії (а також інших галузях) стали цифрові технології. З'явилися електронні світлочутливі чипи для фотографії, які

стали альтернативою фотоплівки, у результаті чого виникла можливість розробляти детектори для реєстрації рентгенівського випромінювання в електронному варіанті. Почалась ера так званих 2D або двокоординатних детекторів (area detectors), що здатні фіксувати дані зі значних за площею поверхонь з одночасною реєстрацією багатьох рефлексів.

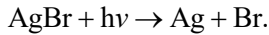
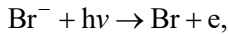
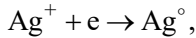
Паралельно запропоновано декілька методів реєстрації дифрагованого випромінювання. По-перше, створено так звані IP (Image Plate) детектори, а потім детектори, що базуються на напівпровідникових технологіях CCD (charge-coupled device або ПЗЗ – прилад із зарядним зв'язком) та CMOS, (complementary metal-oxide-semiconductor). Останнім часом з'явилися динамічні твердотільні накопичувальні детектори останнього покоління Pilatus. Розглянемо детальніше основні методи реєстрації рентгенівського випромінювання цікаві нам як в історичному сенсі, так і винайдені для сучасних приладів.

1.3.1. Фотографічний метод

Фотографічний метод реєстрації рентгенівських променів широко використовується при дослідженні монокристалічних та полікристалічних зразків, зручний у роботі, має велике апаратурне забезпечення у вигляді рентгенівських камер як спеціального, так і загального використання, потребує відносно малої експозиції, і, що особливо важливо, дозволяє одночасно фіксувати всю дифракційну картину.

Фотографічний метод ґрунтується на використанні спеціальної рентгенівської плівки, основу якої складає нітро- або ацетатцелюлоза, покрита з обох сторін шаром (до 0,03 мм) фотоемульсії з підвищеним вмістом бромистого срібла. Зауважимо, що чим більша довжина хвилі рентгенівських променів, тим більша частина їх поглинається емульсією, і навпаки. Емульсію готують у вигляді суспензії мікрокристалів бромистого срібла в желатині.

При поглинанні рентгенівських променів в емульсії утворюються центри прихованого зображення. Зміни, що при цьому відбуваються в зерні AgBr, можна зобразити схемою



Електрон, вивільнений від іона Br^- , під дією рентгенівського кванта переміщується по кристалу AgBr і захоплюється центрами чутливості (потенціальними ямами, утвореними домішковими атомами) куди, під дією електростатичних сил, прямують іони Ag^+ , перетворюючись на нейтральні атоми срібла. **Центр прихованого зображення** – це група з кількох десятків атомів срібла. Під час хімічної обробки проявник діє тільки на ті зерна AgBr , котрі містять центри прихованого зображення, що супроводжується відновленням іонів Ag^+ до вільних атомів. Фіксація прихованого зображення відбувається на другому етапі обробки плавки за допомогою закріплюючого розчину. У результаті, бромисте срібло, що залишилося, розчиняється в тіосульфаті натрію, що є основною складовою частиною розчину, за рахунок утворення розчинної сполуки $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Після закінчення обробки на плівці залишаються тільки зерна з металічного срібла, густина яких визначається часом експозиції та дозою рентгенівського випромінювання. Візуально це проявляється в тому, що дифракційні максимуми на плівці мають різний ступінь потемніння, що зумовлено різною інтенсивністю дифрагованих променів.

Під час дії проявника відбувається часткове відновлення іонів срібла, котрі не оброблялися рентгенівським промінням, що приводить до появи на рентгенівській плівці фотографічної вуалі – фону з певною оптичною густиною.

Важливою характеристикою рентгенівської плівки є так звана характеристична крива (рис. 1.22) рентгенівської емульсії, що задає залежність оптичної густини (D) експонованої плівки, від логарифма експозиції (E). Експозиція дорівнює добутку інтенсивності випромінювання на час опромінення, тобто $E = I \cdot t$, та вимірюється в одиницях дози рентгенівського випромінювання – рентгенах. Оптична густина визначається логарифмом відношення інтенсивності світла до (I_0) та після (I) проходження рентге-

нівської плівки: $D = \lg(I_0/I)$. Початкове значення характеристичної кривої (точка D_0 на рис. 1.22) визначає власну вуаль рентгенівської плівки, котра залежить від сорту плівки, терміну зберігання та умов проявлення. Точка A на цьому самому рисунку визначає поріг чутливості плівки, після якого оптична густина починає залежати від експозиції, тому відрізок D_0A називається областю нечутливості, а AC – областю недостатньої експозиції.

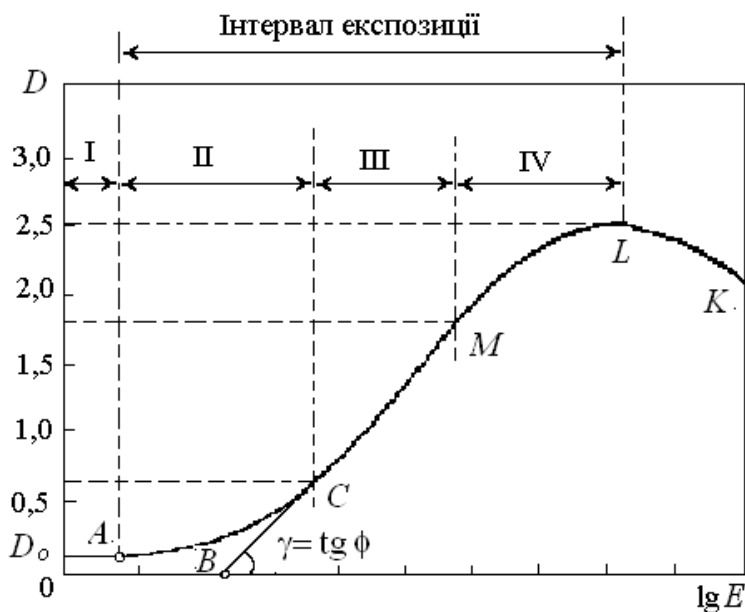


Рис. 1.22. Характеристична крива фотоемульсії

Лінійна ділянка (відрізок CM) кривої називається областю нормальних експозицій; відрізок ML відповідає області перетримок, а LK – області соляризації. Тангенс кута нахилу лінійної ділянки $\gamma = \tan \phi$ визначає контрастність (або коефіцієнт контрастності) плівки. Чутливість плівки S задається в обернених рентгенах (p^{-1}) і визначається величиною експозиції, необхідної для одержання такої оптичної густини, при якій $\gamma = 1$. Таке визначення чутливості ($S_{\gamma=1}$) застосовується до плівок, що використо-

вуються без підсилювальних екранів і її значення коливаються в межах від 5 до 120 р^{-1} . Для плівок із підсилювальними екранами застосовують чутливість $S_D = 0,85$, котра задається величиною експозиції (в обернених рентгенах), необхідної для одержання оптичної густини, що на 0,85 перевищує густину вуалі (точка D_0 на рис. 1.22). Чутливість плівки залежить від умов виготовлення, зберігання, фотообробки та довжини хвилі рентгенівського випромінювання (енергії рентгенівського кванта). Якісно ступінь потемніння плівки пропорційний довжині рентгенівського випромінювання. Для рентгеноструктурних досліджень використовують високочутливі, дрібнозернисті плівки РТ-1, РТ-2, РТ-3, РТ-4, РТ-5 без підсилювальних екранів. У медичній практиці та дефектоскопії для скорочення часу експозиції використовують плівки РМ-1, РМ-2, РМ-3 із підсилювальними люмінесцентними екранами.

1.3.2. Іонізаційний метод

Іонізаційний метод характеризується високою точністю вимірювання інтенсивності, положення та профілю дифракційних максимумів, що певного часу забезпечило йому широке використання в рентгеноструктурному аналізі. Оскільки дифракційна картина як функція кута розсіяння фіксується на самозаписуючому приладі, то є можливість візуально спостерігати за якістю дифрактограми і за необхідності змінювати умови експерименту, переписувати ту чи іншу ділянку дифрактограми тощо. До недоліків методу відносять неодночасність фіксації дифракційної картини зразка та наявність досить складної та дорогої апаратури, що потребує високої кваліфікації обслуговуючого персоналу. Розглянемо загальні принципи методу.

Як відомо, рентгенівські промені викликають іонізацію молекул газу, що приводить до утворення заряджених частинок (іонів) різного знаку. Якщо газ розмістити між пластинами (електродами) плоского конденсатора, на які подається постійна напруга U , то, під впливом електричного поля, іони рухатимуться до відповідних електродів, що призведе до виникнення іонізаційного струму I (рис. 1.23).

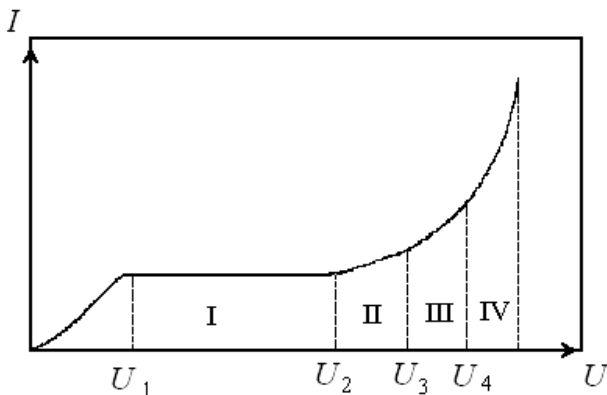


Рис. 1.23. Залежність струму іонізації від напруги на електродах

При невеликих значеннях U іонізаційний струм зростатиме за певним законом, а саме: $I = e \cdot (n_i - n_p)$, де n_i – кількість іонів, що утворилися при проходженні рентгенівських квантів, n_p – кількість іонів, які рекомбінуються в молекули. При напрузі $U \geq U_1$ швидкість руху та енергія іонів настільки зростає, що процесом рекомбінації можна знехтувати, а отже, практично всі іони досягають пластин конденсатора. При цьому $I = e \cdot n_i$ і подальше збільшення напруги в певних межах не приводить до росту струму, тобто настає режим насичення. Якщо $U \geq U_2$, то швидкість руху іонів настільки зростає, що виникає вторинна іонізація за рахунок зіткнення іонів з молекулами газу. Струм при цьому зростає лінійно прикладеній напрузі, а коефіцієнт газового підсилення досягає значень 10^2 – 10^4 . При $U \geq U_3$ лінійна залежність порушується (область неповної пропорційності). Нарешті, при $U \geq U_4$ виникає лавиноподібний розряд, при якому незалежно від енергії квантів виникають однакові імпульси струму. Це – область однакових імпульсів.

Розглянута схема залежності сили струму іонізації, що виникає при проходженні рентгенівських квантів через газ, від прикладеної напруги, лежить в основі роботи приладів для реєстрації рентгенівських променів. Наприклад, іонізаційні камери працюють в області насичення, пропорційні лічильники – в області по-

вної пропорційності (ділянка $U_2 \div U_3$ на рис. 1.23), газорозрядні лічильники (лічильники Гейгера) – в області однакових імпульсів.

Іонізаційні камери через низьку чутливість (при атмосферному тиску, вона складає $(1 \div 2) \cdot 10^2$ імпульсів/хв) використовують у край рідко. Основна область їх застосування – дозиметрична апаратура.

В **іонізаційних лічильниках** використано досить великий ефект іонізації, який спостерігається за рахунок зіткнення. Уже при незначному збільшенні напруги порівняно з U_2 електрон, що рухається до анода, іонізує молекулу; після першого зіткнення до анода рухається вже два електрони; після другого – чотири і т. д. Отже, після n зіткнень виникає 2^n електронів. Коефіцієнт газового підсилення (H) залежить від напруги, що подається на електроди. При $H = 10^3$ один рентгенівський квант утворює 358000 пар іонів, і на аноді залежно від ємності лічильника виникає імпульс у декілька мілівольт, котрий, після відповідного підсилення, може легко реєструватися.

Якщо на лічильник, який працює в області $U_2 \div U_3$ (рис. 1.23) подати постійну і стабілізовану напругу, то амплітуда імпульсу, що виникає на виході підсилювача, буде пропорційною енергії рентгенівського кванта. У такому режимі працює **пропорційний лічильник** (рис. 1.24).

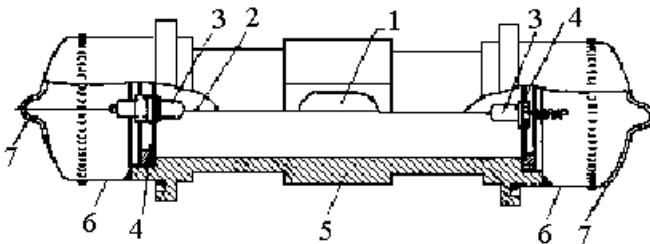


Рис. 1.24. Пропорційний лічильник:

- 1 – вхідне вікно з берилію, 2 – анод, 3 – наконечник,
- 4 – ізолятори, 5 – сталевий катод, 6 – кільця з ковару,
- 7 – скляні торці

Інтенсивність випромінювання визначається кількістю імпульсів, зареєстрованих за одиницю часу. Для підвищення ефективнос-

ті (відношення кількості зареєстрованих імпульсів до кількості квантів, що пройшли через вхідне вікно лічильника) пропорційні лічильники наповнюють інертними газами – Ar, Kr або Xe, із домішкою (10 %) метану. Часто такі лічильники роблять "газопроточними", що дає можливість підтримувати сталими тиск та склад газової суміші. Залежність ефективності від довжини хвилі рентгенівського випромінювання показано на рис. 1.25.

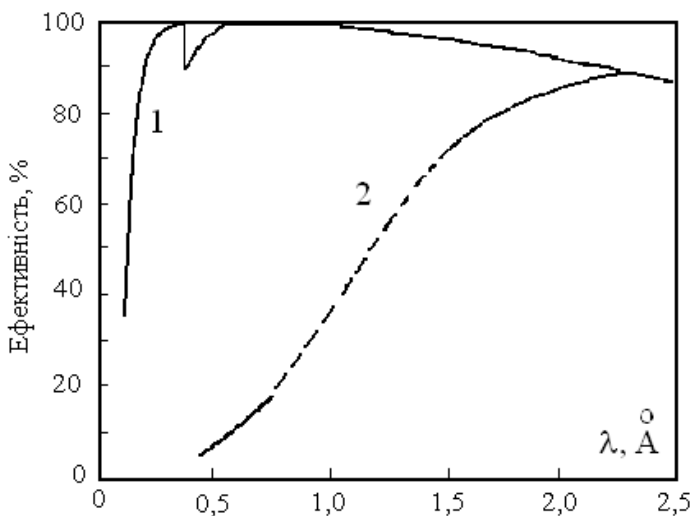


Рис. 1.25. Криві ефективності лічильників:

1 – сцинтиляційного з кристалом NaJ(Tl), 2 – пропорційного, наповненого ксеноном при $p=300$ мм рт. ст.

Звідси стає зрозумілою доцільність використання пропорційних лічильників для реєстрації рентгенівських променів із великою довжиною хвилі. Оскільки амплітуда імпульсу в пропорційному лічильнику визначається енергією рентгенівського кванта, то, застосовуючи дискримінатор, можна легко виділити імпульси, що відповідають квантам певної енергії, наприклад K_{α} – лінії рентгенівського випромінювання.

1.3.3. Сцинтиляційний лічильник

Цей тип лічильників (рис. 1.26) широко використовувався в рентгеноструктурному аналізі. Характеризується високою чутливістю та ефективністю ($\sim 90\%$, див. рис. 1.25) для характеристичного рентгенівського випромінювання від Cr до Ag і дозволяє реєструвати імпульси зі швидкістю до $5 \cdot 10^4$ імпульсів/с. Складається з люмінесцентного кристала-сцинтилятора (зазвичай це NaI або KI із додаванням талію) та фотоелектронного підсилювача (ФЕП). Рентгенівський квант, потрапляючи у кристал, вибиває з атомів фотоелектрони, котрі, рухаючись по кристалу, іонізують на своєму шляху атоми, що веде до появи світлових спалахів (сцинтиляцій) в області видимого та ультрафіолетового випромінювання. Інтенсивність світлових спалахів пропорційна енергії квантів.

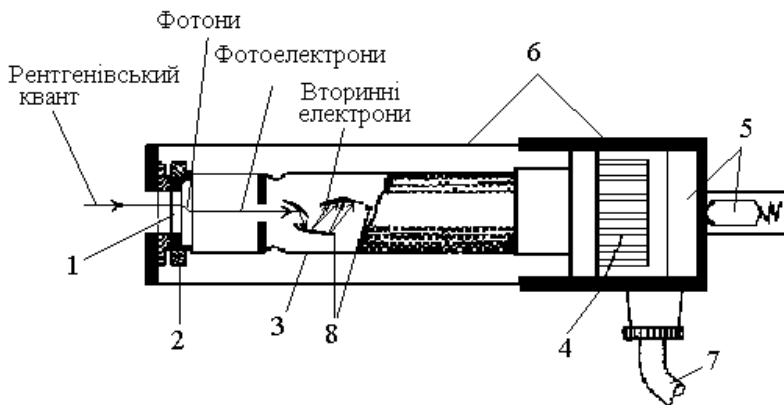


Рис. 1.26. Сцинтиляційний лічильник:

- 1 – кристал NaI(Tl), 2 – герметичний контейнер,
3 – фотоелектронний підсилювач, 4 – роздільник напруги,
5 – катодний повторювач, 6 – корпус, 7 – кабель
для підключення, 8 – діоди

Фотони сцинтиляцій потрапляють на катод фотопідсилювача (рис. 1.26) і вибивають із його поверхні фотоелектрони, котрі прискорюються електростатичним полем і, у свою чергу,

вибивають із найближчого електрода (динода) вторинні електрони. Розмноження електронів продовжується на послідовно розташованих 8–15 динодах, що приводить до появи на виході імпульсу напруги з амплітудою $\sim 0,01$ В. У фотопідсилювачах коефіцієнт підсилення складає 10^7 – 10^8 . Робоча напруга на лічильнику коливається в межах 600÷1800 В; коефіцієнт поглинання рентгенівських квантів у кристалі-сцинтиляторі – близько 100 %. Наприклад, у кристалі завтовшки 0,5 мм поглинається 96 % випромінювання, а у кристалі 1 мм – 99,9 %. Як і в пропорційному, амплітуда імпульсу, що виникає в сцинтиляційному лічильнику, пропорційна енергії рентгенівського кванта, що дає можливість застосовувати амплітудний аналізатор і вимірювати інтенсивність випромінювання з потрібною довжиною хвилі.

1.3.4. Напівпровідникові детектори

Перші напівпровідникові детектори склалися з монокристалічної пластинки напівпровідникового матеріалу (Ge або Si) з *p-n*-переходом. На детекторі розміщено напилени електроди, через які подається відповідна напруга. При потраплянні в детектор рентгенівського кванта відбувається іонізація матеріалу, що приводить до появи провідності і, як наслідок цього процесу, імпульсу напруги, що знімається з електродів. Енергетична (амплітудна) роздільна здатність напівпровідникових лічильників значно краща ніж пропорційних та сцинтиляційних. Однак мала величина імпульсу, що знімається з електродів (~ 5 мкВ), довгий час створювала певні труднощі при підсиленні такого слабого сигналу, унаслідок чого напівпровідникові детектори працювали при температурах, близьких до температури рідкого азоту.

Порівняльні характеристики розглянутих типів рентгенівських лічильників наведено в табл. 1.1.

Окрім ефективності важливими характеристиками лічильників є такі: час інерції – час, протягом якого лічильник, що зареєстрував рентгенівський квант, нечутливий до наступного;

власний фон – інтенсивність, що реєструється лічильником за відсутності рентгенівського випромінювання і обумовлена космічним випромінюванням та забрудненням матеріалу лічильника, визначаючи нижню межу його чутливості; амплітудна (енергетична) роздільна здатність. Остання визначається тим, що навіть при використанні строго монохроматичного випромінювання імпульси, які реєструються, характеризуються певним розподілом їх по амплітудах, близьких до нормального закону Гаусса (рис. 1.27).

Таблиця 1.1

Основні характеристики рентгенівських лічильників

Тип лічильника	Ефективність, %		Час інерції, мкс	Власний фон, імпульси/хв	Амплітудна роздільна здатність, % CuK α - випромінювання
	CuK α - випромінювання	MoK α - випромінювання			
Пропорційний (Ag)	60	30	< 1	3–20	15–20
Сцинтиляційний	> 90	> 95	< 1	5–30	50–60
Напівпровідниковий	80	80	1–5	–	3–5

Відношення півширини (а) кривої розподілу до абсциси максимуму (E) називається **амплітудною (енергетичною) роздільною здатністю**. Природа цього явища зумовлена, наприклад у *пропорційному лічильнику*, статистичними флуктуаціями кількості пар іонів, утворених рентгенівським квантом, а також флуктуаціями коефіцієнта газового підсилення; у *сцинтиляційному лічильнику* – флуктуаціями кількості фотонів сцинтиляцій, що потрапляють на катод фотопомножувача, флуктуаціями кількості фотоелектронів, що вибиваються з катода і, нарешті, флуктуаціями коефіцієнта підсилення.

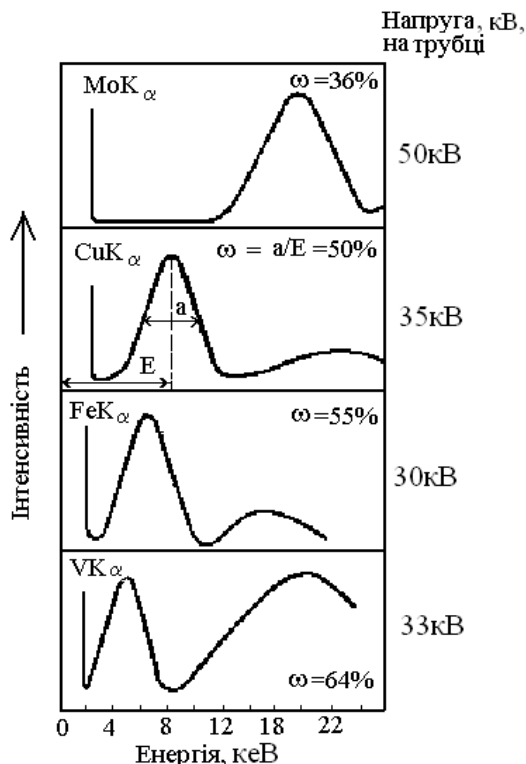


Рис. 1.27. Криві розподілу імпульсів за амплітудою, отримані з використанням сцинтиляційного лічильника для трубок з різними анодами

1.3.5. Двокоординатні або 2D-детектори (Area Detectors)

1.3.5.1. ІР-детектори на основі запам'ятовуючих екранів

ІР (Image Plate)-детектор виготовляють у вигляді пластини, на поверхню якої нанесено за допомогою органічної полімерної зв'язки, спеціальний фотостимульований фосфор, чутливий

до рентгенівського випромінювання. Таким фотостимульованим фосфором найчастіше є Gd_2O_3 + фтор-бромід барію (або фтор-бромід-йодид барію), активований домішками рідкоземельних елементів, наприклад Eu^{2+} . При експозиції рентгенівськими квантами у фосфорі відбуваються такі процеси: рентгенівський квант поглинається матеріалом фосфору, що ініціює окиснення іона Eu^{2+} до Eu^{3+} , а вивільнений при цьому фотоелектрон переходить у зону провідності. Далі фотоелектрон захоплюється дефектом кристалічної ґратки, який виникає внаслідок відсутності протііона фтору або броду. Кількість пар Eu^{3+} та вакантних центрів з електронами залежить від кількості поглинутої енергії або рентгенівських квантів. Ці вакансії називаються Ф-центрами. У такому стані фотоелектрон може перебувати досить довго. При опроміненні фосфору гелій-неоновим ($\lambda = 632 \text{ нм}$) або напівпровідниковим лазером ($\lambda = 658 \text{ нм}$) відбувається збудження захопленого фотоелектрона і його рекомбінація з іоном Eu^{3+} , унаслідок чого генеруються кванти люмінесценції з довжиною хвилі $390\text{--}410 \text{ нм}$ у ближньому ультрафіолетовому діапазоні. Таким чином, довжини хвиль збуджуючого та люмінесцентного випромінювань відрізняються, що дає можливість відокремити ці види випромінювань за допомогою світлофільтра (рис. 1.28).

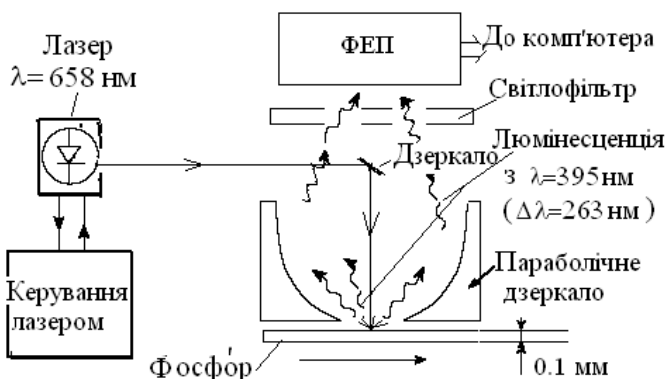


Рис. 1.28. Принцип роботи системи зчитування ІР-детекторів

Сканер побудовано таким чином, що випромінювання лазера фокусується в точці розміром близько 0,1 мм. Люмінесцентне випромінювання збирається спеціальною оптичною системою і через світлофільтр спрямовується на фотоприймач. Для спрощення технічних рішень зчитування інформації з круглих детекторів відбувається по спіралі приблизно так, як це відбувається при зчитуванні інформації з інших оптичних носіїв інформації, таких як CD- або DVD-диск. Тобто запам'ятовуючий екран обертається, зчитувальна головка рухається від зовнішнього краю екрана до середини. На комп'ютер надходить інформація про розташування окремих пікселів та інтенсивність, зареєстровану в кожному з них. Увесь процес проходить всередині приладу в затемненій камері, що забезпечує також захист персоналу від дії іонізуючого випромінювання. Після зчитування інформації, для підготовки детектора до наступного робочого циклу, він освітлюється протягом декількох десятків секунд потужною галогенною лампою. В одному робочому циклі накопичення інформації період експозиції рентгенівських променів триває за потреби від секунд до десятків хвилин. Час зчитування інформації займає від десятків секунд до хвилин залежно від розміру детектора. Геометрія дифрактометрів з IP-детекторами буває дуже проста, як наприклад у дифрактометрі STOE IPDS-II (рис. 1.29, а), в якому використано круглу детектувальну пластину, що розташована позаду кристала на деякій відстані (відстань можна змінювати). Кристал на цьому дифрактометрі просто обертається навколо своєї осі на певний кут (максимум на 360°) із заданим кроком ($0,5\text{--}2^\circ$) залежно від симетрії кристала та параметрів елементарної комірки. Водночас у детекторі Rigaku R-AXIS IV++ з активним розміром 300×300 мм (рис. 1.29, б) використовується більш сучасна і швидка система зчитування, яка завдяки люмінофорному екрану, зробленому на основі гнучкої рухливої полімерної стрічки, дозволяє одночасно в різних зонах експонувати кристал, зчитувати попередньо записану інформацію та видаляти вже зчитану інформацію для підготовки до наступного сканування.

З кожним кроком кристал експонується в пучку випромінювання, а отримана інформація зчитується та записується на комп'ютері. Далі окремі картинки, що мають вигляд цифрових

фотографій, обробляються на комп'ютері спеціальними програмами для вилучення інформації. ІР-детектори відрізняються набагато більшою швидкістю збору даних порівняно з точковими детекторами та здатні за один робочий цикл реєструвати десятки і навіть сотні рефлексів. Тривалість вимірювання даних з одного монокристала на дифрактометрах з ІР-детекторами триває від декількох годин, а типова тривалість експерименту становить 5–12 годин.

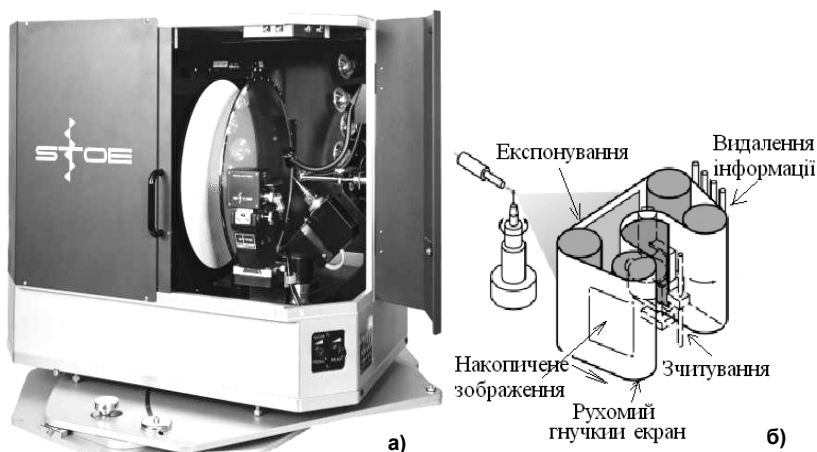


Рис. 1.29. Дифрактометр STOE IPDS-II з ІР-детектором діаметром 340 мм (а); та схема зчитування інформації в детекторі Rigaku R-Axis IV++ (б)

До позитивних якостей цього типу детекторів належать:

1) непогана чутливість та відсутність електронних шумів, за необхідності можна збільшувати час накопичення даних до десятків хвилин;

2) можливість виготовлення детекторів великих розмірів і не тільки плоских, але й об'ємних, які за формою близькі до фрагмента циліндра або сфери;

3) доступна ціна та простота конструкції детектора, тривалий термін експлуатації.

До недоліків ІР-детекторів належать:

1) значний час накопичення-зчитування інформації та підготовки детектора до наступного циклу вимірювань (частково цю проблему вже вирішено);

2) громіздкість, а також певна світлочутливість детектора та обумовлена цим необхідність роботи в затемненій камері;

3) менша точність вимірювань порівняно із CCD-детекторами.

1.3.5.2. CCD- та CMOS-детектори

Перші світлочутливі елементи CCD-чипів (скорочення від Charge-Coupled Device або ПЗЗ-матриця від "прилад із зарядовим зв'язком") розроблено в 1969 році, однак практичне застосування вони знайшли лише в 1976 році в астрономії. У рентгеноструктурних дослідженнях, як і у фотографії, їх стали широко використовувати набагато пізніше, лише з появою комерційно доступних та відносно недорогих електронних чипів достатніх розмірів та чутливості.

CCD- та CMOS-детектори розроблено для досліджень, які потребують відносно великої чутливості, підвищеної швидкості вимірювань та досить компактних розмірів систем детектування. CCD-детектор може розрізняти навіть окремі рентгенівські фотони, однак зазвичай, вони працюють як накопичувальні. Такі типи детекторів мають великі динамічний діапазон та швидкість, тому здатні легко фіксувати високі рівні інтенсивностей при реєстрації фотонів. CCD-детектори за своєю будовою подібні до точкових детекторів (рис. 1.30).

Вони мають вхідне вікно з берилієвої фольги, яке відфільтровує від рентгенівських променів видиме світло. Відразу за берилієвою фольгою міститься шар сцинтиляційного матеріалу, що світиться у видимій частині спектра при взаємодії з рентгенівським випромінюванням. Як сцинтиляційний матеріал, на заміну йодиду натрію, використовують чутливіші матеріали, наприклад $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, – фосфор. Світлові спалахи, що виникають при взаємодії рентгенівських променів зі сцинтиляційним матеріалом, передаються до світлочутливої матриці. Світлочутлива CCD-матриця – це інтегральна мікросхема, яка складається зі світлочутливих фотодіодів на основі кремнію і використовує технологію ПЗЗ,

котра дозволяє зчитувати накопичений електронний потенціал методом зсуву заряду. Така система зчитування даних є повністю комп'ютеризованою.

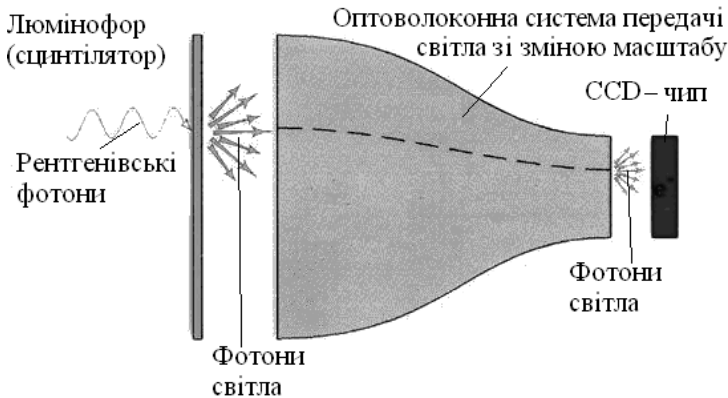
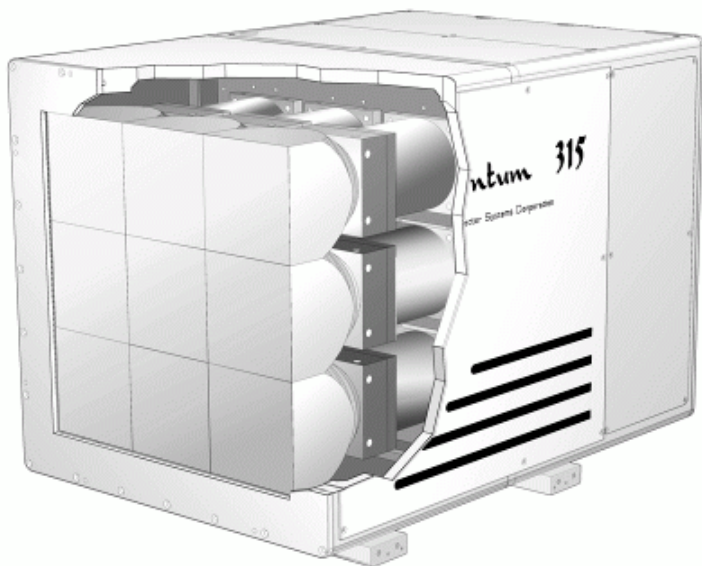


Рис. 1.30. Схематичне зображення CCD-детектора зі зміню масштабу

Для зменшення власних електронних шумів матриці застосовують охолодження CCD-чипа до температур $(-30) \div (-60)^\circ\text{C}$. Подальше зниження внутрішніх шумів матриці (також для унеможливлення реєстрації космічних частинок або природного радіаційного фону) відбувається методом подвійного сканування. Після цього дві отримані цифрові картинки (від детектора та рознесені в часі) порівнюються та усереднюються, що унеможливорює виникнення у вимірюваннях похибок, обумовлених "гарячими пікселями" або природним радіаційним фоном, космічними частинками. У перших CCD-детекторах використовували чипи, розмір яких був невеликим порівняно з розміром світлочутливої поверхні детектора та сцинтиляційного матеріалу. Необхідно було суттєво збільшити площу зони прийому інформації, однак це також приводило до значного зменшення чутливості (типово в 10 разів і більше!) детектора. Вирішення проблеми передбачало зміну площі (масштабу) активної поверхні при передачі світла від сцинтилятора до CCD-чипа за допомогою спеціальних оптоволоконних каналів, на-

приклад, у співвідношенні 2:1, 3:1 або навіть 4:1. Це було досить складним та дорогим у реалізації завданням, а більшість квантів світла при передачі через оптоволоконні системи просто втрачалась, що суттєво знижувало чутливість перших CCD-детекторів. Тому такі детектори інколи роблять модульними, і в модулях з архітектурою, наприклад, 2×2 або 3×3 може розміщуватись декілька комірок менших розмірів (рис. 1.31), без зміни масштабу. Це дозволило суттєво збільшити розміри активної зони для реєстрації та зберегти чутливість детектора на високому рівні, однак, такі системи були досить складними та мали високу ціну.



**Рис. 1.31. Модульний блок CCD 3×3
з дев'ятьма чипами та окремими оптоволоконними
системами передачі світла**

З розвитком нових технологій почалося виробництво CCD-чипів досить великих розмірів. Наприклад, чипи в детекторі APEx-II фірми Bruker мають розміри 62×62 мм, а в новіших детекторах сягають розмірів 100×100 мм. Це дозволило вироб-

ляти більш чутливі детектори нового покоління, в яких передача світла від сцинтилятора до CCD-чипа відбувається безпосередньо, а кількість втрачених при цьому фотонів мінімальна (передається близько 90 % фотонів порівняно із приблизно 10 % в детекторах зі зміною масштабу).

Сучасне покоління детекторів, які використовують матриці, виготовлено за допомогою CMOS-технологій (скорочення від complementary metal–oxide–semiconductor, або КМОН-матриця від "комплементарна структура метал–оксид–напівпровідник"), що мають меншу ціну при більших габаритах самої матриці. При цьому вони не потребують досить дорогих охолоджувальних систем для мінімізації шумів чипа, непогано працюють при кімнатних температурах та є енергетично ефективнішими порівняно із CCD-детекторами.

Завдяки розвитку напівпровідникових технологій детектори позбавлено дорогих та складних оптоволоконних каналів для передачі світла з масштабуванням. У сучасних детекторах CCD- або CMOS-чип безпосередньо контактує зі сцинтилятором, що помітно збільшило чутливість та швидкість роботи детекторів. Типовий час вимірювань за допомогою цих детекторів порівняно з ІР-детекторами скоротився в рази.

До позитивних якостей CCD- та CMOS-детекторів належать:

1) висока чутливість та низький рівень шумів, великий динамічний діапазон;

2) висока швидкість роботи та малий час зчитування інформації;

3) висока роздільна здатність детектора.

До недоліків таких детекторів відносять:

1) технологічні обмеження розмірів матриці;

2) необхідність у періодичних вимірюваннях темного струму для калібрування детектора та додатковій системі охолодження (для CCD), висока складність електронних схем.

1.3.5.3. Flat Panel-детектори

Детектори Flat Panel прийшли на заміну рентгенівським плівкам і протягом декількох десятиліть використовувалися в медичних рентгенодіагностичних дослідженнях. Принцип їх дії фактично такий самий, як і CCD-детекторів, що передбачає реаліза-

цію такої технологічної послідовності: сцинтиляційний матеріал—оптоволоконна система—CCD-(CMOS)-чип. Проте останнім часом на ринку детекторів для рентгеноструктурних досліджень та інших вимірювань представлено так звані Flat Panel детектори з іншим принципом дії. Особливістю цих детекторів є безпосереднє перетворення фотонів на фотоелектрони у фоточутливому шарі. Як фоточутливий шар використовується селен, а фотоелектрони потім безпосередньо потрапляють у зону напівпровідника на базі кремнію та підсилюються/реєструються. Таке пряме перетворення, без проміжної трансформації, на кванти видимого світла за допомогою сцинтиляційних матеріалів, відбувається з вищим коефіцієнтом корисної дії (понад 95 %), що забезпечує більшу чутливість цих детекторів. Проте певні технічні складнощі поки що не вирішено повною мірою і цей тип детекторів сьогодні не має широкого використання.

1.3.5.4. Pilatus-детектори

Pilatus-детектори — це новий, швидкий та високоефективний тип 2D-гібридного багатофункціонального детектора, який розроблено фахівцями із PSI (Paul Scherrer Institut, Switzerland) і показано на рис. 1.32. Цей тип детектора фактично працює в режимі реєстрації одиничних фотонів, тобто дозволяє проводити динамічні дослідження й отримувати дані з детектора до тисячі разів за секунду. На відміну від IP- та CCD-(CMOS)-детекторів, які спершу акумулюють дані, а потім їх конвертують, у детекторах Pilatus, так само як і в детекторах точкового типу з фотоелектронним підсилювачем, можна реєструвати окремі фотони рентгеновського випромінювання та підраховувати їх у кожну одиницю часу в кожному пікселі. Таким чином, Pilatus є 2D-детектором динамічного типу. Технології цього детектора базуються на новітніх досягненнях у галузі електроніки та методах детектування за допомогою твердотільних сенсорів та високошвидкісних схем передачі даних. На сьогодні пропонується ряд детекторів Pilatus різного призначення та різної активної площі.

Активна частина сім'ї детекторів Pilatus другого покоління складається з виготовлених із монолітного кремнію невеликих чипів розмірністю $60 \times 97 = 5820$ активних пікселів, кожний з яких

має розмір 0,172 мм. Таким чином, фізичний розмір для кожного чипа становить $10,45 \times 17,54$ мм. Чипи можуть виготовлятися із пластин кремнію різної товщини, від чого залежить чутливість детектора до рентгенівських променів різної довжини хвилі. Такі чипи об'єднують зі CMOS зчитувальними чипами в окремі модулі (у модулі $8 \times 2 = 16$ чипів кожного типу) за допомогою електропровідної контактної групи у вигляді маленьких кульок металічного індію діаметром 17 мкм. Із таких модулів можна набирати необхідну площу при виготовленні детектора певного розміру. Дані з усіх 16 (8×2) чипів, що об'єднані в модулі, зчитуються паралельно, а тривалість зчитування даних на сьогодні складає 1–2 мс, тобто можна оновлювати данні з детектора до 500–1000 разів на секунду.

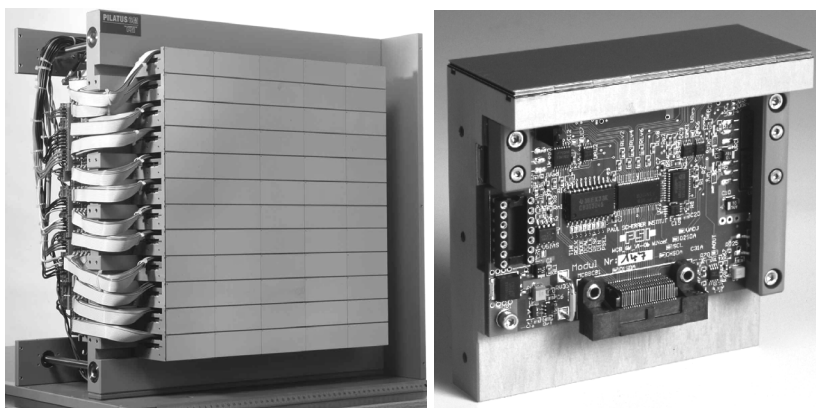


Рис. 1.32. Шестимегапіксельний детектор Pilatus другого покоління (ліворуч) та модуль (праворуч)

Розглянемо детальніше принцип дії детектора Pilatus. Фотони випромінювання, що проходять через кремнієвий сенсор, трансформуються в електричний заряд і передаються на блок зчитування інформації, який складається із зарядно-чутливого підсилювача та компаратора, що формує сигнал на виході, у тому випадку, коли вхідний сигнал перевищує встановлений поріг. Таким чином, завдяки енергетичному бар'єру можна регулювати

відношення сигнал/фон для кожного пікселя та пригнічувати флуоресцентне випромінювання, що заважає вимірюванню. З компаратора дані в цифровому форматі поступають у накопичувач, звідки, за допомогою спеціально розробленої (існуючі рішення не мали достатньої пропускну здатності та швидкості запису таких великих потоків даних) високошвидкісної паралельної шини перенесення та запису даних, відправляються для обробки та зберігання на комп'ютер.

До позитивних якостей Pilatus-детекторів належать:

1) пряме детектування рентгенівських фотонів без проміжного перетворення на світлові фотони;

2) зникає необхідність у швидкому перекриванні первинного пучка для точної реєстрації часу експозиції зразка; керування детектором здійснюється електронним контролером із великою швидкістю та точністю;

3) високий динамічний рівень детектора, відсутність темнового сигналу та шумів зчитування, завдяки чому досягають оптимального співвідношення сигнал/шум при малій тривалості зчитування;

4) можливість отримувати велику кількість зображень за секунду і таким чином проводити динамічні вимірювання; можна навіть змінювати тривалість експозиції для вже готового експерименту шляхом розділення потоку даних на більшу чи меншу кількість зображень;

5) модульна конструкція детектора, що дозволяє гнучко формувати детектори будь-якої конфігурації та розміру.

Перелік позитивних якостей детекторів сім'ї Pilatus настільки переконливий, що, незважаючи на високу ціну, їх широко використовують для досліджень у великих наукових центрах, які базуються навколо синхротронів, а з падінням цін на них навіть почали активно встановлювати на лабораторних дифрактометрах. При використанні детекторів Pilatus суттєво скорочується час отримання експериментальних даних і знижується вартість приладового часу. Наприклад, за звітами науковців провідних синхротронних центрів, при використанні детекторів Pilatus тривалість збору даних навіть від протеїнових кристалів може становити лише декілька хвилин, а при використанні інших типів детекторів це займало набагато більше часу.

Розділ 2

СТРУКТУРА ТА СИМЕТРІЯ КРИСТАЛІВ

2.1. Елементарна комірка

Під структурою речовини розумітимемо конкретне, закономірне розміщення матеріальних частинок (іонів, атомів, молекул) у просторі. Закономірності розташування частинок у кристалах виявляються в тому, що вони утворюють правильну, регулярну систему з певним набором елементів симетрії, які визначають форму та фізичні властивості кристалів. У такій системі можна виділити нескінченні ряди, двовимірні сітки та тривимірні ґратки, утворені частинками, положення яких періодично повторюється завдяки наявності трансляційної симетрії, тобто симетрії щодо перенесення на певну відстань, що називається періодом трансляції або періодом ідентичності. Якщо розглядати нескінченний ряд, то за період трансляції тут беруть найменшу відстань a між однаковими точками в ряду. Зсув усього ряду на величину a приводить до суміщення ряду самого із собою, тобто вказана операція є симетричним перетворенням, що називається трансляцією. Застосовуючи трансляцію до будь-якої точки, отримаємо нескінченний періодичний ряд ідентичних точок, розташованих на відстанях $a, 2a, 3a, \dots, na$ (рис. 2.1, а).

Розмноження точок за допомогою іншої трансляції b , не паралельної першій, приводить до двовимірної сітки, яка повністю визначається двома трансляціями a і b (рис. 2.1, б). Спільним структурним мотивом тут є паралелограм, вершини якого збігаються з вузлами сітки. Послідовна трансляція цього паралелограма, який називається елементарною коміркою, дає можливість повністю відтворити розташування частинок двовимірної сітки.

Якщо ввести третю трансляцію c в напрямку, непаралельному a та b , то послідовне зміщення вибраної частинки приводить

до утворення тривимірної просторової ґратки з періодичним розташуванням частинок. (рис. 2.1, в).

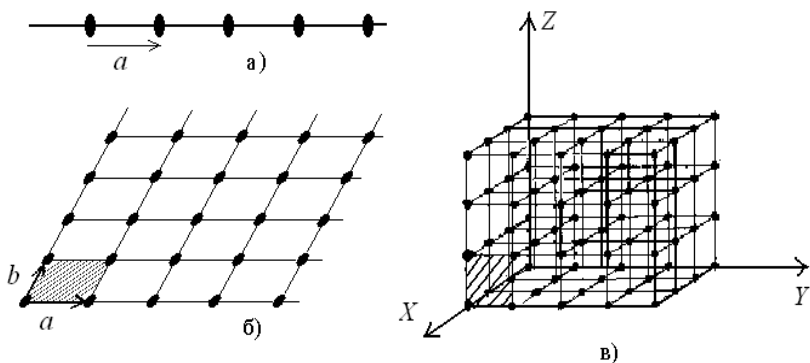


Рис. 2.1. Одновимірна (а), двовимірна (б) та тривимірна (в) ґратки

Паралелепіпед, побудований на елементарних трансляціях a , b , c , є структурним мотивом просторової ґратки і називається елементарною коміркою. Примітивною називається комірка, усередині якої відсутні вузли. Елементарна комірка повинна задовольняти такі вимоги:

- 1) симетрія комірки має бути такою самою, як і симетрія всієї ґратки;
- 2) кількість прямих кутів між ребрами комірки має бути максимальною;
- 3) кількість елементарних трансляцій, рівних між собою, повинна бути максимальною;
- 4) при виконанні вказаних вище умов об'єм комірки має бути мінімальним.

Різниця між примітивною ромбоєдричною коміркою, побудованою на найкоротших трансляціях та гранецентрованою кубічною елементарною коміркою, ілюструється на рис. 2.2.

Перша комірка не відповідає першим двом із наведених умов, через що як елементарна комірка має бути вибрана друга, котра має більший об'єм. Таким чином, елементарна комірка визначається довжинами ребер багатогранника, що збігаються з

вибраними значеннями елементарних трансляцій, котрі називаються осевими відрізками або параметрами комірки, та кутами між ними (рис. 2.3).

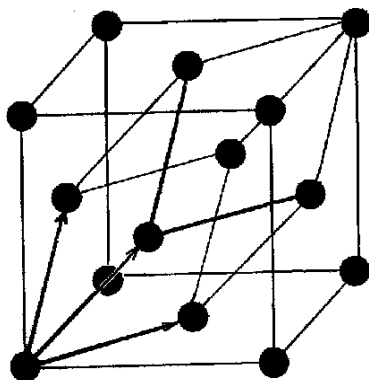


Рис. 2.2. Гранецентрована кубічна елементарна комірка з довжиною ребра a та примітивна ромбоєдрична комірка з довжиною ребра $a\sqrt{2}/2$

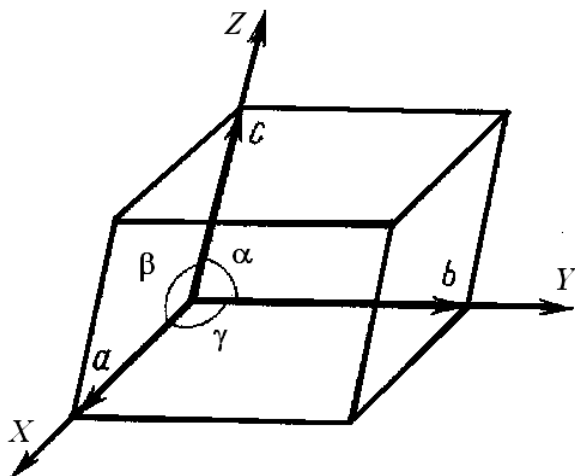


Рис. 2.3. Елементарний паралелепіпед.
У загальному випадку $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

О. Браве показав, що всі можливі кристалічні структури можна описати за допомогою 14 комірок, які ділять на чотири групи: примітивні (P) – вузли розташовуються лише у вершинах комірки, базоцентризовані – крім вузлів у вершинах комірки є по одному вузлу в центрах протилежних граней, тобто грані попарно центровані, що приводить до трьох можливих комірок C , B та A ; об'ємноцентризовані (I) – крім вузлів у вершинах комірки – один вузол міститься в точці перетину просторових діагоналей; гранецентровані (F) – вузли у вершинах комірок та в центрах усіх граней. Основні характеристики вказаних типів комірок Браве та їх форми наведено в табл. 2.1 та на рис. 2.4.

Таблиця 2.1

Основні типи комірок Браве

Тип комірки	Основні трансляції	Базис	Кількість вузлів у комірці
Примітивна (P)	a, b, c	000	1
Об'ємноцентризована (I)	$a, b, c;$ $\frac{a+b+c}{2}$	000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	2
Гранецентрована (F)	$a, b, c;$ $\frac{a+b}{2};$ $\frac{b+c}{2}; \frac{c+a}{2}$	000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	4
Базоцентризована: A	$a, b, c; \frac{b+c}{2}$	000; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	2
B	$a, b, c; \frac{a+c}{2}$	000; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	2
C	$a, b, c; \frac{a+b}{2}$	000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	2

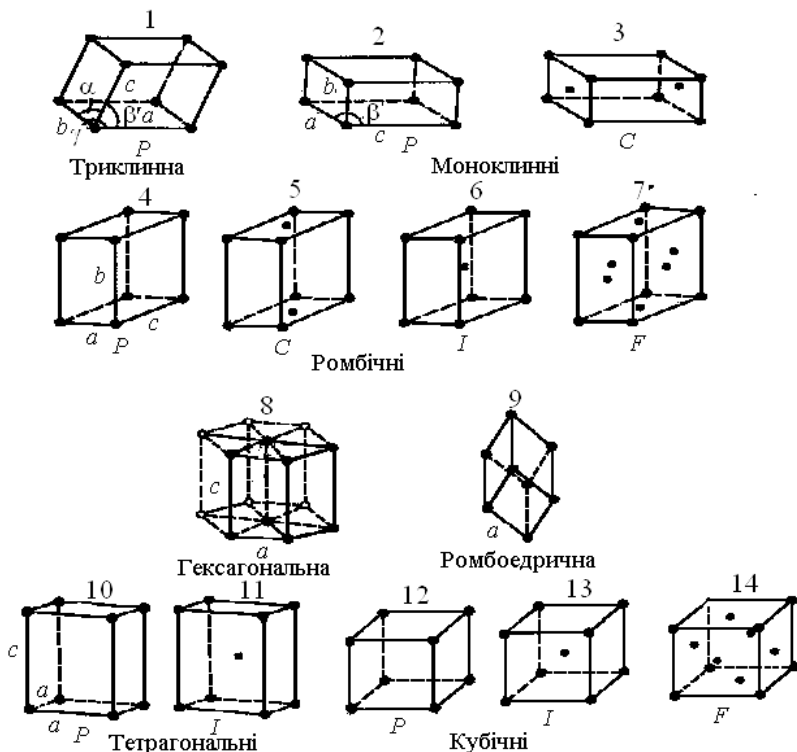


Рис. 2.4. 14 комірок Браве

2.2. Симетрія кристалів

Симетричною вважатимемо фігуру, яка після симетричних перетворень збігається сама із собою. Симетричні перетворення можуть здійснюватись:

- поворотом фігури навколо уявної осі на певний кут;
- дзеркальним відбиттям у деякій уявній площині, що ділить фігуру на дві дзеркально рівні половини;
- відбиттям у точці;
- паралельним перенесенням (трансляцією).

Перераховані уявні геометричні елементи – пряма, площина та точка – називаються елементами симетрії. Трансляція – це таке переміщення тіла, при якому зсув усіх його точок є однако-вим, що можливе лише в нескінченних тілах. Це – відкритий елемент симетрії. Закриті елементи симетрії – перші три з вище перерахованих – можливі лише у скінченних тілах, оскільки при їх застосуванні щонайменше одна точка залишається нерухо-мою. Звідси випливає, що закриті елементи симетрії перетина-ються в одній точці. Таким чином, до закритих елементів симет-рії належать: центр інверсії – відбиття в точці; осі симетрії – по-ворот навколо прямої; площина симетрії – відбиття у площині; інверсійні осі – поворот навколо прямої з одночасним відбиттям у центрі інверсії, що лежить на цій прямій.

Порядком осі симетрії, як простої, так і інверсійної, назива-ється кількість суміщень фігури при її повороті на 360° . У кри-сталічних тілах можливі прості та інверсійні осі 1-го, 2-го, 3-го, 4-го та 6-го порядків, котрі позначаються відповідно цифрами $1(\bar{1})$, $2(\bar{2})$, $3(\bar{3})$, $4(\bar{4})$, $6(\bar{6})$, де риска відноситься до інверсійних осей, або ж літерами $L_1(L_{\bar{1}})$, $L_2(L_{\bar{2}})$, $L_3(L_{\bar{3}})$, $L_4(L_{\bar{4}})$, $L_6(L_{\bar{6}})$. Згідно з визначенням, вісь 2-го порядку відповідає повороту тіла на 180° , 3-го – на 120° , 4-го – на 90° , 6-го – на 60° . Напри-клад, у куба є три осі 4-го порядку, чотири – 3-го, котрі збіга-ються з діагоналями куба і проходять через його вершини, а також шість осей 2-го порядку, котрі проходять через середини протилежних ребер (рис. 2.5).

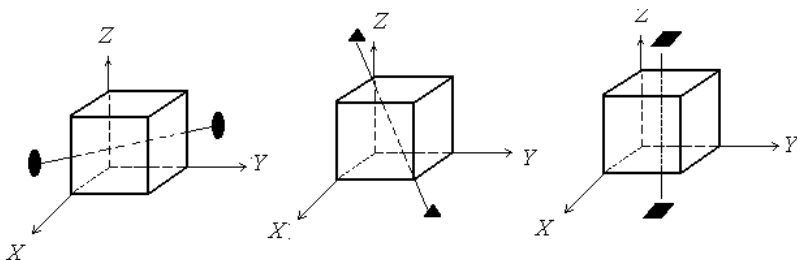


Рис. 2.5. Прості осі симетрії в кубі

Неважко показати, що інверсійна вісь 1-го порядку еквівалентна центру інверсії (C); інверсійна вісь 2-го порядку – площині симетрії (m), перпендикулярній до осі; інверсійна вісь 3-го порядку – простій осі 3 та центру інверсії, що лежить на ній; інверсійна вісь 6-го порядку – послідовній дії простої осі 3-го порядку та площині симетрії, перпендикулярній до неї. Таким чином, зовнішня симетрія кристалів описується такими елементами симетрії $C, \bar{1}, 2, \bar{2}, 3, \bar{3}, 4, \bar{4}, 6, \bar{6}, m$, з яких незалежними є лише сім: $\bar{1}, 2, 3, 4, \bar{4}, 6, m$.

Кожен кристал характеризується певним набором елементів симетрії. При цьому відомі кристали, які відрізняються за формою, але мають одні й ті самі елементи симетрії і, навпаки, схожі за формою кристали, можуть мати різну симетрію. Як ми бачили, кількість закритих елементів симетрії досить обмежена, тому і кількість можливих комбінацій, що зустрічаються в кристалах теж відносно невелика. Незважаючи на те, що в симетричних тілах елементи симетрії можуть зустрічатися в різних комбінаціях, не всі з них є дозволеними. Наприклад, вісь 4-го порядку не може бути перпендикулярною до осі 3-го або 6-го порядку; послідовне застосування двох елементів симетрії можна замінити еквівалентним третім. При отриманні можливих комбінацій точкових елементів симетрії слід дотримуватися певних правил, котрі визначаються теоремами складання. Нагадаємо їх коротко без доведення (його можна знайти в підручниках із кристалографії та кристалохімії).

Теорема 1. Дві осі 2-го порядку, що перетинаються під кутом $360^\circ/2n$, приводять до появи осі симетрії n -го порядку, яка перпендикулярна двом даним і проходить через точку їх перетину. Взаємодія осі n -го порядку з віссю 2-го порядку збільшує кількість останніх до n . Наприклад, якщо дві осі 2-го порядку перетинаються під кутом 45° , то перпендикулярно до них виникає вісь 4-го порядку, котра, при взаємодії з віссю 2-го порядку, генерує ще дві осі 2-го порядку, які перпендикулярні двом початковим осям 2. Аналогічно вісь 6-го порядку виникає, якщо дві осі 2-го порядку перетинаються під кутом 30° , що збільшує їх кількість до шести. Отже, перетин осі n -го порядку з перпендикулярною до неї віссю 2-го порядку збільшує загальну кількість останніх до n .

Теорема 2. Лінія перетину двох площин симетрії, що утворюють між собою кут в $360^\circ/2n$ є віссю симетрії n -го порядку.

Теорема 3. Якщо є вісь симетрії n -го порядку і вздовж неї проходить площина симетрії, то таких площин буде n .

Теорема 4. Точка перетину парної осі симетрії з перпендикулярною до неї площиною симетрії є центром симетрії. Звідси випливають додаткові твердження: а) наявність парної осі симетрії і центра симетрії, що міститься на ній, викликає появу площини симетрії перпендикулярної до осі; б) наявність центра симетрії, що лежить у площині симетрії, викликає появу парної осі симетрії, перпендикулярної до площини.

Теорема 5. Площина, що проходить уздовж парної інверсійної осі симетрії, приводить до появи осі 2-го порядку, яка перпендикулярна до інверсійної осі і проходить по бісектрисі кута між площинами.

Указані теореми слід доповнити такими положеннями:

- площини симетрії розташовуються перпендикулярно та вздовж осей симетрії або ж ділять кут між двома однойменними осями пополам;

- однойменні осі симетрії перетинаються між собою лише під такими кутами:

осі 2-го порядку $60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$

осі 3-го порядку $70^\circ 31' 44'', 180^\circ$

осі 4-го порядку $90^\circ, 180^\circ$

осі 6-го порядку 180°

Сукупність усіх елементів симетрії називається класом симетрії або точковою групою симетрії кристалічного багатогранника. У 1830 році німецьким ученим Гесселем, а в 1867 році російським ученим Гадолінім показано, що існує 32 класи симетрії, які повністю описують симетрію кристалічних багатогранників. Враховуючи особливості комбінації елементів симетрії 32 класи ділять на три категорії:

- нижча категорія – відсутня головна вісь (3-го, 4-го, 6-го порядків);

- середня категорія – присутня одна головна вісь симетрії (3-го, 4-го або 6-го порядків);

- вища категорія – присутні три головні осі (прості або інверсійні осі 4-го порядку або три взаємно перпендикулярні осі 2-го порядку) із чотирма осями 3-го порядку.

До нижчої категорії належить 8 класів, до середньої – 19, до вищої – 5. Три категорії розподіляють на сингонії – поняття вперше введене французьким ученим Ш. Соре в 1893 році – кожна з яких об'єднує класи кристалів з однаковою симетрією елементарних комірок та однаковою системою осей координат. Усього існує 7 сингоній, які розподіляються по вказаних категоріях, їх можна охарактеризувати таким чином.

Нижча категорія включає три сингонії – триклинну, моноклинну та ромбічну.

Триклинна сингонія. Відсутні осі та площини симетрії; є лише осі ідентичності і можливий центр інверсії. Елементарна комірка – косокутний паралелепіпед $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$. Осі координат орієнтовано по ребрах комірки. Комірка Браве *P*-типу.

Моноклинна сингонія. Одна вісь 2-го порядку або площина симетрії. Елементарна комірка – пряма призма, в основі якої лежить паралелограм. Параметри комірки: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$. Установка здійснюється таким чином, що координатна вісь *OY* паралельна осі 2-го порядку або перпендикулярна площині симетрії. Комірки Браве *P*- та *C*-типу.

Ромбічна сингонія. Три взаємно перпендикулярні осі 2-го порядку або три площини симетрії. Елементарна комірка – прямокутний паралелепіпед $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Координатні осі *OX*, *OY*, *OZ* паралельні осям 2-го порядку або перпендикулярні площинам симетрії. Комірки Браве *P*-, *C*-, *I*- та *F*-типу.

До середньої категорії належать тригональна (ромбоєдрична), гексагональна та тетрагональна сингонії. Згідно з правилами установки головна вісь збігається з координатною віссю *OZ*, а дві інші осі розміщені у площині *XOY*.

Тригональна (ромбоєдрична) сингонія. Одна головна – проста або інверсійна – вісь 3-го порядку. Елементарна комірка – ромбоєдр (рис. 2.4) $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. Комірка Браве *P*-типу, позначається літерою *R*.

Гексагональна сингонія. Одна головна – проста або інверсійна – вісь 6-го порядку. Елементарна комірка – призма, в основі якої

лежить ромб із кутом 120° , $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Комірка Браве Р-типу.

Тетрагональна сингонія. Одна головна – проста або інверсійна – вісь 4-го порядку. Елементарна комірка – призма, в основі якої лежить квадрат, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Комірки Браве Р- та І-типу.

До вищої категорії належить лише одна – кубічна сингонія.

Кубічна сингонія. Обов'язковою є наявність чотирьох осей 3-го порядку, паралельних діагоналям куба. Окрім цього є три осі – прості або інверсійні – 4-го або 2-го порядку. Елементарна комірка – куб, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Три взаємно перпендикулярні осі 4-го або 2-го порядку паралельні координатним осям OX , OY , OZ . Комірки Браве Р-, І- та F-типу.

2.3. Точкові групи симетрії

Для отримання 32 точкових груп симетрії вибирають за початковий один з елементів симетрії, наприклад вісь симетрії, і поступово приєднують до нього всі інші елементи симетрії – центр і площину симетрії, використовуючи при цьому теореми складання.

Наприклад, **примітивні класи симетрії** реалізуються у випадку, коли одна вісь симетрії збігається з одиничним напрямком, тобто з таким, який є єдиним і неповторним напрямком у багатограннику. Такий напрямок задається віссю 1-го порядку у триклинній сингонії, 2-го – в моноклинній, 3-го – у тригональній, 4-го – в тетрагональній та 6-го – в гексагональній, що визначає перші 5 примітивних класів симетрії.

Центральні класи симетрії отримуємо приєднанням до єдиної осі центра симетрії, що міститься на осі. Тоді згідно з теоремами складання маємо: вісь 1 із центром симетрії дає інверсійну вісь 1-го порядку у триклинній сингонії, вісь 2 і центр симетрії породжують площину симетрії m , яка перпендикулярна до осі (формула симетрії L_2PC) у моноклинній сингонії, осі 3-го, 4-го та 6-го порядків, скомбіновані із центром симетрії, породжують, відповідно, інверсійну вісь 3-го порядку у тригональній; площину симетрії m , перпендикулярну до осей 4-го та 6-го порядків в тетрагональній (формула симетрії L_4PC) та гексаго-

нальний (формула симетрії L_6PC) сингоніях. Таким чином отримуємо ще 5 нових класів симетрії.

Планальні класи симетрії одержують додаванням до осі n -го порядку площини симетрії, котра проходить уздовж осі. Згідно з теоремою 3 таких площин буде n . Комбінація осі 1-го порядку із площиною m дає клас симетрії в моноклінній сингонії. Аналогічна комбінація осей 2-го, 3-го, 4-го та 6-го порядків дають нові класи симетрії, відповідно, у ромбічній (клас симетрії L_22P), тригональній (клас симетрії L_33P), тетрагональній (клас симетрії L_44P) та гексагональній (клас симетрії L_66P) сингоніях. При цьому, наприклад у тетрагональній сингонії, вісь 4 проходить уздовж координатної осі OZ і з чотирьох площин симетрії дві є координатними (100) , (010) , а дві – діагональними $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$.

Аксіальні класи симетрії виникають при додаванні до головної осі n -го порядку перпендикулярної до неї осі 2-го порядку. Згідно з теоремою 1 таких осей виявиться n , що дає 5 класів симетрії, відповідно, у моноклінній (формула симетрії L_2), ромбічній ($3L_2$), тригональній (L_33L_2), тетрагональній (L_44L_2) та гексагональній (L_66L_2) сингоніях, з яких лише чотири є новими, оскільки клас симетрії в моноклінній сингонії був раніше отриманий у примітивних класах симетрії.

Якщо до головної осі додати перпендикулярну площину симетрії, то отримаємо 5 класів симетрії, котрі належать до **інверсійно-примітивних** і з яких лише один клас у гексагональній сингонії (формула симетрії L_3P) є новим.

Планально-аксіальні класи симетрії отримують при додаванні до осі n -го порядку центра симетрії, перпендикулярної до осі 2-го порядку та поздовжньої площини симетрії. Тоді згідно з теоремою 4 вісь парного порядку та центр симетрії породжують площину симетрії, яка перпендикулярна до цієї осі, а згідно із теоремою 3 та теоремою 1 кількість площин, що проходить уздовж цієї осі, та кількість осей 2-го порядку, перпендикулярних до неї, становитиме n . Тоді наприклад, у тетрагональній та гексагональній сингоніях виникають класи симетрії з формулами L_44L_25PC та L_66L_27PC , відповідно. Аналіз показує, що з п'яти класів симетрії новими є чотири.

Якщо замість простих осей взяти інверсійні осі та повторити з ними всю наведену вище процедуру, то отримаємо ще 3 нові

класи, що належать до *інверсійно-примітивних* (формула симетрії L_4 в тетрагональній сингонії) та *інверсійно-планальних* (формули симетрії L_42L_22P та $L_63L_23P=L_33L_24P$, відповідно, у тетрагональній та гексагональній сингоніях) *класів симетрії*.

У кристалах вищої категорії немає особливих напрямків, однак є кілька осей симетрії з порядком вище 2-го, які перетинаються в одній точці. Показано, що з усіх комбінацій осей симетрії можливі лише осі 4,3,2, що відповідають осям симетрії октаедра або куба, та 3,3,2, що відповідають осям симетрії тетраедра. При цьому три осі 2-го порядку в тетраедрі, що проходять через середини протилежних ребер та збігаються з осями координат, разом із чотирма осями 3-го порядку, що проходять через вершини та центр протилежних граней, утворюють примітивний клас із формулою симетрії $3L_24L_3$. В октаедрі координатними осями є три осі 4-го порядку, що проходять через протилежні вершини, котрі разом із чотирма осями 3-го порядку (проведені через центри протилежних граней) та шістьма осями 2-го порядку (діагональні осі) утворюють аксіальний клас із формулою симетрії $3L_44L_36L_2$.

Останні класи отримують шляхом послідовного приєднання центра симетрії або площини симетрії, причому останні можна приєднувати лише двома способами: три координатні або шість діагональних площин. З урахуванням теорем складання отримуємо ще три класи симетрії з формулами симетрії $3L_24L_33PC$, $3L_44L_36P$ та $3L_44L_36L_29PC$.

Усі отримані 32 класи симетрії наведено в табл. 2.2 разом із міжнародними символами для кожного класу, котрі, зазвичай, подають у скороченому вигляді і для їх правильного прочитання необхідно дотримуватися певних правил. Наприклад символ n/m означає, що перпендикулярно до осі симетрії n -го порядку проведено площину симетрії m . Тоді, якщо вісь симетрії парного порядку (2,4,6), то згідно з теоремою 4, є ще й центр симетрії. Міжнародні символи $2/m$, $4/m$, $6/m$ дають ідентичні формули симетрії L_2PC , L_4PC та L_6PC . Символ nm означає, що площина симетрії проходить уздовж осі симетрії n -го порядку і таких площин буде n (теорема 3). Тоді символу $3m$ відповідає формула симетрії L_33P . Є й певні відхилення, як наприклад, планальні класи симетрії $4mm$ та $6mm$ можна було б записати у скороченому вигляді $4m$ та $6m$ і їм відповідали б формули симетрії L_44P та L_66P . Однак прийнято на другій позиції у символі записувати коорди-

натні, а на третій – діагональні елементи симетрії. Міжнародний символ $mm2$ планального класу ромбічної сингонії записано згідно з правилами установки кристалів цієї сингонії, в яких на першій позиції має стояти вісь 2-го порядку або площина m , що проходить уздовж координатної осі OX , на другій – вісь 2 або площина m уздовж осі OY і на третій – вісь 2 або площина m уздовж осі OZ . Враховуючи це, зрозумілим є символ 222 у ромбічній сингонії, що означає наявність трьох осей 2-го порядку, проведених уздовж координатних осей. Символ mmm у ромбічній сингонії слід читати таким чином: є три, попарно перпендикулярні координатні площини, що, згідно з теоремою 2, веде до появи трьох осей 2-го порядку, котрі проходять по лініях перетину і перпендикулярні до площин симетрії. Тоді за теоремою 4 виникає центр симетрії, що приводить до формули $3L_23PC$.

При запису міжнародного символу класів симетрії середньої сингонії на першій позиції стоїть головна вісь, на другій – координатні, а на третій – діагональні елементи симетрії. Тоді символ 422 читається таким чином: головна вісь 4-го порядку проходить уздовж осі OZ , дві осі 2-го порядку є координатними, а дві інші – діагональними. Символ $4/mmm$ означає, що перпендикулярно до головної осі 4-го порядку проходить одна площина симетрії, а дві інші є координатними, тобто проходять уздовж осей. Тоді комбінація $4/m$ генерує центр симетрії, а згідно з теоремою 3 кількість площин симетрії збільшується до чотирьох і загальна їх кількість дорівнює п'яти.

Перетин координатних площин генерує вісь 2-го порядку, перпендикулярну до головної осі. Згідно з теоремою 1 кількість осей 2-го порядку зростає до чотирьох. Отже, формула симетрії цього класу запишеться як L_4L_25PC .

Установка кристалів вищої категорії передбачає, що при записуванні символів класу симетрії на першій позиції записуються координатні елементи симетрії, на другій – осі 3-го порядку, яких завжди чотири, на третій – діагональні елементи симетрії. Зважаючи на це, символ $m3$ означає наявність трьох координатних площин симетрії, які, попарно перетинаючись під кутом 90° , породжують три осі 2-го порядку, кожна з яких перпендикулярна площині симетрії, що дає центр симетрії. У підсумку формула симетрії має вигляд $3L_24L_33PC$.

Таблиця 2.2

32 точкових класи симетрії

Категорія	Сингонія	Міжнародний символ	Формула симетрії	Назва класу
Нижча	Триклинна	1	L_1	Примітивний
		$\bar{1}$	C	Центральний
	Моноклинна	2	L_2	Примітивний
		m	P	Планальний
		$2/m$	L_2PC	Планально-аксіальний
	Ромбічна	222	$3L_2$	Аксіальний
		$mm2$	L_23P	Планальний
		mmm	$3L_23PC$	Планально-аксіальний
Середня	Тригональна	3	L_3	Примітивний
		$\bar{3}$	L_3C	Центральний
		32	L_33L_2	Аксіальний
		$3m$	L_33P	Планальний
		$\bar{3} m$	L_33L_23PC	Планально-аксіальний
	Гексагональна	6	L_6	Примітивний
		$\bar{6}$	L_3P	Інверсійно-примітивний
		$6/m$	L_6PC	Центральний
		622	L_66L_2	Аксіальний
		$6mm$	L_66P	Планальний
		$\bar{6} m2$	$L_6^2 3L_2 3P$ ($L_3 3L_2 4P$)	Інверсійно-планальний
		$6/mmm$	L_66L_27PC	Планально-аксіальний
	Тетрагональна	4	L_4	Примітивний
		$\bar{4}$	L_{4i}	Інверсійно-примітивний
		$4/m$	L_4PC	Центральний
		422	L_44L_2	Аксіальний
		$4mm$	L_44P	Планальний
		$\bar{4} 2m$	$L_4^2 4L_2 2P$	Інверсійно-планальний
		$4/mmm$	L_44L_25PC	Планально-аксіальний

Закінчення табл. 2.2

Категорія	Сингонія	Міжнародний символ	Формула симетрії	Назва класу
Вища	Кубічна	23	$3L_24L_3$	Примітивний
		$m\bar{3}$	$3L_24L_33PC$	Центральний
		432	$3L_44L_36L_2$	Аксіальний
		$\bar{4} 3m$	$3L_44L_36P$	Планальний
		$m\bar{3}m$	$3L_44L_36L_2$ $9PC$	Планально-аксіальний

Серед 32 точкових груп лише 11 є центросиметричними, а інші 21 – нецентросиметричні. Водночас симетрія дифракційної картини завжди буде центросиметричною навіть за відсутності центра симетрії у кристалі. Таким чином, симетрія дифракційної картини відповідає симетрії точкової групи кристала з додаванням центра симетрії. У результаті загальне число із 32 точкових груп зменшиться для дифракційних даних до 11 центросиметричних груп, що називаються **класами Лауе** (наведені нижче), назва яких зумовлена тим, що найбільш вдало симетрія дифракційної картини виявляється на рентгенограмах Лауе – лауєграмах.

<i>Сингонія кристала</i>	<i>Клас Лауе</i>
Триклинна	$\bar{1}$
Моноклинна	$2/m$
Ромбічна	mmm
Тетрагональна	$4/m, 4/mmm$
Тригональна	$\bar{3}, \bar{3}m$
Гексагональна	$6/m, 6/mmm$
Кубічна	$m\bar{3}, m\bar{3}m$

2.4. Елементи симетрії континууму

Отже, операція кожного з елементів симетрії точкової групи переводить кристал у нове положення, яке не відрізняється від попереднього, і повторення операції симетрії переводить крис-

тал у початковий стан. Зовнішня симетрія кристала визначається просторовим розташуванням атомів у середині кристала, що, у свою чергу, зв'язано із симетрією розташування атомів навколо вузлів ґратки й утворенням у сукупності структурного мотиву – елементарної комірки. Зрозуміло, що елементарна комірка містить весь набір елементів симетрії, які притаманні даному кристалу і котрі визначають його форму. Для відтворення структури кристала як нескінченного тіла за допомогою елементарної комірки необхідно використовувати нові елементи симетрії, які включають у себе трансляцію. До таких просторових елементів симетрії належать, окрім паралельного перенесення, площини ковзного відбиття та гвинтові осі, які утворюються внаслідок комбінацій трансляції із площинами дзеркального відбиття та поворотними осями симетрії. Площина ковзного відбиття є сукупністю площини симетрії із одночасним паралельним перенесенням на половину трансляції. Якщо перенесення здійснюється вздовж осі OX на половину трансляції $a/2$, то площина позначається літерою a , якщо вздовж осі OY на $b/2$ – літерою b , а вздовж осі OZ на $c/2$ – літерою c . Враховуючи це, площинами ковзного відбиття a можуть бути площини (010) та (001) , b – (100) та (001) , c – (100) та (010) . При складніших трансляціях, наприклад на $\frac{a+b}{2}$ – половина діагоналі грані (001) , $\frac{b+c}{2}$ – половина діагоналі грані (100) , $\frac{a+c}{2}$ – половина діагоналі грані (010) площина ковзного відбиття позначається літерою n . Площина ковзного відбиття з перенесенням на $\frac{a+b}{4}$, $\frac{b+c}{4}$ або $\frac{a+c}{4}$ позначається літерою d і є характерною для гранецентрованих структур, наприклад структури алмазу.

Гвинтові осі слід розглядати як одночасний поворот навколо простих осей 2-, 3-, 4- або 6-го порядків та перенесенням (зсувом) уздовж цих осей, відповідно, на $1/2$, $1/3$, $1/4$ та $1/6$ величини трансляції. Враховуючи це, розрізняють такі гвинтові осі 2_1 , 3_1 , 3_2 , 4_1 , 4_2 , 4_3 , 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5 , де наприклад запис 4_3 вказує, що перенесення, після повороту на 90° , здійснюється на $3/4$ трансляції (періоду кристалічної ґратки) уздовж осі 4-го порядку.

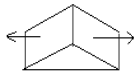
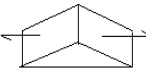
Розрізняють праві гвинтові осі, якщо напрямок їхньої дії збігається з напрямком руху годинникової стрілки, та ліві – з напрямком проти годинникової стрілки.

Графічне зображення дзеркальних площин, площин ковзного відбиття, простих та гвинтових осей симетрії показано в табл. 2.3–2.4, а їх розмножувальна дія – у табл. 2.5–2.7.

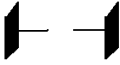
При отриманні просторових груп враховується, що, окрім закритих елементів симетрії, у кристалічних структурах існують гвинтові осі, площини симетрії ковзного відбиття та трансляції, котрі, взаємодіючи між собою, приводять до появи додаткових елементів симетрії. Як і при отриманні 32 точкових груп симетрії, для підрахунку просторових груп симетрії того чи іншого класу симетрії враховують появу додаткових елементів симетрії. Результат послідовного застосування (додавання) двох вихідних елементів симетрії регулюється відповідними правилами (або теоремами), деякі з яких розглядатимуться нижче.

Таблиця 2.3

**Елементи симетрії кристалічних структур
та їх позначення. Осі симетрії**

Вісь	Символ	Графічне зображення осі		
		вертикальної	горизонтальної	похилої
Поворотна 1-го порядку	1			
Інверсійна 1-го порядку	$\bar{1}$			
Поворотна 2-го порядку	2			
Гвинтова 2-го порядку	2_1			
Поворотна 3-го порядку	3			
Гвинтові 3-го порядку	3_1			
	3_2			

Закінчення табл. 2.3

Вісь	Символ	Графічне зображення осі		
		вертикальної	горизонтальної	похилої
Поворотна 4-го порядку	4			
Гвинтові 4-го порядку	4 ₁			
	4 ₂			
	4 ₃			
Інверсійна 4-го порядку	$\bar{4}$			
Дзеркально-поворотна 4-го порядку	$\bar{4} + 2$			
Поворотна 6-го порядку	6			
Гвинтові 6-го порядку	6 ₁			
	6 ₂			
	6 ₃			
	6 ₄			
	6 ₅			
Інверсійна 6-го порядку	$\bar{6}$			
Дзеркально-поворотна 6-го порядку	$\bar{6} + 3$			

Таблиця 2.4

**Графічне зображення дзеркальних площин
і площин ковзного відбиття***

Позначення площини	Графічне позначення		Позначення площини	Графічне позначення	
	Вертикальна площина	Горизонтальна площина		Вертикальна площина	Горизонтальна площина
m	—		c		
a	} ----		n	-. - . - . -	
b			d	$\leftarrow$ - - - $\leftarrow$	
a, b				$\rightarrow$ - - - $\rightarrow$	

* Горизонтальна площина d на рівнях 1/8 та 3/8.

Таблиця 2.5

Розмножувальна дія закритих елементів симетрії

Назва елемента симетрії*	Символ	Координати рівнозначних точок
Дзеркальна площина	m	$x, y, z; x, \bar{y}, z$
Вісь 2-го порядку	2	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z$
Вісь 3-го порядку	3	$x, y, z; \bar{y}, x - y, z; y - x, \bar{x}, z$
Вісь 4-го порядку	4	$x, y, z; \bar{y}, x, z; \bar{x}, \bar{y}, z; y, \bar{x}, z$
Вісь 6-го порядку	6	$x, y, z; x - y, x, z; \bar{y}, x - y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; y - x, \bar{x}, z; y, y - x, z$
Центр інверсії	$\bar{1}$	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
Інверсійна вісь 4-го порядку	$\bar{4}$	$x, y, z; \bar{y}, x, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, z; y, \bar{x}, z$

* Площина перпендикулярна осі OY , вісь паралельна осі OZ .

Таблиця 2.6

Розмножувальна дія площин ковзного відбиття

Розміщення площини ковзного відбиття	Символ	Координати рівнозначних точок
Паралельно до площини $XY(001)$	a	$x, y, z; \ x+1/2, y, \bar{z}$
	b	$x, y, z; \ x, y+1/2, \bar{z}$
	n	$x, y, z; \ x+1/2, y+1/2, \bar{z}$
Паралельно до площини $YZ(100)$	b	$x, y, z; \ \bar{x}, y+1/2, z$
	c	$x, y, z; \ \bar{x}, y, z+1/2$
	n	$x, y, z; \ \bar{x}, y+1/2, z+1/2$
Паралельно до площини $XZ(010)$	a	$x, y, z; \ x+1/2, \bar{y}, z$
	c	$x, y, z; \ x, \bar{y}, z+1/2$
	n	$x, y, z; \ x+1/2, \bar{y}, z+1/2$

Таблиця 2.7

Розмножувальна дія гвинтових осей

Вид гвинтової осі	Координати рівнозначних точок
2_1	$x, y, z; \ \bar{x}, \bar{y}, z+1/2$
3_1	$x, y, z; \ \bar{y}, x-y, z+1/3; \ y-x, \bar{x}, z+2/3$
3_2	$x, y, z; \ \bar{y}, x-y, z+2/3; \ y-x, \bar{x}, z+1/3$
4_1	$x, y, z; \ \bar{y}, x, z+1/4; \ \bar{x}, \bar{y}, z+1/2; \ y, \bar{x}, z+3/4$
4_2	$x, y, z; \ \bar{y}, x, z+1/2; \ \bar{x}, \bar{y}, z; \ y, \bar{x}, z+1/2$
4_3	$x, y, z; \ \bar{y}, x, z+3/4; \ \bar{x}, \bar{y}, z+1/2; \ y, \bar{x}, z+1/4$
6_1	$x, y, z; \ x-y, x, z+1/6; \ \bar{y}, x-y, z+1/3; \ \bar{x}, \bar{y}, z+1/2; \ y-x, \bar{x}, z+2/3; \ y, y-x, z+5/6$
6_2	$x, y, z; \ \bar{x}, \bar{y}, z; \ y-x, \bar{x}, z+1/3; \ x-y, x, z+1/3; \ \bar{y}, x-y, z+2/3; \ y, y-x, z+2/3$
6_3	$x, y, z; \ y-x, \bar{x}, z; \ \bar{y}, x-y, z; \ \bar{x}, \bar{y}, z+1/2; \ x-y, x, z+1/2; \ y, y-x, z+1/2$

Закінчення табл. 2.7

Вид гвинтової осі	Координати рівнозначних точок
6_4	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; y - x, \bar{x}, z + 2/3; x - y, x, z + 2/3;$ $\bar{y}, x - y, z + 1/3; y, y - x, z + 1/3$
6_5	$x, y, z; x - y, x, z + 5/6; \bar{y}, x - y, z + 2/3;$ $\bar{x}, \bar{y}, z + 1/2; y - x, \bar{x}, z + 1/3; y, y - x, z + 1/6$

Розглянемо схему отримання просторових груп для примітивного класу симетрії ромбічної сингонії Pmt . У цьому класі можливі такі площини симетричності: t, a, b, c, n , причому порядок їх запису визначається правилами, що наведені в табл. 2.8.

Таблиця 2.8

Правила запису символу просторової групи

Позиція в символі				
Сингонія	1-ша, тип комірки Браве	2-га	3-тя	4-та
Триклінна	P	Наявний елемент симетрії	—	—
Моноклінна	P, C	Вісь 2 або 2_1 і перпендикулярна до неї площина	—	—
Ромбічна	P, C, I, F	Площина симетрії перпендикулярна або вісь симетрії паралельна		
		осі OX	осі OY	Осі OZ
Тригональна та гексагональна	P	Вісь вищого порядку та перпендикулярна їй площина	Координатна площина або вісь симетрії	Діагональна площина або вісь симетрії
Тетрагональна	P, I	Те саме	Те саме	Те саме
Кубічна	P, I, F	Координатна площина або вісь симетрії	3	Діагональна площина або вісь симетрії

Якщо в одному напрямку є площина дзеркального відбиття та площини ковзного відбиття, то в символі групи вказується

остання. За наявності і площини симетрії, і осі симетрії в одному напрямку, у символі групи вказують площину. Відсутність на одній із позицій елемента симетрії задають цифрою 1. У символі просторової групи вказують лише породжувальні елементи симетрії. Враховуючи все сказане, кількість просторових груп для примітивного класу симетрії mm , отримуємо як число можливих сполучень із п'яти площин симетричності (m, a, b, c, n) по дві, тобто $N = (5 \cdot 4) : (1 \cdot 2) = 10$, що запишеться у вигляді $Pmm, Pma, Pmc, Pmn, Pba, Pnc, Pna, Pca, Pcc, Pnn$. Згідно з табл. 2.9 та означенням площин a та b сполучення типу aa та bb є неможливими, а сполучення bm та ma є тотожними, тому залишається лише ma . Отримані варіанти сполучень породжувальних площин симетричності для примітивного класу симетрії mm зображено на рис. 2.6, а.

Додаткові елементи симетрії (рівнодіючі) виникають, як результат взаємодії (додавання) площин та осей симетрії з трансляцією, площин симетрії між собою.

Рівнодіючий елемент симетрії визначається за певними правилами, одне з яких формулюється так: площина симетрії та перпендикулярна до неї трансляція з параметром τ породжують нові площини симетрії аналогічного вихідній площині типу, паралельні їй та розміщені від неї на відстані $\tau/2$. Саме такий варіант реалізується в нашому випадку, оскільки площини симетричності розміщуються перпендикулярно до координатних осей OX, OY, OZ , а отже і до елементарних трансляцій комірки Браве. Нові площини симетрії показано на рис. 2.6, б.

Нові елементи симетрії – поворотні осі, як прості, так і гвинтові, – виникають уздовж лінії перетину площин симетрії або паралельно їй із кутом повороту 2α , де α – кут між площинами. Оскільки в нашому випадку $\alpha = 90^\circ$, то всі осі симетрії будуть осями 2-го порядку (рис. 2.6, в). На рис. 2.7 показано приклади, котрі пояснюють тип рівнодіючої осі 2-го порядку, котра виникає при послідовному відбитті точки A у двох взаємно перпендикулярних площинах симетрії I та II. В усіх випадках площини симетрії розташовані нормально до площини рисунка. Наведемо іншу схему виявлення типу та місцезнаходження рівнодіючої осі 2-го порядку. Відобразимо послідовно точку (x, y, z) у площинах m (площини I та II на рис. 2.7).

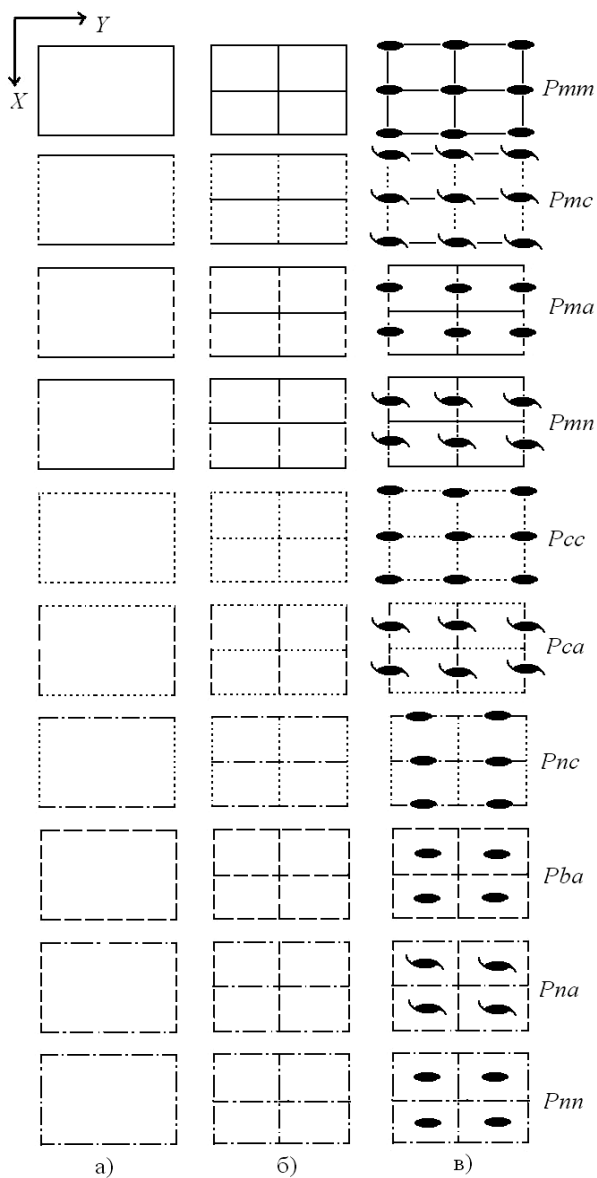


Рис. 2.6. Схема отримання просторових груп для примітивного класу симетрії ромбічної сингонії Pmm

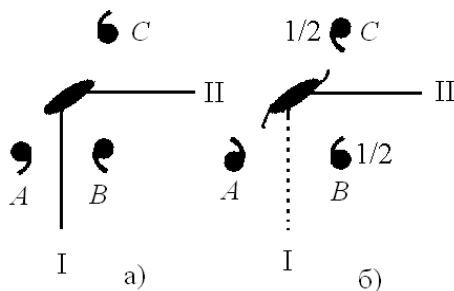


Рис. 2.7. Послідовне відбиття точки A у двох взаємно перпендикулярних площинах симетрії I та II і рівнодіюча вісь 2-го порядку – проста (а) та гвинтова 2_1 (б)

Далі (див. табл. 2.5) маємо таку послідовність: $(x, y, z) + m$ ($\parallel$ площині YZ) $\rightarrow (\bar{x}, y, z) + m$ ($\parallel$ площині XZ) $\rightarrow (\bar{x}, \bar{y}, z)$, тобто точка (x, y, z) переходить у точку $(\bar{x}, \bar{y}, z)$. Аналогічний результат отримаємо (див. табл. 2.5), застосувавши до точки (x, y, z) вісь 2-го порядку, яка проходить через середину відрізка, що з'єднує вказані точки і якій відповідають координати $x_0 = (x + \bar{x})/2 = 0$, $y_0 = (y + \bar{y})/2 = 0$, $z_0 = (z + z)/2 = z$. Отже, вісь симетрії 2-го порядку проходить уздовж лінії перетину двох взаємно перпендикулярних площин m , котра збігається з віссю OZ . Незавжди переконатися, що рівнодіючою двох площин ковзного відбиття з вертикальним перенесенням (cc) також буде проста вісь симетрії 2-го порядку. Дійсно згідно з табл. 2.6 маємо: $(x, y, z) + c$ ($\parallel$ площині YZ) $\rightarrow (\bar{x}, y, z + 1/2) + c$ ($\parallel$ площині XZ) $\rightarrow (\bar{x}, \bar{y}, z + 1) \equiv (\bar{x}, \bar{y}, z)$. Послідовне відбиття точки (x, y, z) у двох взаємно перпендикулярних площинах m та c (група Pmc) переводить її в положення $(\bar{x}, \bar{y}, z + 1/2)$, що еквівалентно дії гвинтової осі симетрії 2-го порядку (див. табл. 2.7), котра проходить уздовж лінії перетину площин. Визначимо положення рівнодіючої осі симетрії при послідовному застосуванні двох площин симетричності, одна або обидві з яких є площинами симетрії ковзного відбиття з горизонтальним перенесенням. Для групи Pma отримуємо: $(x, y, z) + m$ ($\parallel$ площині YZ) $\rightarrow (\bar{x}, y, z) + a$ ($\parallel$ площині XZ) $\rightarrow (\bar{x} + 1/2, \bar{y}, z)$. Аналогічного результату досягаємо, застосувавши до точки (x, y, z) про-

сту вісь 2-го порядку, що проходить через точку з координатами $x_0 = (x + \bar{x} + 1/2)/2 = 1/4$, $y_0 = (y + \bar{y})/2 = 0$ паралельно осі OZ . Неважко перекоонатися, що рівнодіючою двох площин симетрії ковзного відбиття також є проста вісь 2-го порядку, що проходить через точку $(1/4, 1/4)$ паралельно осі OZ . Знайдемо тип та положення осі симетрії 2-го порядку при послідовному застосуванні до точки (x, y, z) двох площин симетрії n та a (група Pna): $(x, y, z) + n (\parallel \text{ площині } YZ) \rightarrow (\bar{x}, y + 1/2, z + 1/2) + a (\parallel \text{ площині } XZ) \rightarrow (\bar{x} + 1/2, \bar{y} + 1/2, z + 1/2)$. У результаті вихідна точка змістилася вздовж осі OZ на $\tau/2$, що еквівалентно дії гвинтової осі 2_1 , що проходить через точку з координатами $x_0 = (x + \bar{x} + 1/2)/2 = 1/4$, $y_0 = (y + \bar{y} - 1/2)/2 = -1/4$, тобто через діагональ прямокутника (рис. 2.6, в) паралельно осі OZ . Проведений аналіз дає можливість зрозуміти тип та положення осей симетричності 2-го порядку, показаних на рис. 2.6, в.

Вибір початку координат

Для зручності розрахунків та однозначності зображення важливим є правильний вибір початку координат, що здійснюється за такими правилами.

1. За наявності центра симетрії він береться за початок координат.

2. У разі відсутності центра симетрії початок координат вибирається на поворотних осях 2-го порядку.

3. Якщо центр симетрії та поворотні осі відсутні, то початок координат вибирається на лініях перетину площин симетрії m із площинами симетричності.

4. За відсутності і центра симетрії, і поворотних осей, і площин симетрії початок координат вибирається на гвинтових осях.

Для отримання просторових груп базоцентрованого класу симетрії ромбічної сингонії слід враховувати, що у площині c (паралельна площина XY) є нова трансляція $(a + b)/2$, котра проходить уздовж діагоналі прямокутника під кутом α до вертикальної площини. При знаходженні рівнодіючого елемента користуються таким правилом: площина симетрії m і трансляція τ , що розміщена під кутом α до неї, породжують площину ковзного відбиття, паралельну початковій на відстані $\tau/2 \cdot \sin \alpha$

(рис. 2.8). Для доведення розкладемо трансляцію τ на дві компоненти, одна з яких $\tau_{\perp} = \tau \cdot \sin \alpha$ перпендикулярна, а друга $\tau_{\parallel} = \tau \cdot \cos \alpha$ паралельна до площини m . Результатом взаємодії $\tau_{\perp}$ та площини m є площина, що паралельна площині m і проходить від неї на відстані $\tau/2 \cdot \sin \alpha$. Наявність трансляції $\tau_{\parallel}$ робить цю площину площиною ковзного відбиття. Сказане ілюструє рис. 2.8 за допомогою симетричних перетворень точки A . Видно, що пари точок A та B' і B та A' зв'язані між собою площиною ковзного відбиття типу a . Якщо вертикальною площиною буде площина ковзного відбиття c , то рівнодіючою у цьому випадку стане площина ковзного відбиття n . Неважко переконатися, що рівнодіючою площин ковзного відбиття a та n із трансляцією τ будуть площини аналогічного типу. Таким чином, у символі просторових груп буде лише дві площини $m(a)$ та $c(n)$ і кількість їх, відповідно, дорівнюватиме 3, а саме, Cmm , Cmc , Ccc . Зважаючи на викладене вище, кожний із цих символів може бути записаний в еквівалентній формі, наприклад $Cmm = Cma = Cbm = Cba$.

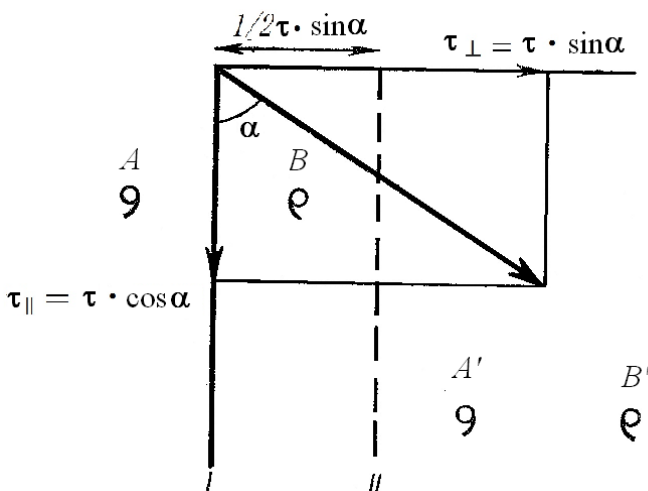


Рис. 2.8. Площини симетрії (I та II) уздовж осі OX

Дійсно, в усіх цих випадках рівнодіючою площин симетричності із трансляцією τ буде площина ковзного відбиття типу $a(b)$ з горизонтальним ковзанням. Графічне зображення отриманих просторових груп симетрії показано на рис. 2.9, де враховано те, що вздовж лінії перетину площин симетричності виникають подвійні осі симетрії, тому символи просторових груп запишуться у вигляді $Cmm2$, $Cmc2_1$, $Ccc2$.

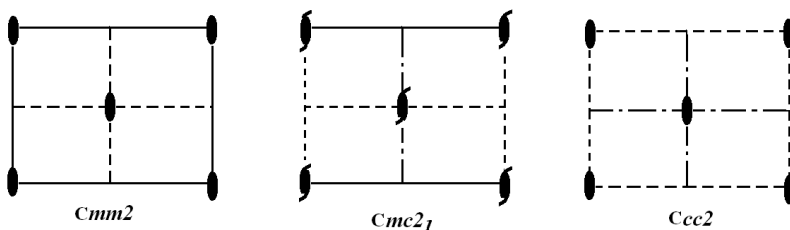


Рис. 2.9. Базоцентровані просторові групи ромбічної сингонії

В об'ємноцентрованому класі симетрії ромбічної сингонії косокутна трансляція $(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})/2$ збігається та рівна за величиною половині просторової діагоналі елементарного паралелепіпеда. Порівняно з попереднім класом тут з'являється вертикальна компонента трансляції τ , а тому рівнодіючою площини симетрії m та трансляції τ буде площина ковзного відбиття n . Це неважко зрозуміти, якщо звернутися до рис. 2.8. Дійсно, компонента $\tau_{\perp}$ породжує площину, що паралельна площині m і проходить на відстані $\tau/2 \cdot \sin \alpha$, а компоненти $\tau_{\parallel}$ та τ_z (уздовж осі OZ) роблять її площиною типу n . Рівнодіючою площини a (або b) із горизонтальним ковзанням та трансляції τ буде площина ковзного відбиття c .

Сукупність усіх можливих симетричних перетворень структури кристала називається просторовою групою симетрії. Загалом існує 230 просторових груп, розподіл яких по сингоніях разом із точковими класами симетрії представлений у табл. 2.9.

Таблиця 2.9

Симетрія точкових та просторових груп

Сингонія	Точкові групи	Просторові групи						
Трикліна	1 $\bar{1}$	$P1$ $P\bar{1}$						
Монокліна	2 m $2/m$	$P2$ Pm $P2/m$	$P2_1$ Pc $P2_1/m$	$C2$ Cm $C2/m$	Cc $P2/c$	$P2_1/c$	$C2/c$	
Ромбічна	222	$P222$ $I222$	$P222_1$ $I2_12_12_1$	$P2_12_12$	$P2_12_12_1$	$C222_1$	$C222$	$F222$
	$mm2$	$Pmm2$	$Pmc2_1$	$Pcc2$	$Pma2$	$Pca2_1$	$Pnc2$	$Pmn2_1$
		$Pba2$	$Pna2_1$	$Pnn2$	$Cmm2$	$Cmc2_1$	$Ccc2$	$Amm2$
		$Abm2$	$Ama2$	$Aba2$	$Fmm2$	$Fdd2$	$Im m2$	$Iba2$
		$Ima2$						
	mmm	$Pmmm$	$Pnnn$	$Pccm$	$Pban$	$Pmma$	$Pnna$	$Pmna$
		$Pcca$	$Pbam$	$Pccn$	$Pbcm$	$Pnnm$	$Pmmn$	$Pbcn$
		$Pbca$	$Pnma$	$Cmcm$	$Cmca$	$Cmmm$	$Cccm$	$Cmma$
		$Ccca$	$Fmmm$	$Fddd$	$I mmm$	$Ibam$	$Ibca$	$Im ma$
Тетрагональна	4	$P4$	$P4_1$	$P4_2$	$P4_3$	$I4$	$I4_1$	
	$\bar{4}$	$P\bar{4}$	$I\bar{4}$					
	$4/m$	$P4/m$	$P4_2/m$	$P4/n$	$P4_2/n$	$I4/m$	$I4_1/a$	
	422	$P422$	$P42_12$	$P4_122$	$P4_12_12$	$P4_222$	$P4_22_12$	$P4_322$
	$4mm$	$P4_32_12$ $P4mm$	$I422$ $P4bm$	$I4_122$ $P4_2cm$	$P4_2nm$	$P4cc$	$P4nc$	$P4_2mc$
		$P4_2bc$	$I4mm$	$I4cm$	$I4_1md$	$I4_1cd$		
	$\bar{4}2m$	$P\bar{4}2m$	$P\bar{4}2c$	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}m2$	$P\bar{4}c2$	$P\bar{4}b2$
		$P\bar{4}n2$	$I\bar{4}m2$	$I\bar{4}c2$	$I\bar{4}2m$	$I\bar{4}2d$		
	$4/mmm$	$P4/mmm$	$P4/mcc$	$P4/nbm$	$P4/nnc$	$P4/mbm$	$P4/mnc$	$P4/nmm$
		$P4/ncc$	$P4_2/nmc$	$P4_2/mcm$	$P4_2/nbc$	$P4_2/nnm$	$P4_2/mbc$	$P4_2/nmm$
		$P4_2/nmc$	$P4_2/ncm$	$I4/mmm$	$I4/mcm$	$I4_1/amd$	$I4_1/acd$	

Закінчення табл. 2.9

Сингонія	Точкові групи	Просторові групи						
Тригональна	3	P3	P ₃ ₁	P ₃ ₂	R3			
	$\bar{3}$	P $\bar{3}$	R $\bar{3}$					
	32	P312	P321	P ₃ ₁ 12	P ₃ ₁ 21	P ₃ ₂ 12	P ₃ ₂ 21	R32
	3m	P3m1	P31m	P3c1	P31c	R3m	R3c	
	$\bar{3}m$	P $\bar{3}$ 1m	P $\bar{3}$ 1c	P $\bar{3}$ m1	P $\bar{3}$ c1	R $\bar{3}$ m	R $\bar{3}$ c	
Гексагональна	6	P6	P6 ₁	P6 ₅	P6 ₂	P6 ₄	P6 ₃	
	$\bar{6}$	P $\bar{6}$						
	6 / m	P6 / m	P6 ₃ / m					
	622	P622	P6 ₁ 22	P6 ₅ 22	P6 ₂ 22	P6 ₄ 22	P6 ₃ 22	
	6mm	P6mm	P6cc	P6 ₃ cm	P6 ₃ mc			
	$\bar{6}m2$	P $\bar{6}$ m2	P $\bar{6}$ c2	P $\bar{6}$ 2m	P $\bar{6}$ 2c			
	6 / mmn	P6 / mmn	P6 / mcn	P6 ₃ / mcm	P6 ₃ / mmc			
Кубічна	23	P23	F23	I23	P ₂ ₁ 3	I ₂ ₁ 3		
	m3	Pm3	Pn3	Fm3	Fd3	Im3	Pa3	Ia3
	432	P432	P4 ₂ 32	F432	F4 ₁ 32	I432	P4 ₃ 32	P4 ₁ 32
		I4 ₁ 32						
	$\bar{4}3m$	P $\bar{4}$ 3m	F $\bar{4}$ 3m	I $\bar{4}$ 3m	P $\bar{4}$ 3n	F $\bar{4}$ 3c	I $\bar{4}$ 3d	
	m3m	Pm3m	Pn3n	Pm3n	Pn3m	Fm3m	Fm3c	Fd3m
		Fd3c	Im3m	Ia3d				

Розділ 3

ВЗАЄМОДІЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ ІЗ МАТЕРІАЛАМИ

При проходженні через речовину відбувається ослаблення інтенсивності рентгенівських променів, що обумовлено, по-перше, розсіянням, тобто відхиленням променів від їх початкового напрямку поширення, по-друге, –поглинанням, у результаті чого частина енергії квантів переходить в інші види енергії.

3.1. Рентгенівські спектри

3.1.1. Суцільний (неперервний) спектр

Коли електрон гальмується на дзеркалі анода, то його кінетична енергія переходить в енергію рентгенівських квантів та передається атомам металу через зіткнення, тобто:

$$\frac{1}{2}mv^2 = eU = h\nu + p, \quad (3.1)$$

де ν – частота рентгенівського кванта, p – енергія електрона, що передається атомам анода. Якщо $p = 0$, то випромінюється квант із максимальною енергією $h\nu_{\max} = hc / \lambda_{\min} = eU$, звідки

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} = \frac{\text{const}}{U}. \quad (3.2)$$

Отримане рівняння визначає короткохвильову границю суцільного спектра. Якщо ж $p \neq 0$, то випромінюються кванти з різною енергією та $\lambda > \lambda_{\min}$, котрі створюють неперервний потік рентгенівських променів із різною довжиною хвилі, утво-

рюючи неперервний або гальмівний спектр. Процеси, що приводять до його виникнення, обумовлені інтенсивним гальмуванням електронів у матеріалі анода. Якщо заряджена частинка (електрон) рухається із прискоренням (додатним або від'ємним), то вона випромінює енергію у вигляді електромагнітних хвиль. Таким чином, згідно з класичною теорією, рентгенівське гальмівне випромінювання складається з окремих імпульсів електромагнітного випромінювання, що виникають при гальмування окремих електронів падаючого електронного пучка в матеріалі, утворюючи неперервний або суцільний спектр. Повне гальмування електрона в одному елементарному акті з генерацією рентгенівського кванта з довжиною хвилі $\lambda_{\min}$ відбувається дуже рідко порівняно з поступовим гальмуванням у багатьох елементарних актах взаємодії з атомами матеріального середовища. При цьому електрони втрачають різну кількість кінетичної енергії і рухаються з різною швидкістю, випромінюючи рентгенівські кванти, довжина хвиль яких більша ніж $\lambda_{\min}$. При переміщенні в матеріалі анода лише дуже мала частина електронів гальмується миттєво або після кількох зіткнень з атомами матеріального середовища. Основна маса електронів пучка задіяна в багаторазових зіткненнях з атомами середовища, передаючи їм більшу частину кінетичної енергії, що веде до значного нагрівання анода. Окрім цього, значна частина енергії первинних електронів витрачається на іонізацію, тобто на вибивання вторинних електронів з атомів речовини. Розподіл інтенсивності рентгенівського випромінювання (I_λ) від довжини хвилі наведено на рис. 3.1 і задається неперервною кривою з максимумом. Положення короткохвильової границі, згідно з рівнянням (3.2), зменшується при збільшенні напруги на рентгенівській трубці. Максимум на кривих спостерігається при $\lambda \approx 1,5\lambda_{\min}$ і також зсувається в короткохвильову область при зростанні напруги. Характерно, що положення короткохвильової границі не залежить від матеріалу анода, а визначається лише величиною напруги, що подається на трубку. Наприклад, якщо $U=30$ кВ, то $\lambda_{\min} \approx 0,4$ Å. Загальний вигляд кривої I_λ визначається як багаторазовими зіткненнями електрона в матеріалі анода, так і поглинанням генерованих рентгенівських променів анодом, матеріалом вікон трубки та

повітрям. Падіння інтенсивності в довгохвильовій області спектра обумовлено в основному тим, що коефіцієнт поглинання рентгенівських променів різко зростає зі збільшенням λ . Можна вважати, що $I_\lambda \rightarrow 0$ при $\lambda \rightarrow \infty$. Повна енергія неперервного спектра (W_Σ) визначається при постійній напрузі площею під однією з кривих рис. 3.1 і задається інтегралом

$$W_\Sigma = \int_{\lambda} I_\lambda d\lambda = K_I U^2. \quad (3.3)$$

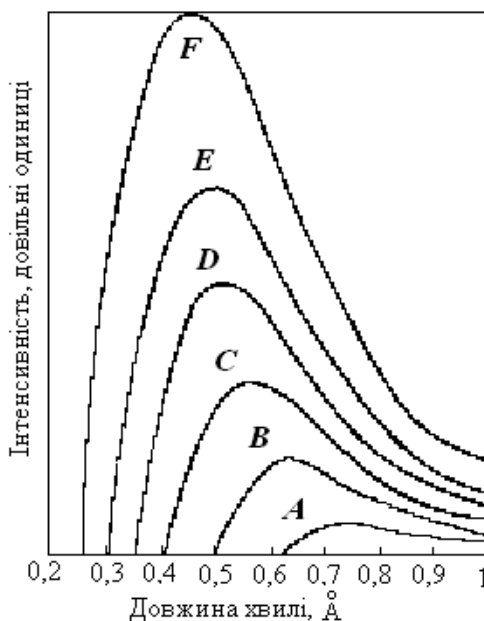


Рис. 3.1. Залежність інтенсивності неперервного спектра від довжини хвилі рентгенівського випромінювання та напруги на трубці: A – 20 кВ, B – 25 кВ, C – 30 кВ, D – 35 кВ, E – 40 кВ, F – 50 кВ

Установлено, що повна енергія W_Σ залежить не лише від напруги, але й від сили струму (i) та матеріалу анода (через порядковий номер Z), тобто

$$W_{\Sigma} = kiU^2Z. \quad (3.4)$$

Отримане рівняння показує, що за необхідності працювати з неперервним випромінюванням, потрібно використовувати рентгенівські трубки з анодом із важкого металу, наприклад вольфраму, що дозволяє подавати напругу до 50–80 кВ, досягаючи значної інтенсивності випромінювання. При цьому зростає коефіцієнт віддачі рентгенівської трубки (η), який визначається співвідношенням

$$\eta = \frac{W_{\Sigma}}{W_0} = k \cdot U \cdot Z, \quad (3.5)$$

де $W_0 = iU$ – потужність, що подається на трубку, а $k = (0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$. Згідно з рівнянням (3.5), для трубок із вольфрамовим анодом η зростає від 0,13 % при $U = 50$ кВ до 0,47 % при $U = 80$ кВ.

3.1.2. Характеристичний спектр

При поступовому збільшенні напруги на фоні неперервного спектра виникають вузькі, високоінтенсивні лінії характеристичного випромінювання (рис. 3.2).

Свою назву це випромінювання отримало тому, що воно виникає при досягненні певного, характерного для матеріалу анода, значення напруги – потенціалу збудження. При цьому значенні напруги електрон досягає енергії, достатньої для того, щоб вибити електрон з одного із внутрішніх енергетичних рівнів (K, L, M, N) атомів анода, а утворене вакантне місце займає електрон із більш високого енергетичного рівня.

Повернення атома зі збудженого (E_{n_j}) до нормального (E_{n_i}) стану супроводжується випромінюванням рентгенівського кванта, енергія якого визначається різницею енергій цих рівнів:

$$h\nu_{ij} = E_{n_i} - E_{n_j}, \quad (3.6)$$

де ν_{ij} – частота випромінювання. Чим більша різниця енергій, тим більша частота і, відповідно, менша довжина хвилі. Залежно від того, який енергетичний рівень іонізується, розрізня-

ють характеристичне випромінювання К-, L-, М- і N-серій, кожна з яких складається з певного числа ліній, довжини хвиль яких добре вивчені. Зважаючи на те, що К-рівень лежить найближче до ядра, а N-рівень – найвище, співвідношення потенціалів збудження кожної серії такі: $U_K > U_L > U_M > U_N$, а значень довжин хвиль такі: $\lambda_K < \lambda_L < \lambda_M < \lambda_N$. Зрозуміло, що подальше збільшення напруги, збільшує лише інтенсивність ліній характеристичного випромінювання, не змінюючи довжину хвилі. Потенціал збудження цієї серії збільшується зі зростанням порядкового номера матеріалу анода і складає, наприклад для К-серії: 5,98 кВ для Cr ($Z = 24$); 8,86 кВ для Cu ($Z = 29$); 20,0 кВ для Mo ($Z = 42$) і т. д.

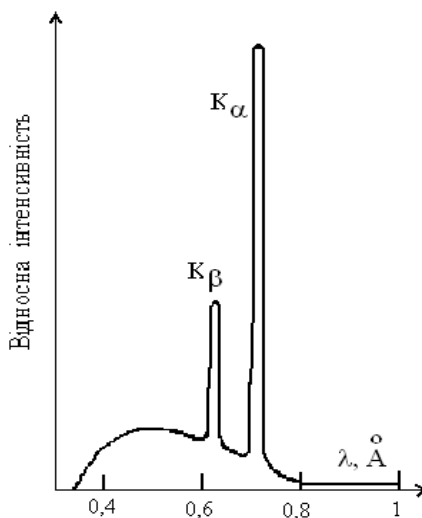


Рис. 3.2. Характеристичний спектр рентгенівського випромінювання

Розглянемо виникнення ліній характеристичного випромінювання. Згідно із принципом Паулі, положення електрона в атомі задається чотирма квантовими числами: головним квантовим числом $n = 1, 2, 3, \dots$, що відповідає енергетичним рівням К, L, М, N; орбітальним квантовим числом $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$,

відповідні значення якого позначають літерами s, p, d, f ; повним квантовим числом (сума орбітального та спінового моментів) $j = |l+s|$, яке може набувати значень $j = 1 \pm \frac{1}{2}$ при $l \neq 0$ та $j = \frac{1}{2}$ при $l = 0$; магнітним квантовим числом $m = \pm j, \pm (j-1), \dots$. Дозволені міжрівневі переходи електронів у атомі регулюються правилами відбору:

$$\Delta n \neq 0, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1.$$

Схема виникнення ліній К-серії показана на рис. 3.3. Інтенсивність лінії характеристичного спектра задається співвідношенням

$$I = Ki(U - U_0)^n, \quad (3.7)$$

де $n = 1,5$ для К-серії, U_0 – потенціал збудження. Якщо максимальна потужність трубки $W_{\max}$, то $i \leq W_{\max}/U$, унаслідок чого рівняння (3.7) перепишеться у вигляді

$$I = KW_{\max} \frac{(U - U_0)^n}{U} = KW_{\max} U_0^{n-1} \frac{(U/U_0 - 1)^n}{U/U_0}. \quad (3.8)$$

Отримане рівняння визначає максимальну інтенсивність характеристичного випромінювання як функцію від U/U_0 . Видно, що ця залежність нелінійна і зі збільшенням U зростання I сповільнюється. Оскільки паралельно збільшенню U зростає інтенсивність суцільного спектра, то оптимальне співвідношення між інтенсивністю характеристичного та суцільного спектрів досягається при $U \approx (3-4)U_0$.

Відносна інтенсивність ліній характеристичного спектра визначається ймовірністю переходу електронів на внутрішню вакансію. Наприклад, співвідношення інтенсивностей ліній К-серії дорівнює $I_{K_{\alpha 1}}:I_{K_{\alpha 2}}:I_{K_{\beta 1}}:I_{K_{\beta 2}}=100:50:20:4$ і рівною мірою виконується для всіх елементів. Серед ліній L-серії найінтенсивнішою є лінія $L_{\alpha 1}$, а потім – $L_{\beta 1}$. Заповнення електронної вакансії електронами з більш високих енергетичних рівнів може відбуватися за двома механізмами – радіаційним із генерацією кванта характеристичного випромінювання та безрадіаційним із вибиванням з атома ще одного електрона, що отримав назву оже-електрон на честь французького фізика П. Оже. У першому

випадку виникає флуоресцентне характеристичне випромінювання, у другому – ні. Наявність оже-переходів сильно зменшує інтенсивність радіаційних переходів в атомі. Відносна ймовірність радіаційних та безрадіаційних переходів дуже залежить від атомного номера елемента та від того, на якому електронному рівні виникає вакансія. Частка переходів, що приводить до появи рентгенівських квантів при іонізації певного енергетичного рівня атома, називається виходом флуоресценції w (при 100 %-му виході $w=1$). Величиною $(1-w)$ визначається ймовірність оже-переходів. Числові значення виходу флуоресценції для К- та L-рівнів деяких елементів наведено в табл. 3.1. Для вуглецю, як видно, $w \approx 0,001$ і це означає, що лише десяті частини процента збуджених атомів генерують рентгенівські кванти; малий вихід флуоресценції ускладнює рентгеноспектральне визначення легких елементів. При $Z > 12$ спостерігається помітне зростання w , а отже і прецизійність визначення важких елементів.

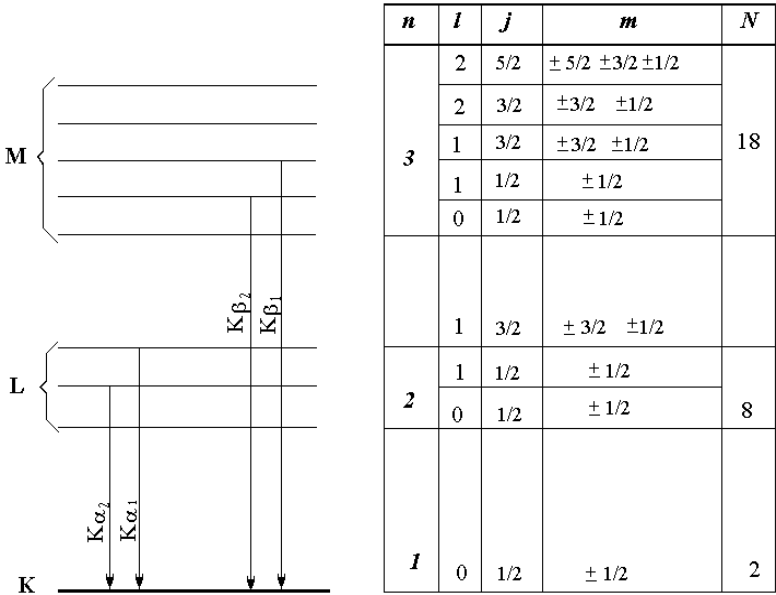


Рис. 3.3. Енергетичні переходи та лінії характеристичного випромінювання К-серії

Таблиця 3.1

Вихід флуоресценції для деяких елементів на К- та L-рівнях

Елемент	w_K	Елемент	w_L
C (Z=6)	0,0009	Ag (Z=47)	0,096
Mg (Z=12)	0,03	Ba (Z=56)	0,152
Cu (Z=29)	0,41	W (Z=74)	0,302
Ag (Z=47)	0,83	Pb (Z=82)	0,391
Ba (Z=56)	0,90	U (Z=92)	0,443

Наведене вище рівняння (3.6) можна конкретизувати з використанням класичної теорії Бора, згідно з якою енергія атомного електрона (E_n) на рівні з головним квантовим числом n задається співвідношенням

$$E_n = \frac{Rhc}{n^2} (Z - \sigma)^2, \quad (3.9)$$

де R – стала Рідберга, Z – порядковий номер атома, σ – константа, котра враховує ефект екранування заряду ядра внутрішніми електронами. Як зазначалося, іонізація певного енергетичного рівня атома супроводжується вибиванням електрона з подальшим заповненням утвореної вакансії електроном із вищого енергетичного рівня. Згідно з рівняннями (3.6) та (3.9) енергія рентгенівського кванта, що виникає при переході атома зі збудженого стану (n_j) у нормальний (n_i), задається співвідношенням

$$h\nu_{ij} = E_{n_i} - E_{n_j} = Rhc(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right). \quad (3.10)$$

Враховуючи, що $\nu_{ij} = c / \lambda_{ij}$, отримуємо для довжини хвилі рентгенівського випромінювання

$$\frac{1}{\lambda_{ij}} = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right). \quad (3.11)$$

Константа екранування σ різна для ліній різних серій через різний рівень екранування заряду ядра атома. Наприклад, для ліній серії K_α $\sigma = 1$, оскільки на К-рівні міститься два електрони

і за наявності однієї вакансії, необхідно враховувати екранування заряду ядра другим електроном. У результаті цього рівняння (3.11) набуває вигляду

$$\frac{1}{\lambda_{\alpha}} = R(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

Для ліній K_{β} отримуємо співвідношення

$$\frac{1}{\lambda_{\beta}} = R(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right).$$

Рівняння (3.11) ілюструє такі особливості характеристичного рентгенівського випромінювання.

1. Оскільки n_i та n_j є цілими числами, то довжини хвиль випромінюваних квантів мають цілком конкретні значення, тобто спектр має лінійчастий (дискретний) характер.

2. Із пропорційності $1/\lambda_{ij} \approx Z^2$ випливає, що довжини хвиль спектральних ліній для ідентичних електронних переходів залежать від порядкового номера елемента тобто є характеристичними для атомів певного сорту, що обумовило назву цього виду випромінювання.

3. При збільшенні порядкового номера елемента спектри характеристичного випромінювання зміщуються в напрямку більш коротких довжин хвиль. Ця важлива закономірність була встановлена Г. Мозлі в 1913 році і записується співвідношенням

$$\sqrt{1/\lambda} = A(Z - \sigma). \quad (3.12)$$

Отримане рівняння є лінійним у координатах $\sqrt{1/\lambda} - Z$, де λ – довжина хвилі ліній цієї серії характеристичного спектра, наприклад, $\lambda K_{\alpha 1}$, $\lambda K_{\alpha 2}$, $\lambda K_{\beta 1}$ і т. д. Таким чином, згідно із законом Мозлі (рівняння (3.12)), за довжинами хвиль характеристичного спектра можна визначати порядковий номер довільного елемента Періодичної системи, у тому числі й тих, які ще не відкриті. Свого часу закон Мозлі підтвердив наявність проблем (незайнятих клітинок) у Періодичній системі – елементи з порядковими номерами 43, 61, 72, 75, 85 та 87. Подальші дослідження характеристичних рентгенівських спектрів дозволили виявити ряд нових елементів, а саме: № 72 – гафній, № 75 – ре-

ній. Закон Мозлі відіграв дуже важливу роль в ідентифікації хімічних елементів та визначенні їхнього місця в Періодичній системі елементів.

3.2. Розсіяння рентгенівських променів

3.2.1. Когерентне та некогерентне розсіяння. Загальні положення

Як указувалося, кристалічна структура характеризується тривимірною періодичністю, близькою до величини міжатомних відстаней, тому для рентгенівських променів кристал є природною дифракційною ґраткою. Визначення структури кристала є, по суті, переходом від рентгенівської дифракційної картини до моделі молекулярної структури, що найбільш оптимально узгоджується з експериментальними даними. Здатність кристалів розсіювати рентгенівські промені з формуванням системи дифракційних піків різної інтенсивності вперше відкрита німецькими фізиками М. Лауе, В. Фрідрихом та П. Кніппингом в 1912 році, що поклало початок розвитку рентгенівської кристалографії. При цьому напрямок дифрагованих кристалом променів залежить від геометрії ґратки, а інтенсивність дифракційних максимумів – від природи та розташування атомів у структурних одиницях, що містяться у вузлах елементарної комірки.

Електромагнітне випромінювання, у тому числі рентгенівські фотони, може бути описане в термінах їх електричних і магнітних компонент. Ці компоненти здійснюють коливання в поперечному напрямку за синусоїдальним законом і в напрямку руху. Вказані компоненти є нормаллю до напрямку поширення фотона і нормаллю один до одного. Коли рентгенівські фотони взаємодіють із речовиною, то коливальне електричне поле збуджує заряджені компоненти атомів коливатися з тією самою частотою, що й частота падаючого випромінювання. Кожен коливальний диполь повертається до меншого енергетичного стану, випускаючи електромагнітне випромінювання у вигляді фотона, який поширюється в будь-якому напрямку.

Енергія більшості розсіяних фотонів дорівнює енергії падаючих фотонів, тобто відбувається **когерентне розсіяння**. Томпсон вивів формулу, що визначає інтенсивність когерентного розсіяння. Теорія Томпсона припускає, що електрони в атомі коливаються із власною частотою ν_0 , а частота падаючого випромінювання ν набагато більша ніж ν_0 , але не настільки, щоб уводити необхідні поправки. За таких умов електрони будуть розсіювати випромінювання точно у протифазі до падаючого випромінювання, тому ця теорія припускає, що при розсіянні фотонів вільними електронами відбувається фазовий зсув на π радіан відносно фази падаючих фотонів. За угодою фазовий зсув для когерентно розсіяного випромінювання такий самий, як і для вільних електронів. Іноді у процесі розсіяння відбувається втрата енергії первинного рентгеновського випромінювання, яке надалі також може брати участь у розсіянні. Такий тип розсіяння зі зміною частоти називається некогерентним або **комптонівським** і завжди супроводжує когерентне розсіяння. Водночас частка некогерентного розсіяння, як правило, досить мала, особливо для важких елементів. Окрім того, оскільки некогерентне розсіяння не має спрямованості, то воно дає внесок у вимірювання інтенсивності рефлексів, а також підвищує загальну інтенсивність фону.

3.2.2. Інтерференція

Коли пучок рентгеновських променів потрапляє на зразок, то розсіяне випромінювання поширюється в усіх напрямках. Це можна спостерігати для рідин та аморфних матеріалів. Якщо зразок складається з безлічі **повторюваних** у тривимірному просторі блоків, що бачимо у кристалах, то хвилі, розсіяні від різних блоків, інтерферуватимуть між собою.

Хвилі, що поширюються в більшості напрямків, будуть деструктивно інтерферувати (різні фази) і, таким чином впливати на інші розсіяні хвилі. Якщо ж фази розсіяних хвиль у деяких напрямках збігаються, то спостерігатиметься конструктивна інтерференція (рис. 3.4). Ці точки конструктивної інтерференції складатимуть інтерференційну або дифракційну картину, яка пов'язана з розмірами елементарної комірки.

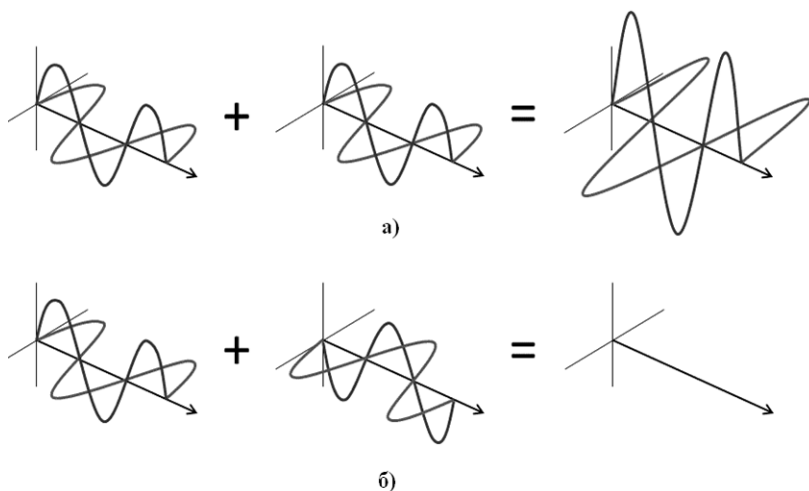


Рис. 3.4. Інтерференція електромагнітних хвиль у фазі (а) та протифазі (б)

3.2.3. Рівняння Брега

Простий та наглядний підхід до розгляду дифракції рентгенівських променів на кристалах задається рівнянням Брега. У його основі лежить припущення про те, що дифракція виникає не в результаті розсіювання рентгенівських променів атомами речовини, а внаслідок відбивання їх від сім'ї паралельних атомних площин, проведених через центри атомів. Такі сім'ї атомних площин характеризуються власними індексами Міллера (hkl), що визначають їх просторову орієнтацію та міжплощинну відстань d_{hkl} , яка задається довжиною перпендикуляра, проведеного між найближчими площинами. При отриманні рівняння також припускається, що відбувається тільки одноразове "відбивання" рентгенівських променів від атомних площин, відсутні заломлення та взаємодія між падаючим та відбитим променями, а також ігнорується їх поглинання при проходженні через кристал.

Нехай на кристал падає пучок паралельних, строго монохроматизованих та когерентних рентгенівських променів із довжи-

ною хвилі λ , які утворюють кут θ з вибраною парою паралельних атомних площин, що розташовані на відстані d_{hkl} (рис. 3.5).

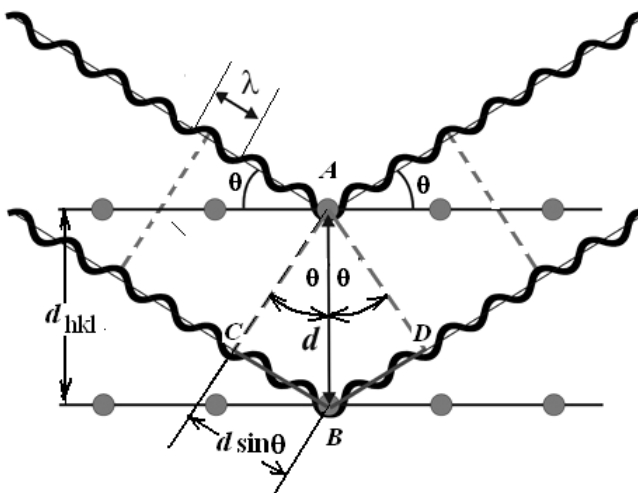


Рис. 3.5. Відбиття рентгенівських променів від двох паралельних атомних площин

"Відбиті" промені, згідно із законами оптики, також утворюють кут θ із цими площинами. Зважаючи на значну проникну здатність рентгенівських променів, відбивання спостерігається не лише від верхньої, але й від більш глибоко розміщених площин, унаслідок чого виникає різниця ходу променів. З рис. 3.5 видно, що різниця променів, "відбитих" від двох сусідніх площин становить

$$\Delta = CB + BD = 2CB = 2d_{hkl}\sin\theta. \quad (3.13)$$

Результатом інтерференції "відбитих" променів є їхнє взаємне підсилення або повне згасання. Дифракційний максимум виникає у випадку, коли різниця ходу дорівнює цілому числу довжин хвиль, тобто $n\lambda$, що приводить до рівняння Брега:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda. \quad (3.14)$$

Таким чином, дифрагований пучок виникає лише при певних значеннях кута θ , а саме таких, які задовольняють (3.14). Тому

при дослідженні монокристала з використанням монохроматизованого випромінювання, його необхідно обертати відносно первинного пучка – змінювати кут θ або ж коливати у певному кутовому інтервалі. Цей метод дослідження відомий як метод обертання (коливання) кристала. У методі Лауе монокристал залишається нерухомим, але використовується неперервний рентгенівський спектр, який характеризується широким набором значень λ , унаслідок чого рівняння (3.14) автоматично задовольняється за певних значень параметрів θ , d_{hkl} та λ . При дослідженні полікристалічних зразків (порошків), які складаються з хаотично орієнтованих зерен (кристалітів), використовують монохроматизоване випромінювання (метод Дебая – Шеррера). Дифраговані промені утворюють при цьому дифракційний конус із кутом при вершині, рівним 4θ , значення якого визначається величиною d_{hkl} . Якщо досліджуваний зразок має вигляд циліндра, розташованого перпендикулярно до первинного пучка, то осі дифракційних конусів, утворених сім'ями атомних площин, збігаються між собою та з напрямком первинного пучка й мають спільну вершину, що міститься в точці перетину променів та зразка.

Проаналізуємо рівняння Брега:

1. Оскільки $\sin\theta < 1$, то дифракційна картина містить інформацію про міжплощинні відстані, які задовольняють нерівність $d_{hkl} > \lambda/2$. Таким чином, використання випромінювання з малим значенням λ робить дифракційну картину інформативнішою, оскільки на ній виявляється більша кількість дифракційних максимумів. Для цього можна використовувати рентгенівські трубки з молібденовим ($\bar{\lambda}\text{MoK}_{\alpha} = 0,710688 \text{ \AA}$) або срібним ($\bar{\lambda}\text{AgK}_{\alpha} = 0,860533 \text{ \AA}$) анодами. Водночас використання рентгенівських променів із більшою довжиною хвилі, наприклад $\bar{\lambda}\text{CuK}_{\alpha} = 1,541838 \text{ \AA}$, $\bar{\lambda}\text{CoK}_{\alpha} = 1,79021 \text{ \AA}$, $\bar{\lambda}\text{CrK}_{\alpha} = 2,29092 \text{ \AA}$, дає можливість більш чітко прописувати профілі дифракційних максимумів від найважливіших атомних площин досліджуваного зразка та виявляти тонкі деталі, обумовлені його фізичним станом – дисперсністю, дефектністю, попередньою обробкою тощо.

2. Довжина хвилі рентгенівського випромінювання повинна мати однаковий порядок із міжплощинною відстанню, оскільки

при малих значеннях $\lambda/2d_{hkl}$ кути θ також малі й дифраговані промені важко спостерігати без використання спеціальної апаратури.

3. Можна узгодити використане при отриманні рівняння (3.14) наближення з більш загальним підходом, котрий ґрунтується на розгляді інтерференції хвиль, розсіяних атомами кристала. Для цього слід розглянути розсіяння на двох однакових атомах, що перебувають у точках A та B двох найближчих площин. Різниця фаз розсіяних хвиль $\Delta\phi = 2\pi/\lambda \cdot \Delta$. При $\Delta = n\lambda$ (це використано при отриманні рівняння (3.14)) виникатиме дифракційний максимум, оскільки $\Delta\phi = 2\pi n$.

4. При врахуванні поправок на заломлення (δ) рентгенівських променів рівняння (3.14) набуває вигляду

$$2d\sin\theta\left(1 - \frac{\delta}{\sin^2\theta}\right) = n\lambda. \quad (3.15)$$

Поправка має порядок 10^{-5} і її враховують у прецизійних вимірюваннях. Зазначимо, що для поліпшення сприйняття матеріалу ми наклали умови про відбивання від атомних площин когерентного випромінювання (тобто всі хвилі приходять до площин в одній фазі), але всі співвідношення та рівняння Брега чинні і при використанні некогерентного випромінювання. У реальних умовах первинний пучок рентгенівського випромінювання має деяке кутове розходження променів, а в кристалі наявні різного роду дефекти. Тобто насправді кристал складається з окремих блоків частково розорієнтованих один відносно одного, утворюючи певну мозаїку. Існує термін **мозаїчність кристала**, який характеризує ступінь розупорядкованості блоків у реальному кристалі. Мозаїчність кристала безпосередньо впливає на ширину дифракційних рефлексів та якість дифракційної картини, особливо при великих кутах θ . У результаті цього відбиття променів від реальних кристалів відбувається в деякому кутовому діапазоні.

3.2.4. Сім'я площин кристалічної ґратки

При отриманні рівняння Брега використовувалося наближення, згідно з яким дифракційні максимуми виникають при відбиванні рентгенівських променів від сім'ї паралельних рівновідда-

лених атомних площин. У зв'язку з цим виникає питання стосовно їх просторової ідентифікації. Для прикладу розглянемо набір паралельних площин, які перетинають вузлові точки планарної ґратки (рис. 3.6). Такі площини можуть перетинати ребра елементарної комірки у точках, які дорівнюють $1/1$, $1/2$, $1/3$, ..., $1/N$ частинам довжини ребер елементарної комірки. Традиційним способом просторова ідентифікація площин здійснюється за допомогою трьох цілих чисел (hkl), які дорівнюють знаменникам точок перетину найближчої до початку координат площини з ребрами елементарної комірки. Таким чином, якщо точки перетину становлять $1/1$ в напрямку a , $1/3$ в напрямку b та $1/2$ в напрямку c , то індекси площини (hkl) можна представити як (132). Це позначення також використовується для опису нормалі до даного набору площин. Для ілюстрації методики в тривимірному просторі, виберемо елементарну комірку так, як показано на рис. 3.7, та проведемо серію паралельних рівновіддалених площин, які ділять параметри комірки на ціле число відрізків.

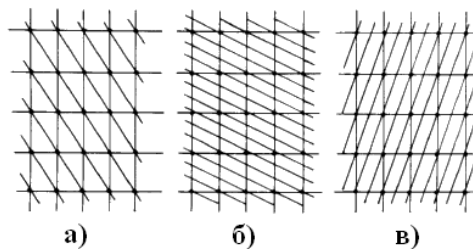


Рис. 3.6. Площини у планарній ґратці

Найближча до початку координат площина відсікає на осі a відрізок a/h , на осі b відрізок b/k і на осі c відрізок c/l , де h, k, l – цілі числа. Ці три числа, які визначаються зі співвідношення $h:k:l = a/(a/h) : b/(b/k) : c/(c/l)$, повністю задають положення площини у просторі й називаються індексами Міллера. Таким чином, індекси Міллера визначають частки осьових відрізків елементарної комірки, які відсікає площина, котра міститься найближче до площини, що проходить через початок координат. Зазначимо, що індекси (hkl) задають сім'ю паралельних атомних

площин з однаковою міжплощинною відстанню d_{hkl} . Еквівалентне визначення індексів Міллера полягає в тому, що кожен із них задає ціле число рівних відрізків, на які ділить вибрана сім'я площин кожен із параметрів елементарної комірки. Враховуючи це, атомні площини, зображені на рис. 3.7, мають індекси (342) і найближча до початку координат відсікає на осях відрізки $a/3$, $b/4$ та $c/2$. Площини, паралельні вказаній, відсікатимуть відрізки $na/3$, $nb/4$, $nc/2$, де n – ціле число, починаючи з двійки. Таким чином, під індексами (символами) атомної площини розумітимемо трійку чисел, які визначаються співвідношенням: $h:k:l = a/pa : b/qb : c/uc$, де pa , qb , uc , – відрізки, які відсікає площина на координатних осях.

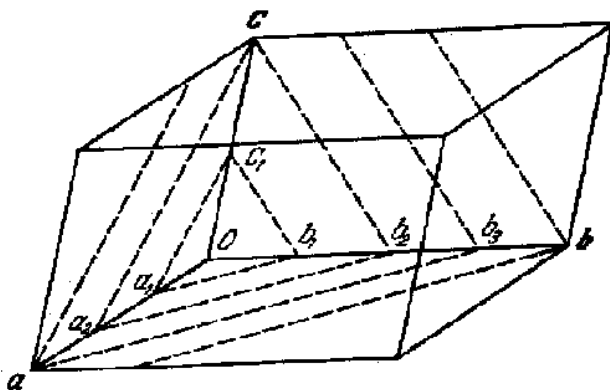


Рис. 3.7. Сім'я плоских сіток з індексами Міллера (342)

Приклад. Деяка площина відсікає на координатних осях відрізки завдовжки $2a$ по осі OX , $3b$ по осі OY та $4c$ по осі OZ . Знайти символи площини.

З наведеного вище маємо $h:k:l = a/2a : b/3b : c/4c = 1/2 : 1/3 : 1/4 = 6/12 : 4/12 : 3/12 = 6 : 4 : 3$. Отже, площина має індекси (643) і вона паралельна площині, що відсікає на координатних осях відрізки $a/6$, $b/4$ та $c/3$ і проходить найближче до початку координат. Співвідношення між відрізками отримаємо, помноживши значення останніх на число 12.

У кристалографії використовують особливий спосіб для позначення від'ємних значень індексів, розміщуючи знак мінус над цілим числом, тому індекси (hkl) та $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ характеризують одну й ту саму сім'ю атомних площин. Якщо площина паралельна одній із координатних осей, то відповідний індекс дорівнює нулю. Наприклад, площина з індексами (203) паралельна осі OY , а площина (100) паралельна до осей OY та OZ , тобто до координатної площини YOZ . Зрозуміло, що найбільші міжплощинні відстані характерні для сімей площин із малими значеннями індексів Міллера і навпаки. У кристалах найважливішими є атомні площини з малими індексами, оскільки саме вони визначають зовнішню форму кристалів. Для кубічної ґратки площини (100) , (010) та (001) є гранями куба; площини, які проходять через діагоналі протилежних граней, мають індекси (110) , (011) і т. д. Важливими є також площини (111) , які ще називають гранями октаедра, оскільки вони збігаються з гранями октаедра, вписаного в куб (рис. 3.8). Вираз (hkl) може представляти набори площин у реальному просторі, індекси дифракційних максимумів або грані кристала.

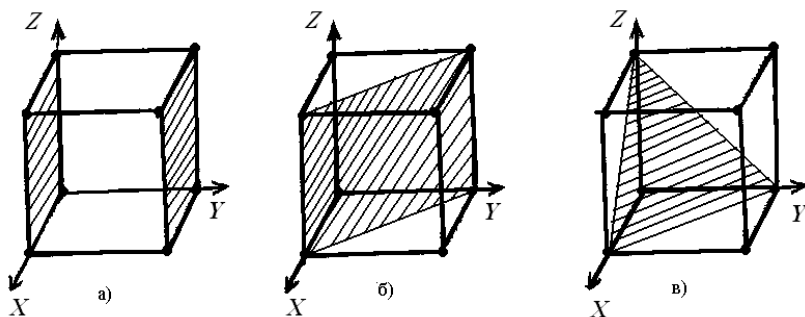


Рис. 3.8. Атомні площини (плоскі сітки) у кубі:
 (010) – (а), (110) – (б); (111) – (в)

Положення атома в комірці задається його координатами (x,y,z) , а за одиницю довжини вздовж кожної координатної осі вибирається довжина відповідного осевого відрізка. Тобто координати атомів визначаються як частки осевих відрізків еле-

ментарної комірки. Причому конкретна відстань між атомами, які лежать у точках із координатами, наприклад (000) та (111), залежить від параметрів елементарної комірки. Проекції вектора, що з'єднує початок координат та атом із координатами (x,y,z) , будуть xa , yb , zc , котрі, зважаючи на сказане вище, збігаються з координатами атома. Наприклад, положення чотирьох нееквівалентних атомів у гранецентрованій кубічній комірці задаються координатами: 000, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, де перший атом міститься у вершині куба, а інші – у центрах граней. Розмноження цих атомів за допомогою операцій трансляції повністю описує положення атомів у кристалічній ґратці.

3.2.5. Обернена ґратка

Інтерференція розсіяного кристалом випромінювання задається у вигляді дифракційної картини – кутової залежності інтенсивності дифракційних максимумів. Із рівняння Брегга $2\sin\theta = n\lambda / d_{hkl}$ випливає, що при $\lambda = \text{const}$ між $\sin\theta$ та d_{hkl} існує обернена залежність і при великих значеннях θ дифракційні рефлекси реалізуються для площин із малою міжплощинною відстанню. Таким чином, існує зворотний зв'язок між параметрами елементарної комірки досліджуваного кристала і моделлю ґратки, сформованої дифракційними піками в оберненому просторі. Отже, вимірюючи положення та відстані між дифракційними піками, можна безпосередньо розрахувати параметри оберненої ґратки, а з неї – параметри елементарної комірки кристала. Одним зі способів концептуальної побудови дифракційної моделі оберненої (рис. 3.9) ґратки є такий. Від початку координат перпендикулярно кристалографічним площинам (hkl) відкладають вектори завдовжки $1/d_{hkl}$, де d_{hkl} відстань між площинами у відповідних напрямках. Отриманий набір точок визначає обернену ґратку, побудовану на осьових векторах $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$.

Обернена ґратка – це математичний формалізм, який ефективно використовують для інтерпретації та розуміння дифракції рентгенівських променів від кристалів та вводять таким чином.

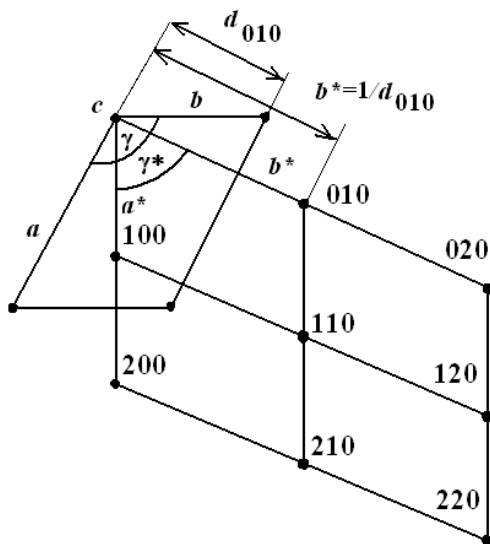


Рис. 3.9. Реальна та обернена ґратки

Якщо $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ – осьові вектори елементарної комірки кристала, то осьові вектори оберненої ґратки $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ задають співвідношеннями:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \cdot \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad (3.16)$$

де векторно-скалярний добуток $\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} = V$ визначає об'єм елементарної комірки, побудованої на векторах $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Співвідношення між векторами прямої та оберненої ґраток можна встановити за допомогою скалярного добутку. Наприклад, якщо вектори однойменні, то

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{a} \cdot \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} = \frac{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} = 1. \quad (3.17)$$

Для різнойменних векторів маємо

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = \vec{a} \cdot \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} = 0, \quad (3.18)$$

що безпосередньо випливає з визначення векторного добутку двох векторів, а саме: це є вектор, який перпендикулярний до площини, де розміщені два вектори. Отже, добуток $(\vec{c} \times \vec{a})$ задає деякий вектор $\vec{d}$, який буде перпендикулярний до вектора $\vec{a}$, у силу чого скалярний добуток $\vec{a} \cdot \vec{d} \equiv \vec{a} \cdot \vec{c} \times \vec{a} = 0$. Узагальнюючи, можна сказати, що однойменні вектори прямої й оберненої ґраток паралельні між собою і $|\vec{a}^*| = 1/|\vec{a}|$, $|\vec{b}^*| = 1/|\vec{b}|$, $|\vec{c}^*| = 1/|\vec{c}|$, а різнойменні перпендикулярні.

Визначимо довільний вектор оберненої ґратки $\vec{H}_{hkl}$ через вектори $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$:

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (3.19)$$

де h, k, l – індекси Міллера атомної площини кристалічної ґратки, яка відсікає на координатних осях відрізки $|\vec{a}|/h$, $|\vec{b}|/k$, $|\vec{c}|/l$ та міститься найближче до початку координат (рис. 3.10).

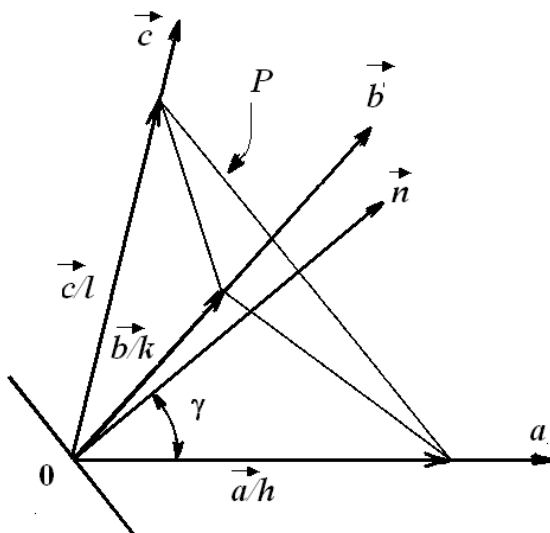


Рис. 3.10. Кристалографічна площина P з індексами Міллера (hkl)

Як видно з рис. 3.10 вектори $(\vec{a}/h - \vec{b}/k)$ та $(\vec{b}/k - \vec{c}/l)$ лежать у площині P і паралельні всій сукупності кристалографічних площин з індексами (hkl) . Розглянемо скалярні добутки, зважаючи на рівняння (3.17–3.18):

$$\begin{aligned}(\vec{a}/h - \vec{b}/k) \cdot \vec{H}_{hkl} &= (\vec{a}/h - \vec{b}/k) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = \\&= \vec{a}/h \cdot h\vec{a}^* - \vec{b}/k \cdot k\vec{b}^* = 1 - 1 = 0, \\(\vec{b}/k - \vec{c}/l) \cdot \vec{H}_{hkl} &= (\vec{b}/k - \vec{c}/l) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = \\&= \vec{b}/k \cdot k\vec{b}^* - \vec{c}/l \cdot l\vec{c}^* = 1 - 1 = 0.\end{aligned}$$

Отже, вектор $\vec{H}_{hkl}$ перпендикулярний до векторів $(\vec{a}/h - \vec{b}/k)$ та $(\vec{b}/k - \vec{c}/l)$ і відповідно є перпендикуляром до кристалографічних площин з індексами (hkl) .

Міжплощинна відстань d_{hkl} визначається довжиною перпендикуляра, проведеного між площиною P та найближчою до неї площиною, що проходить через початок координат 0 (рис. 3.10). Якщо $\vec{n}$ – одиничний вектор у напрямку перпендикуляра, то одержуємо

$$\begin{aligned}d_{hkl} &= |\vec{a}/h \cdot \cos\gamma| = \vec{a}/h \cdot \vec{n} = \vec{a}/h \cdot \vec{H}_{hkl} / |\vec{H}_{hkl}| = \\&= 1 / |\vec{H}_{hkl}| \cdot \vec{a}/h \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = \\&= 1 / |\vec{H}_{hkl}| \cdot \vec{a}/h \cdot h\vec{a}^* = 1 / |\vec{H}_{hkl}|.\end{aligned} \quad (3.20)$$

Таким чином, уведений згідно з рівнянням (3.19) вектор $\vec{H}_{hkl}$ є перпендикуляром до площин (hkl) і визначає їх просторову орієнтацію, а величина, обернена його довжині дорівнює міжплощинній відстані d_{hkl} . Якщо тепер провести до кожної системи (сім'ї) кристалографічних площин із відповідними індексами (hkl) вектори $\vec{H}_{hkl}$, то кінці цих векторів утворюють регулярну систему точок (вузлів) – обернену ґратку з елементарною коміркою, побудованою на осьових векторах $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$. Враховуючи рівняння (3.17), отримуємо $a^* = 1/d_{100}$, $b^* = 1/d_{010}$, $c^* = 1/d_{001}$. Зрозуміло, що кожен вузол оберненої ґратки відповідає певній системі кристалографічних площин з індексами (hkl) , а вектор $\vec{H}_{hkl}$, проведений із початку координат до цього вузла, буде перпендикуляром до вказаних площин.

Використовуючи властивості вектора $\vec{H}_{hkl}$, можна дати наглядну інтерпретацію рівняння Брега. Позначимо як $\vec{s}_0$ та $\vec{s}$ одиничні вектори в напрямку падаючих та дифрагованих променів, які утворюють кут θ із площиною відбиття (рис. 3.11). Тоді вектори $\vec{s}_0/\lambda$ та $\vec{s}/\lambda$ (тут λ – довжина хвилі) також утворюють кут θ із цією площиною.

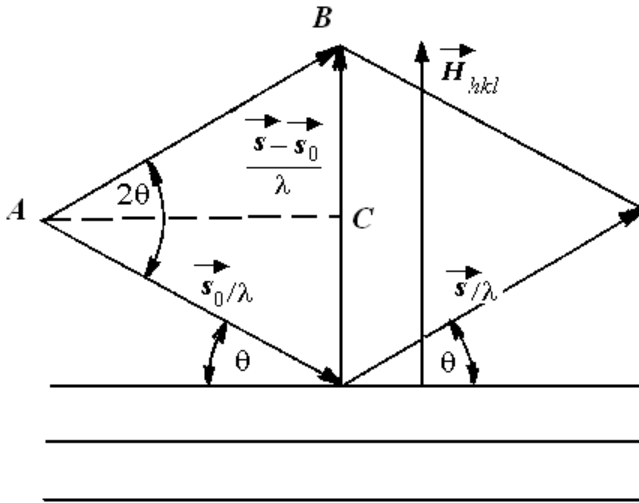


Рис. 3.11. Побудова для отримання рівняння Брега у векторній формі

Виходячи з побудови на рис. 3.11, маємо

$$\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{H}_{hkl}. \quad (3.21)$$

і доведемо, що рівняння (3.21) еквівалентне рівнянню Брега, записаному у векторній формі. З рис. 3.11 видно, що вектори $(\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda$ та $\vec{H}_{hkl}$ паралельні, а з рівняння (3.21) – що вони повинні бути рівні за величиною. Паралельність означає, що вектори $\vec{s}_0/\lambda$ та $\vec{s}/\lambda$ утворюють однаковий кут θ із площиною відбиття, а з їх рівності випливає (ΔABC на рис. 3.11), що

$$\frac{|\vec{s} - \vec{s}_0|}{\lambda} = 2\sin\theta/\lambda = |\vec{H}_{hkl}| = 1/d_{hkl},$$

звідки отримуємо рівняння Брега у звичайній формі $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$.

Отриманий результат дає наглядну геометричну інтерпретацію виникнення дифракційних максимумів, яка полягає в тому, що вектор $\vec{H}_{hkl}$ збігається з вузлом (hkl) оберненої ґратки (рис. 3.12). При цьому падаючий пучок променів утворює із відбиваючою площиною кут θ , через це вектор $(\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda$ називають вектором дифракції. Використання випромінювання з різною довжиною хвилі приводить до зміни значення брегівського кута θ появи даного дифракційного максимуму, причому, якщо $\lambda_1 > \lambda_2$, то $\theta_1 > \theta_2$ (рис. 3.12). Площина, в якій лежать вектори $\vec{s}_0/\lambda$ та $\vec{s}/\lambda$, може мати довільну орієнтацію, яка визначається обертанням її навколо вектора $\vec{H}_{hkl}$. Сім'я паралельних атомних площин прямої ґратки в оберненій ґратці відповідатиме вузловий ряд, розташований перпендикулярно до цих площин і точки якого містяться на відстані $1/d_{hkl}, 2/d_{hkl}, \dots, n/d_{hkl}$ (n – порядок відбиття) від початку координат. Отже, індекси вузлів оберненої ґратки відповідають індексам атомних площин кристалічної ґратки з урахуванням порядку відбиття.

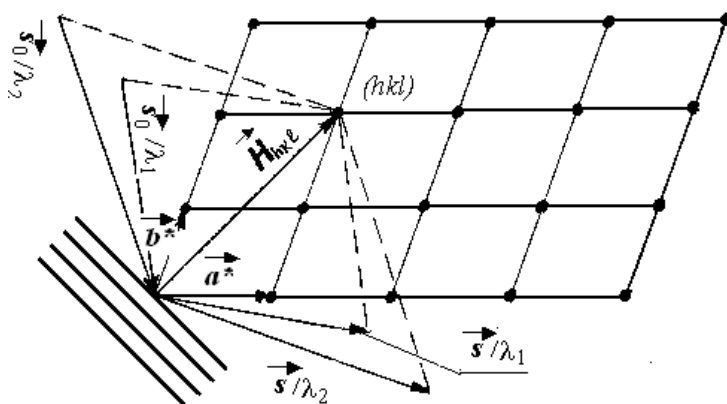


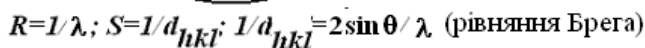
Рис. 3.12. Графічна інтерпретація виникнення дифракційного максимуму

Зауважимо, що значення параметрів комірки оберненої ґратки дорівнюють оберненій величині однойменних параметрів прямої ґратки, тобто велике значення, наприклад параметра b , генерує мале значення параметра b^* і навпаки; тупі кути елементарної комірки в реальному просторі дають гострі кути в оберненому і навпаки. Таким чином, розміри й орієнтації кристала визначають положення плям на дифракційній картині. Зазначимо, що сингонія оберненої ґратки збігається із сингонією елементарної комірки кристала, а це дає можливість за симетрією дифракційної картини, отриманої експериментально, установити сингонію кристалічної ґратки. У тривимірному випадку аналогічний підхід приводить до сфери Евальда з радіусом $1/\lambda$, яка є геометричним місцем точок дифракційних максимумів.

3.2.6. Сфера Евальда

Геометричну конструкцію дифракції, яка поєднує рівняння Бреґа та Лауе, першим запропонував Евальд (Ewald). Перевага геометричної конструкції Евальда полягає в тому, що цей підхід дозволяє спостерігачеві розрахувати, які брегівські піки будуть виміряні, якщо відома просторова орієнтація кристала. Уведене поняття оберненої ґратки дозволяє у простій формі отримати умови виникнення дифракційного піка при розсіянні рентгенівських променів кристалічною ґраткою. Сферу Евальда (рис. 3.13) можна визначити за допомогою реальної елементарної комірки та її орієнтації на приладі.

З іншого боку, за векторами оберненої ґратки та довжиною хвилі можна розрахувати параметри елементарної комірки кристала. Тому, у певному сенсі, обернена ґратка є властивістю кристала і його обертання викликатиме аналогічне обертання оберненої ґратки. Як приклад розглянемо двовимірну ґратку. Конструктивна інтерференція виникає тоді, коли сім'я площин кристалічної ґратки, розділених інтервалом d_{hkl} , розміщена під кутом θ_{hkl} до первинного пучка. Дифрагований промінь може бути виміряний під кутом $2\theta_{hkl}$ щодо первинного пучка. Як указувалося, вектор дифракції є перпендикуляром до відповідних площин кристалічної ґратки і його довжина обернена міжплощинній відстані, тобто



$$|\vec{H}| = 1/d_{hkl} = 2 \sin \theta_{hkl} / \lambda.$$

У методі Евальда проводиться сфера діаметром $1/\lambda$, центр якої міститься у кристалі. Обернена ґратка задається в такому самому масштабі, а її початок міститься на відстані $1/\lambda$ від центра сфери на протилежному боці первинного пучка. На рис. 3.13 точки дифракційних максимумів перебувають у вузлах оберненої ґратки. Цілком зрозуміло, що збільшення дифракційних кутів приводить до збільшення лімітованої сфери (рис. 3.13)

і кількості дифракційних максимумів у ній. Якщо при обертанні кристала вузол оберненої ґратки перетинає сферу Евальда, то в цьому напрямку виникає дифракційний максимум.

З конструкції Евальда і закону Бреґа випливає, що для даної довжини хвилі справедливі рівняння:

$$\begin{aligned}\lambda &= 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \\ (d_{hkl})_{\min} &= \lambda / 2, \\ (R_{hkl})_{\max} &= 1 / (d_{hkl})_{\min} = 2 / \lambda.\end{aligned}$$

3.2.7. Квадратичні форми

Квадратична форма – це рівняння, що задає функціональну залежність міжплощинної відстані d_{hkl} від дев'яти параметрів – значення трьох осьових векторів, кутів між ними та індексів (hkl) даної системи площин, тобто

$$d_{hkl} = f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, h, k, l),$$

де α, β, γ – кути між осьовими векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Для розкриття цієї залежності скористаємося рівнянням (3.20), звідки запишемо

$$\begin{aligned}1/d_{hkl}^2 &= |\vec{H}_{hkl}|^2 = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = \\ &= h^2\vec{a}^* \cdot \vec{a}^* + k^2\vec{b}^* \cdot \vec{b}^* + l^2\vec{c}^* \cdot \vec{c}^* + 2hk\vec{a}^* \cdot \vec{b}^* + \\ &\quad + 2kl\vec{b}^* \cdot \vec{c}^* + 2lh\vec{c}^* \cdot \vec{a}^*.\end{aligned}$$

Скориставшись рівнянням (3.16) та виразом $\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} = V$, отримаємо

$$\begin{aligned}1/d_{hkl}^2 &= 1/V^2 \{h^2|\vec{b} \times \vec{c}|^2 + k^2|\vec{c} \times \vec{a}|^2 + l^2|\vec{a} \times \vec{b}|^2 + \\ &+ 2hk(\vec{b} \times \vec{c}) \cdot (\vec{c} \times \vec{a}) + 2kl(\vec{c} \times \vec{a}) \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) + 2lh(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{b} \times \vec{c})\}.\end{aligned}$$

Для розкриття подвійного векторного добутку використаємо співвідношення

$$\begin{aligned}(\vec{b} \times \vec{c}) \cdot (\vec{c} \times \vec{a}) &= \begin{vmatrix} \vec{b} \cdot \vec{c} & \vec{b} \cdot \vec{a} \\ \vec{c} \cdot \vec{c} & \vec{c} \cdot \vec{a} \end{vmatrix} = (\vec{b} \cdot \vec{c}) \cdot (\vec{c} \cdot \vec{a}) - (\vec{b} \cdot \vec{a}) \cdot c^2 = \\ &= bcc \cos \alpha \cdot ca \cos \beta - bac^2 \cos \gamma = abc^2 (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma); \end{aligned}$$

$$|\vec{b} \times \vec{c}|^2 = b^2 c^2 \sin^2 \alpha,$$

після чого отримуємо

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} = & \frac{a^2 b^2 c^2}{V^2} \left\{ \frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \right. \\ & + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \\ & \left. + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right\}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Далі розкриємо вираз $V^2 = (\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c})^2$, для цього скористаємося співвідношенням

$$V^2 = (\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c})^2 = \begin{vmatrix} \vec{a} \cdot \vec{a} & \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{a} \cdot \vec{c} \\ \vec{b} \cdot \vec{a} & \vec{b} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{c} \\ \vec{c} \cdot \vec{a} & \vec{c} \cdot \vec{b} & \vec{c} \cdot \vec{c} \end{vmatrix}.$$

Записуючи отриманий визначник 3-го порядку через визначники 2-го порядку та розкриваючи останні за відомими правилами, одержимо

$V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)$, підстановка якого в рівняння (3.22) дає такий результат:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} = & \frac{1}{(1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)} \times \\ & \times \left\{ \frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \right. \\ & \left. + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right\}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Отримане рівняння в аналітичній формі задає співвідношення між $1/d_{hkl}^2$ та дев'ятьма параметрами, котрі визначають належність кристала до певної кристалічної системи (сингонії), і в такому вигляді воно прийнятне для **триклинної сингонії** ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$).

Квадратичні форми для інших сингоній одержимо, використовуючи співвідношення між параметрами a, b, c , та α, β, γ .

Моноклинна, $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right). \quad (3.24)$$

Ромбічна, $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.25)$$

Тригональна (ромбоедрична), $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 + 2\cos^3 \alpha - 3\cos^2 \alpha)}. \quad (3.26)$$

Гексагональна, $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.27)$$

Тетрагональна, $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.28)$$

Кубічна, $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (3.29)$$

У рентгенографії, де початкова інформація задається масивом значень брегівських кутів для дифракційних піків, квадратична форма записується у вигляді залежності $\sin^2 \theta_{hkl}$ від наведених вище параметрів із використанням співвідношення

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{d_{hkl}^2}. \quad (3.30)$$

Тоді, наприклад, для кристалів середньої та вищої сингоній квадратична форма матиме такий вигляд.

Ромбічна:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2, \quad (3.31)$$

де $A = \lambda^2/4a^2$, $B = \lambda^2/4b^2$, $C = \lambda^2/4c^2$.

$$\text{Гексагональна:} \quad \sin^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + hk + k^2) + Cl^2, \quad (3.32)$$

де $A = \lambda^2/3a^2$, $C = \lambda^2/4c^2$.

$$\text{Тетрагональна:} \quad \sin^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2) + Cl^2, \quad (3.33)$$

де $A = \lambda^2/4a^2$, $C = \lambda^2/4c^2$.

$$\text{Кубічна:} \quad \sin^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2 + l^2), \quad (3.34)$$

де $A = \lambda^2/4a^2$.

Зв'язок між параметрами елементарних комірок оберненої та прямої ґраток задається співвідношеннями:

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{bc}{V} \sin \alpha, & \cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}; \\ b^* &= \frac{ca}{V} \sin \beta, & \cos \beta^* &= \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha}; \\ c^* &= \frac{ab}{V} \sin \gamma, & \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$V^* = \frac{1}{V} = \frac{1}{abc(1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)^{1/2}}.$$

Для розрахунку відстані між атомами R_{ij} , положення яких задається відповідними координатами (x_i, y_i, z_i) та (x_j, y_j, z_j) , використовують рівняння

$$\begin{aligned} R_{ij}^2 &= (x_j - x_i)^2 a^2 + (y_j - y_i)^2 b^2 + (z_j - z_i)^2 c^2 + \\ &+ 2(x_j - x_i)(y_j - y_i)ab \cos \gamma + 2(x_j - x_i)(z_j - z_i)ac \cos \beta + \\ &+ 2(y_j - y_i)(z_j - z_i)bc \cos \alpha, \end{aligned} \quad (3.36)$$

котре може бути специфіковано до кристалів інших сингоній, якщо використати, згідно з означенням, співвідношення між

осьовими векторами та кутами між ними. Наприклад, для кубічної сингонії рівняння (3.36) набуває вигляду

$$R_{ij}^2 = a^2 \left[(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2 \right]. \quad (3.37)$$

Приклад. У ГЦК-гратці Cu ($a=3,6150$ Å) положення чотирьох атомів елементарної комірки задається координатами: $0\ 0\ 0$; $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$. Найближча відстань між атомами, що містяться у вершині $(0\ 0\ 0)$ та в центрі сусідньої грані $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ куба, визначає радіус першої координаційної сфери і дорівнює $R = 3,6150\sqrt{2} / 2 = 2,5562$ Å.

3.2.8. Загальна теорія розсіювання

На початку розгляду теорії розсіювання рентгенівських променів ми вже коротко торкнулись основних питань, пов'язаних із когерентним та некогерентним розсіюванням, а тепер перейдемо до детальнішого вивчення матеріалу.

Як видно з раніше викладених загальних відомостей про розсіювання рентгенівських променів, експериментальна інформація про структуру об'єкта задається у вигляді дифракційної картини – кутового розподілу інтенсивностей інтерференційних максимумів, отриманих при розсіянні випромінювання з малою довжиною хвилі. З аналізу дифракційної картини можна отримати всю необхідну інформацію про структуру досліджуваного об'єкта, незалежно від його агрегатного стану. Теорія розсіювання задає потрібні співвідношення між інтенсивністю максимумів та координатами атомів, які є загальними і не залежать від типу використаного випромінювання – рентгенівських променів, електронів або нейтронів. Зазвичай, розсіювання, у певних наближеннях, розглядається в кінематичній та динамічній теоріях, перша з яких є простішою і передбачає:

- 1) одноразове розсіювання;
- 2) ігнорування взаємодії первинних і розсіяних хвиль та ослаблення останніх у результаті розсіювання;
- 3) ігнорування поглинання у кристалі первинних та розсіяних хвиль.

Указані наближення виправдані для кристалів малих ($< 0,5$ мкм) розмірів зі слабо розсіювальними атомами. При цьому сумарна інтенсивність променів, розсіяних об'ємом V , розглядається як результат суперпозиції хвиль, розсіяних окремими центрами розсіяння. Динамічна теорія є більш загальною та враховує, наприклад взаємодію між первинними та розсіяними хвилями (ефект екстинкції), що веде до зменшення інтенсивності інтерференційних максимумів.

Нехай N частинок із розсіювальною здатністю f довільним чином заповнюють об'єм V . Розглянемо амплітуду променів, розсіяних усіма N частинками. Виберемо в об'ємі V довільну пару частинок A і B , які містяться на відстані $\vec{r}_j$ й опромінюються пучком паралельних рентгенівських променів, напрямом яких задається одиничним вектором $\vec{s}_0$. Значення амплітуди розсіяних променів фіксується на відстані R , причому $R \gg |\vec{r}_j|$.

Напрямок розсіяних променів задається одиничним вектором $\vec{s}$ (рис. 3.14). Унаслідок розсіяння частинками A і B виникає різниця фаз між розсіяними променями $\Delta\phi = 2\pi/\lambda \cdot \Delta$, де Δ – різниця ходу променів. Для розрахунку останньої опустимо перпендикуляри з точок A та B , відповідно, на напрямки $\vec{s}_0$ та $\vec{s}$. Тоді $\Delta = AL - BK = \vec{r}_j \cdot \vec{s} - \vec{r}_j \cdot \vec{s}_0 = \vec{r}_j \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)$, оскільки, як видно з рис. 3.14, відрізки AL та BK є проекціями вектора $\vec{r}_j$ на напрямки $\vec{s}$ та $\vec{s}_0$, відповідно, котрі задано скалярним добутком цих векторів. Тоді $\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{r}_j \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = 2\pi i(\vec{r}_j \cdot \vec{S})$, де $\vec{S} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}$ – дифракційний вектор. Вираз для амплітуди променів, розсіяних парою частинок A і B , запишеться так:

$$Y_{AB}(\vec{S}) = f_A + f_B \exp\{-2\pi i(\vec{r}_j \cdot \vec{S})\}. \quad (3.38)$$

Для всього об'єму отриманий вираз необхідно підсумувати:

$$Y(\vec{S}) = \sum_j f_j \exp\{-2\pi i(\vec{r}_j \cdot \vec{S})\}. \quad (3.39)$$

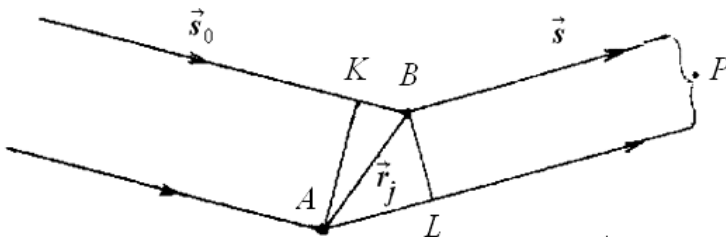


Рис. 3.14. Ілюстрація до розрахунку амплітуди розсіюння двома частинками

З отриманого рівняння видно, що $Y(\vec{S})$ визначається амплітудами променів, розсіяних на окремих частинках ($\vec{r}_j = 0, Y_0(\vec{S}) = \sum_j f_j$) та на відстанях між частинками

$$(\vec{r}_j \neq 0, Y_j(\vec{S}) = \sum_j f_j \exp\{-2\pi i(\vec{r}_j \cdot \vec{S})\}).$$

Якщо $\rho(\vec{r})$ – густина частинок в об'ємі V , то рівняння (3.39) можна записати в інтегральному вигляді

$$Y(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp\{-2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{S})\} dV(\vec{r}). \quad (3.40)$$

Враховуючи, що за межами об'єму V густина $\rho(\vec{r}) = 0$, отримуємо вираз

$$Y(\vec{S}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\vec{r}) \exp\{-2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{S})\} dV(\vec{r}), \quad (3.41)$$

який являє собою інтеграл Фур'є, а функції $Y(\vec{S})$ та $\rho(\vec{r})$ є фур'є-трансформантами. Використовуючи властивість оборотності інтеграла Фур'є, знаходимо

$$\rho(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} Y(\vec{S}) \exp\{2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{S})\} dV(\vec{S}). \quad (3.42)$$

У дифракційному експерименті отримують значення інтенсивності розсіяного випромінювання, тобто $I(\vec{S}) = Y(\vec{S}) \cdot Y^*(\vec{S}) = |Y(\vec{S})|^2$,

що дає можливість знайти квадрат модуля розподілу густини розсіювальних частинок (див. рівняння (3.42)):

$$|\rho(\vec{r})|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\vec{S}) \exp\{2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{S})\} dV(\vec{S}). \quad (3.43)$$

Таким чином, рівняння (3.43) установлює співвідношення між розподілом інтенсивності розсіяного випромінювання в оберненому просторі та структурою об'єкта в реальному (фізичному) просторі.

Методами розсіяння рентгенівських променів (нейтронів, електронів) можна досліджувати речовини з різною внутрішньою структурою – полікристали та монокристали, сплави металів, поверхневі шари напівпровідників, аморфні та склоподібні матеріали, рідини, полімери, біологічні макромолекули. Водночас вигляд дифракційної картини та можливості отримання з неї структурної інформації значною мірою залежать від рівня впорядкованості структури досліджуваного об'єкта. Реалізація основної задачі структурного аналізу – відновлення просторового розташування атомів із дифракційної картини, можлива лише тоді, коли кількість членів у сумі (3.39) достатньо мала. Справді, у реальних зразках кількість розсіювальних атомів може сягати порядку 10^{20} і відновлення координат атомів можливе лише у випадку їх високпорядкованого розташування. Наприклад, для опису будови ідеального монокристала достатньо знати розташування атомів у елементарній комірці, а положення всіх інших атомів відтворюється періодичним повторенням цього розташування у просторі, що значно спрощує вирішення структурної задачі. При дослідженні речовин, в яких відсутній дальній порядок у розташуванні атомів (рідини, аморфні та склоподібні матеріали), у рівнянні (3.39) для амплітуди розсіяння необхідно враховувати всі атоми зразка, що суттєво обмежує можливості дифракційного дослідження таких систем. У цьому випадку розв'язується задача про відновлення деяких загальних характеристик розташування атомів із використанням функції радіального розподілу атомів, за допомогою якої знаходять структурні параметри найближчого оточення атомів, протяжність області впорядкування, розміри кластерів та пор в аморфних матеріалах та інші.

3.2.8.1. Розсіяння рентгенівських променів вільним електроном

При взаємодії рентгенівських променів із матеріалами відбувається два процеси: 1 – поглинання, у результаті якого енергія фотонів перетворюється на інші види енергії; 2 – розсіяння, тобто зміна напрямку поширення первинних променів. Зупинимось на розгляді другого процесу, оскільки саме процеси когерентного розсіяння, котрі відбуваються без зміни частоти (довжини хвилі), лежать в основі теорії дифракції рентгенівських променів. Когерентне розсіяння рентгенівських променів на електронах атомів задовільно описується в рамках класичної електродинамічної теорії, котра трактує цей процес таким чином. Під впливом електричного поля електромагнітної хвилі (нагадаємо, що рентгенівські промені – це електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі в діапазоні $10^{-1} \div 10^3$ Å) електрон починає коливатися, випромінюючи в усіх напрямках вторинні (розсіяні) промені. Частота коливань розсіяних променів дорівнює частоті коливань первинних променів. Таким чином, електрон, що здійснює коливання, стає джерелом розсіяних хвиль. Строго розглянутий процес описується, звичайно ж квантовою теорією, згідно з якою розсіяння на електроні відбувається як когерентно, так і некогерентно. Однак виявляється, по-перше, сумарна інтенсивність розсіяних хвиль в обох теоріях однакова; по-друге, кількісною одиницею розсіяння є інтенсивність розсіяння одним електроном, що задається класичною теорією; по-третє, поляризація когерентно і некогерентно розсіяних хвиль правильно описується класичною теорією.

Рівняння руху вільного електрона масою m , що здійснює коливання під впливом електричного поля електромагнітної хвилі, рухаючись із прискоренням a , записується у вигляді

$$ma = F_0 = eE_0, \quad (3.44)$$

де E_0 – напруженість електричного поля електромагнітної хвилі, поширення якої задається рівнянням $E_0 = \varepsilon_0 \sin \omega t$ (ω – частота, ε_0 – амплітуда напруженості електричного вектора). Для означення покладемо (рис. 3.15), що первинна неполяризована електромагнітна хвиля поширюється вздовж осі OX , а елек-

трон міститься в точці O . Вектор $\vec{E}_0$ перпендикулярний до осі OX і довільно орієнтований у площині YOZ . Нас цікавить інтенсивність електромагнітної хвилі, розсіяної електроном у точці P , що розміщена у площині XOY на відстані R від електрона. При цьому вектор $\vec{OR}$ утворює кут 2θ (кут розсіяння) із віссю OX .

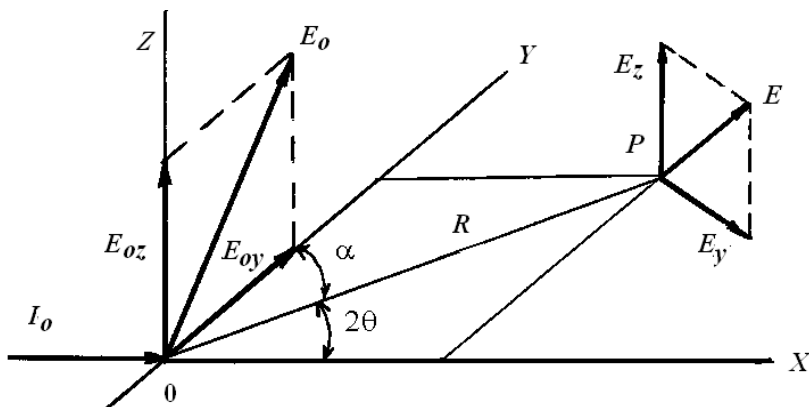


Рис. 3.15. Розсіяння неполяризованого випромінювання одиничним електроном, що перебуває в точці O

Тоді напруженість електричного поля в точці P визначається рівнянням

$$E = \frac{e \cdot a_{\tau}}{c^2 \cdot R}, \quad (3.45)$$

де a_{τ} – тангенціальна (поперечна) компонента прискорення a , c – швидкість світла, e – заряд електрона. Сказане ілюструється рис. 3.16, згідно з яким напруженість електричного поля електромагнітної хвилі, розсіяної електроном, не залежить від величини його зміщення в напрямку до точки реєстрації P_3 , а визначається лише поперечним зміщенням електрона. Тому розсіяння в напрямку точки P_3 не відбувається, а в напрямку точки P_1 напруженість поля розсіяної хвилі максимальна і дорівнює $\frac{e \cdot a}{c^2 \cdot R}$.

Для знаходження напруженості поля хвилі, розсіяної в напрямку

точки P_2 , розкладемо вектор прискорення $\vec{a}$ на тангенціальну ($\vec{a}_\tau$) та поздовжню ($\vec{a}_l$) компоненти. Перша з цих компонент задає величину поперечного зміщення електрона в напрямку точки P_2 , напруженість поля в якій визначається рівнянням (3.45). При цьому $a_\tau = a \sin \alpha$ (рис. 3.16).

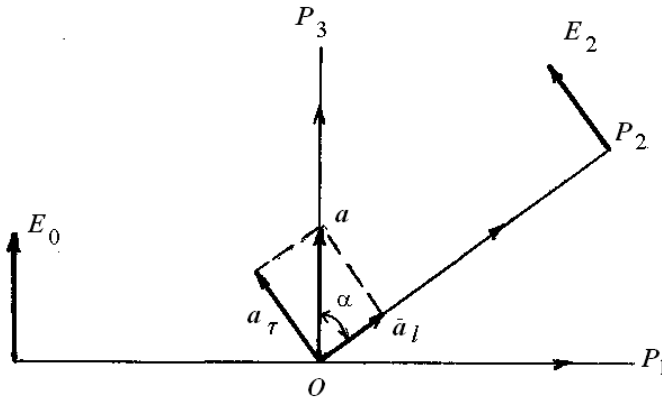


Рис. 3.16. Залежність амплітуди розсіяної електроном електромагнітної хвилі від напрямку реєстрації

Для розрахунку напруженості поля E (рис. 3.15) електромагнітної хвилі, розсіяної електроном, розкладемо вектор $\vec{E}_0$ на компоненти $\vec{E}_{OY}$ та $\vec{E}_{OZ}$. Тоді напруженість електричного поля первинної хвилі в точці O вздовж осі OY дорівнює $\varepsilon_{OY} = E_{OY} \sin \omega t$, уздовж осі OZ – $\varepsilon_{OZ} = E_{OZ} \sin \omega t$. Згідно з рівнянням (3.44) маємо компоненту прискорення електрона вздовж осі OY

$$a_\tau = \frac{e \cdot \varepsilon_{OY}}{m} = \frac{e \cdot E_{OY}}{m} \sin \omega t. \quad (3.46)$$

Знаходимо компоненту напруженості поля розсіяної електромагнітної хвилі ε_Y в точці P

$$\varepsilon_Y = \frac{e \cdot a_Y^\tau}{c^2 \cdot R}. \quad (3.47)$$

З рис. 3.16, враховуючи рис. 3.15, отримуємо $a_Y^\tau = a_\tau \sin \alpha = a_\tau \sin(90^\circ - 2\theta) = a_\tau \cos 2\theta$, звідси рівняння (3.47) набуває вигляду

$$\varepsilon_Y = \frac{e \cdot a_\tau}{c^2 \cdot R} \cos 2\theta = \frac{e^2 E_{OY}}{mc^2 R} \sin \omega t \cdot \cos 2\theta. \quad (3.48)$$

Оскільки $\varepsilon_Y = E_Y \sin \omega t$, де E_Y – компонента вектора $\vec{E}$ (див. рис. 3.15), то

$$E_Y = \frac{e^2 \cdot E_{OY}}{mc^2 R} \cos 2\theta. \quad (3.49)$$

З аналогічних міркувань для компоненти E_Z отримуємо

$$E_Z = \frac{e^2 \cdot E_{OZ}}{mc^2 R} \cos 2\theta. \quad (3.50)$$

Сумарна амплітуда (значення вектора $\vec{E}$) розсіяння електромагнітної хвилі в точці P

$$E^2 = E_Y^2 + E_Z^2 = \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} (E_{OZ}^2 + E_{OY}^2 \cos^2 2\theta). \quad (3.51)$$

Вектор $\vec{E}_0$, як указувалося, може мати довільну орієнтацію у площині YOZ , а його середньоквадратичне значення визначається співвідношенням $\langle E_0^2 \rangle = \langle E_{OY}^2 \rangle + \langle E_{OZ}^2 \rangle$. Звідси для середніх значень квадратів компонент маємо $\langle E_{OY}^2 \rangle = \langle E_{OZ}^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle E_0^2 \rangle$, що зводить рівняння (3.51) до вигляду

$$\langle E^2 \rangle = \langle E_0^2 \rangle \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right). \quad (3.52)$$

Оскільки інтенсивність розсіяної хвилі (I) пропорційна квадрату амплітуди, то, у силу співвідношення $I = \frac{c}{8\pi} \langle E^2 \rangle$, отримуємо рівняння Томпсона

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right). \quad (3.53)$$

Інтенсивність розсіяних рентгенівських променів обернено пропорційна квадрату відстані до точки реєстрації, що необхідно

враховувати при проведенні експерименту. Отримане рівняння задає інтенсивність, розсіяну одним електроном, значення якої беруть за одиницю розсіяння – електронну одиницю. Множник

$$\frac{e^4}{m^2 c^4} = 7,94 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2, \text{ а } r_0 = \frac{e^2}{mc^2} = 2,81 \cdot 10^{-13} \text{ см} \text{ називається}$$

"класичним" радіусом електрона. Обернена залежність інтенсивності від квадрата маси розсіювальної частинки дає можливість знехтувати розсіянням рентгенівських променів на ядрі атома. Дійсно, якщо покласти, що заряд ядра ze , а маса m_y , то з (3.53)

$$\text{отримуємо } \frac{I_y}{I_{\text{ел}}} = \frac{z^4 m_{\text{ел}}^2}{m_y^2}, \text{ де } I_y - \text{інтенсивність, розсіяна ядром.}$$

Для оцінювання покладемо $m_y = 2z \cdot m_{\text{пр}} = 3600 m_{\text{ел}} \cdot z$ ($m_{\text{пр}}$ – маса

$$\text{протона}), \text{ що дає } \frac{I_y}{I_{\text{ел}}} \approx \frac{z^2}{3600^2}. \text{ Отже, незважаючи на великий за-}$$

ряд, атомне ядро через велику масу розсіює рентгенівські промені набагато слабше ніж електрон. Множник $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ називається поляризаційним множителем і залежить від кута розсіяння 2θ . Очевидно, що при $2\theta = 0^\circ$ або π поляризація розсіяних променів відсутня і буде максимальною при $2\theta = 90^\circ$.

Квантова теорія враховує, що в процесі розсіяння рентгенівських променів можлива зміна довжини хвилі розсіяних променів за рахунок ефекту Комптона. При цьому взаємодія рентгенівського кванта з електроном розглядається за законами удару пружних шарів. У результаті частина енергії рентгенівського кванта ($h\nu_0$) передається електрону у вигляді збільшення його кінетичної енергії ($mv^2/2$), що приводить до зменшення енергії розсіяного рентгенівського кванта ($h\nu$). Не вдаючись у деталі теорії Комптона, запишемо, що відповідно до закону збереження енергії $h\nu_0 = h\nu + 1/2 mv^2$, звідки отримуємо $h\nu < h\nu_0$, $\nu < \nu_0$ і відповідно $\lambda > \lambda_0$. Отже, комптонівське розсіяння приводить до збільшення довжини хвилі розсіяних променів, тобто за своєю природою воно є некогерентним. При цьому залежність $\Delta\lambda$ ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$) від кута розсіяння 2θ задається рівнянням

$$\Delta\lambda = \lambda_C (1 - \cos 2\theta), \quad (3.54)$$

де $\lambda_C = h / mc$ – комптонівська довжина хвилі електрона, яка, після підстановки значень h , m та c (швидкість світла), дорівнює $0,0243 \text{ \AA}$. Експериментальні дані повністю узгоджуються з рівнянням (3.54). Зі збільшенням кута розсіювання зростає довжина хвилі пружного розсіювання та її інтенсивність. Частка комптонівського розсіювання зростає зі збільшенням енергії (зменшення довжини хвилі) рентгенівських променів, що особливо виявляється при $\lambda < 0,2 \text{ \AA}$. Усі особливості ефекту Комптона пояснюються пружним розсіюванням рентгенівських променів на практично вільних електронах. Вільними можна вважати найбільш слабо зв'язані з атомами електрони, енергія зв'язку яких значно менша тієї енергії, яку фотон може передати електрону при зіткненні. Розсіювання рентгенівських променів речовинами з малим атомним номером (Li, Be, B) відбувається переважно за пружним механізмом. При розсіюванні фотонів на електронах із великим значенням енергії зв'язку, обмін енергії та імпульсу відбувається з атомом як одним цілим. Оскільки маса атома набагато більша маси електрона, то λ практично збігається з λ_0 . При збільшенні атомного номера збільшується відносна кількість електронів із сильним зв'язком, що обумовлює суттєве зменшення частки комптонівського розсіювання. Процеси пружного та непружного розсіювання рентгенівських променів на атомах є важливими для практичного застосування. Непружне когерентне розсіювання рентгенівських променів на кристалах приводить до формування дифракційної картини, пружне некогерентне розсіювання дає внесок у дифузну складову розсіяного рентгенівського випромінювання.

3.2.8.2. Когерентне розсіювання рентгенівських променів атомом. Атомний фактор розсіювання

Якби всі електрони атома були сконцентровані в точці, то інтенсивність розсіювання, була б пропорційна кількості електронів в атомі. Насправді електрони в атомах розподілені у просторі навколо ядра, причому розміри цього простору одного порядку з довжиною хвилі рентгенівського випромінювання. У такому випадку фази розсіювання кожним електроном відрізняються від

фаз розсіяння іншими електронами, тому загальна інтенсивність розсіяння зменшується інтерференцією хвиль, розсіяних різними електронами. При цьому взаємодія хвиль, розсіяних різними точками атома, залежить від відстані між ними і кута розсіяння, що наглядно продемонстровано на рис. 3.17.

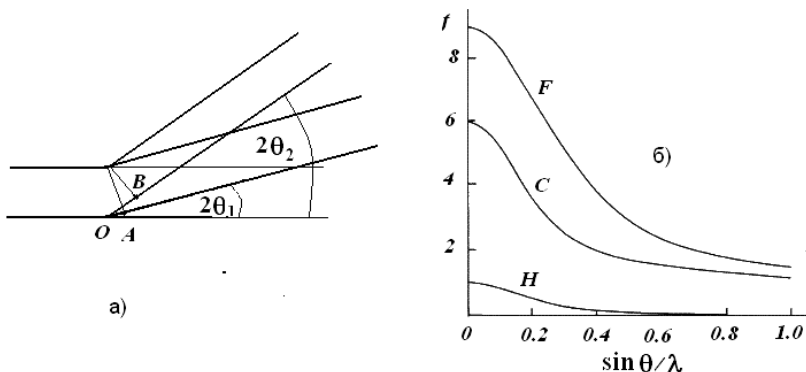


Рис. 3.17. Зростання різниці ходу дифрагованих променів із ростом кута 2θ (а) та кутова залежність атомних факторів розсіяння (б)

Видно, що при зростанні кута від $2\theta_1$ до $2\theta_2$ збільшується довжина відрізка OB порівняно з OA (ці відрізки визначають різницю ходу променів). При збільшенні міжплощинної відстані також зростатиме різниця ходу дифрагованих променів. Окрім того, збільшення кута розсіяння приводить до збільшення різниці фаз і зменшення сумарної амплітуди розсіяних променів.

Розглядатимемо атом як дискретну сукупність електронів, кожен з яких розсіює рентгенівські промені незалежно. Розсіяні промені інтерферують між собою залежно від величини зсуву фаз (рис. 3.17, а), який виникає між ними. Сумарна амплітуда променів, розсіяних атомом ($Y_a(S)$), залежить від кута розсіяння (рис. 3.18), а її аналітичний вираз задається рівнянням типу

$$Y_a(S) = \sum_j E_{\text{ел}} \exp(-2\pi i(\vec{r}_j \cdot \vec{S})), \quad (3.55)$$

де $E_{\text{ел}}$ – амплітуда променів, розсіяних одним електроном, $\vec{r}_j$ – відстань між електронами.

З рівняння (3.55) отримуємо вираз для атомного фактора розсіювання $f(S)$:

$$f(S) = \frac{Y_a(\vec{S})}{E_{\text{ел}}} = \sum_j \exp(-2\pi i(\vec{r}_j \cdot \vec{S})), \quad (3.56)$$

який показує, у скільки разів амплітуда променів, розсіяних атомом, більша амплітуди променів, розсіяних одним електроном. Отримане рівняння задає експоненціальну залежність атомного фактора від вектора розсіювання ($\vec{S}$) та показує, що при $|\vec{S}| = 0$, $f(0) = Z$, де Z – кількість електронів в атомі. Окрім цього, із (3.56) випливає, що основний внесок у розсіювання рентгенівських променів атомом дають електрони внутрішніх оболонок.

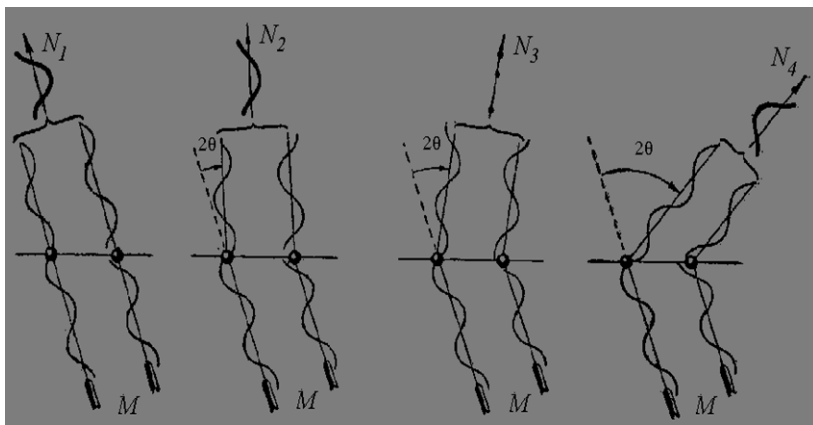


Рис. 3.18. Інтерференція рентгенівських променів, розсіяних парою електронів, залежно від кута розсіювання 2θ

Справді, при заданому S функція $f(S)$ зменшується з ростом r_j за експоненціальним законом. Із цього випливає, що амплітуда променів, розсіяних молекулою, визначається амплітудою променів, розсіяних атомами, що входять до її складу. Для того, щоб пов'язати $f(S)$ із характером розподілу електронів в атомі, уведемо функцію розподілу електронної густини $\rho(r)$. Тоді рівняння (3.56) набуває вигляду

$$f(S) = \int_V \rho(r) \exp(-2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{S})) dV, \quad (3.57)$$

де інтегрування ведеться по об'єму атома V . Для спрощення отриманого виразу, перейдемо до сферичних координат, в яких положення точки задається радіусом-вектором $\vec{r}$ та двома кутами α і φ , причому перший змінюється в межах $0 \div \pi$, другий $0 \div 2\pi$.

Елемент об'єму у сферичних координатах задано співвідношенням

$$dV = r^2 dr \cdot \sin\alpha d\alpha d\varphi,$$

він дорівнює об'єму сферичного шару. Вектор $\vec{S}$ суміщається з віссю OZ , у результаті чого кут між векторами $\vec{S}$ та $\vec{r}$ дорівнюватиме α (рис. 3.19).

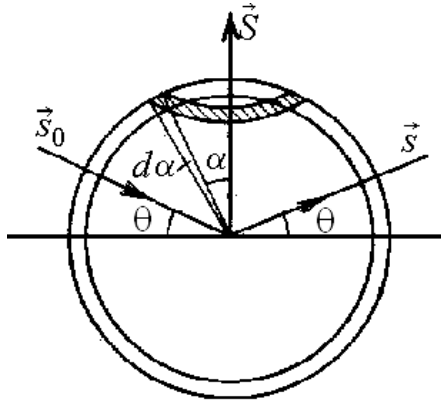


Рис. 3.19. Ілюстрація до розрахунку атомної амплітуди

Тоді рівняння (3.57) перепишеться у вигляді

$$\begin{aligned} f(S) &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho(r) \exp\{-2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{S})\} r^2 dr \cdot \sin\alpha d\alpha d\varphi = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\pi U(r) \exp\{-2\pi i r S \cos\alpha\} \sin\alpha d\alpha d\varphi dr. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Тут $U(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ – крива радіального розподілу густини електронів. Покладемо $rS \cos \alpha = X$. Тоді $\sin \alpha d\alpha = -dX/rS$.

Проведемо інтегрування по X :

$$f(S) = \frac{1}{2} \int_0^\infty U(r) dr \int_{-Sr}^{+Sr} \exp\{-2\pi i X\} \frac{dX}{rS} = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin(2\pi rS)}{2\pi rS} dr. \quad (3.59)$$

З рівняння (3.59) видно, що при $S = 0$ $f(0) = \int_0^\infty U(r) dr = Z$,

оскільки функція $\frac{\sin(2\pi rS)}{2\pi rS} = 1$. При збільшенні S (або r) функ-

ція $f(S)$ зменшується. Для прикладу (рис. 3.20, а), наведено криві радіального розподілу густини електронів різних енергетичних рівнів для іона K^+ , що дає можливість зрозуміти пріоритетну роль внутрішніх електронів в атомному факторі та його монотонний спад при збільшенні кута розсіяння (або S). З рівняння (3.59) видно, що атомний фактор не залежить від довжини хвилі випромінювання, а тільки від кута розсіяння і типу атома.

Окрім того, чим більше розмиті електронні хмари, тим швидшим буде зменшення атомного фактора залежно від кута розсіяння. Наприклад, іони Ca^{2+} і Cl^- мають по 18 електронів і для кожного з них $f(0) = 18$. Однак при великих кутах розсіяння можна очікувати, що $f(Cl^-)$ матиме менші значення, ніж для Ca^{2+} , тому що іон Cl^- має розмитішу (дифузну) електронну хмару. Для розрахунку $f(S)$ необхідно знати функцію $U(r)$ або радіальну залежність електронної густини в атомі, яку обчислюють методами квантової механіки. Зазвичай атоми апроксимують сферичними дискретними функціями розсіяння, але таке припущення може бути поганим наближенням для важких атомів із великою кількістю d - та f -валентних електронів. Отримані значення атомного фактора для всіх елементів наведено в літературі з рентгеноструктурного аналізу залежно від $(\sin \theta / \lambda)$. Загальний вигляд залежності $f(\sin \theta / \lambda)$ зображено на рис. 3.17, б, звідки видно, що при фіксованому куті розсіяння 2θ з ростом довжини хвилі λ аргумент

$(\sin \theta / \lambda)$ зменшується, атомний фактор зростає. Залежність виконується для всіх кутів розсіяння, а це означає, що атомний фактор є зростаючою функцією λ при непружному розсіянні рентгенівських променів. Для практичного використання атомний фактор апроксимується рівнянням

$$f(\sin \theta / \lambda) = \sum_{k=1}^4 a_k \exp \left[-b_k (\sin \theta / \lambda)^2 \right] + c. \quad (3.60)$$

Числові значення коефіцієнтів a_k, b_k ($k=1, \dots, 4$), c для атомів різних елементів наведено в літературі.

Використане при отриманні рівняння (3.59) наближення розсіяння вільними електронами передбачає, що довжина хвилі рентгенівських променів має бути меншою довжини хвилі країв поглинання атома. У цьому випадку енергія рентгенівського кванта повністю переходить в енергію розсіяного випромінювання. Якщо це наближення не задовольняється, то виникають резонансні ефекти, що приводить до появи аномального розсіяння та так званих дисперсійних поправок до атомного фактора:

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'', \quad (3.61)$$

де f_0 – табличне значення, розраховане за рівнянням (3.59); $\Delta f'$ та $\Delta f''$ – дисперсійні поправки, дійсна та уявна, відповідно, величина та знак яких залежать від співвідношення довжини хвилі рентгенівського випромінювання (рис. 3.20, б) та значення λ_K (тут К – край поглинання). Ці поправки є функціями порядкового номера атома Z та довжини хвилі рентгенівського випромінювання λ . Вони можуть приводити до значної зміни величини f , що видно з такого прикладу: для міді при $\sin \theta / \lambda = 0,5$ значення $f_0 = 13,667$; при використанні CuK_α -випромінювання $\Delta f' = -2,019$, $\Delta f'' = 0,589$; при роботі з MoK_α -випромінюванням $\Delta f' = 0,263$, $\Delta f'' = 1,266$. У першому випадку $f = 11,663$, у другому – 13,987 (див. рівняння (3.62)) замість 13,667. Значна відмінність атомних факторів для різних випромінювань полягає в тому, що значення $\lambda_{\text{CuK}_\alpha} = 1,54183 \text{ \AA}$ міститься поблизу К-краю поглинання міді, для якої $\lambda_K = 1,38 \text{ \AA}$, тобто в області аномального розсіяння, у той час як довжина хвилі MoK_α -випромінювання ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) майже вдвічі менша. Таким чином, розсіяння

МоК $_{\alpha}$ -випромінюванням на атомі Cu задовільно описується в наближенні вільних електронів. Поправки $\Delta f'$ та $\Delta f''$ задають залежність атомного фактора від довжини хвилі падаючого рентгенівського випромінювання.

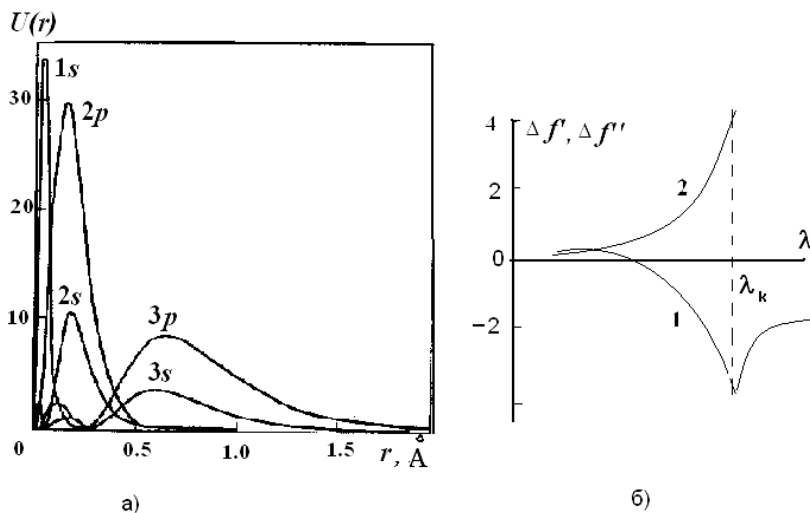


Рис. 3.20. Радіальна густина заряду для іона K^+ (а) та залежність поправок $\Delta f'$ (1) та $\Delta f''$ (2) від довжини хвилі (б)

Позначимо через ν_0 – частоту власних коливань електрона в атомі, а ν – частоту коливань рентгенівських променів, котрі розсіюються на атомі. Показано, що при $\nu \gg \nu_0$ поправка $\Delta f' \ll f_0$ і для короткохвильового рентгенівського випромінювання при розрахунку атомного фактора справедливе наближення вільних електронів. Якщо $\nu \ll \nu_0$, то рентгенівські промені викликають незначне збурення електрона і його когерентне розсіяння відносно невелике. В області $\nu \approx \nu_0$ виникають резонансні ефекти, котрі приводять до суттєвої зміни як амплітуди, так і початкової фази розсіяної хвилі. Оскільки частота ν_0 визначає енергію зв'язку даного електрона в атомі, то при переході з

області $\lambda < \lambda_K$ до області $\lambda > \lambda_K$ поправка $\Delta f'$ змінює знак. Наприклад, для Ni ($\lambda_K=1,489 \text{ \AA}$) поправка $\Delta f'$ дорівнює $-1,343$, $-2,956$ та $0,299$ при використанні випромінювання FeK_α ($\lambda=1,93597 \text{ \AA}$), CuK_α ($\lambda=1,54183 \text{ \AA}$), MoK_α ($\lambda=0,71069 \text{ \AA}$), відповідно. Окрім цього, на CuK_α -випромінюванні значення $\Delta f'$ для нікелю за абсолютною величиною більше ніж для міді ($-2,956$ та $-2,019$, відповідно), оскільки $\lambda_K(\text{Ni})$ міститься помітно ближче до $\lambda_{\text{CuK}_\alpha}$ ніж $\lambda_K(\text{Cu}) = 1,38 \text{ \AA}$, а отже, резонансні ефекти тут проявляються сильніше, що можна використати для ідентифікації атомів Ni та Cu у кристалі.

Друга дисперсійна поправка $\Delta f''$ є уявною величиною і описує поглинання енергії електромагнітної хвилі при розсіянні на атомі, досягаючи максимуму при $\nu = \nu_0$, що відповідає області k -краю поглинання (рис. 3.20, б). Таким чином, $\Delta f'$ – поправка, що виникає за рахунок ефекту взаємодії електрона з ядром, $\Delta f''$ виникає за рахунок радіаційних втрат.

Наявність дисперсійних поправок веде до того, що квадрат атомного фактора (рівняння (3.61)), який визначає інтенсивність променів, розсіяних атомом, задається рівнянням

$$f^2 = (f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2. \quad (3.62)$$

Для багатьох елементів (які мають Z близько 30) дисперсійні поправки суттєві в основному для К-електронів, оскільки енергія їх збудження відповідає довжинам хвиль рентгенівських променів ($0,7\text{--}1,9 \text{ \AA}$), котрі широко використовуються в рентгенодифракційному експерименті. Електрони, що розташовані в атомі на різних енергетичних рівнях, характеризуються різними значеннями енергії зв'язку та частот власних коливань $\nu_K, \nu_L, \nu_M, \dots$ і т. д. Якщо частота рентгенівських променів близька до ν_K , то це означає, що вона набагато більша ніж ν_L, ν_M , і в цьому випадку всі електрони, окрім електронів К-рівня, розсіюють рентгенівські промені як вільні частинки, і резонансні ефекти, що виникають на К-рівні, є лише доповненням до загального ефекту розсіяння атомом.

3.2.8.3. Молекулярне розсіяння

Необхідність розгляду молекулярного розсіяння зумовлена тим, що встановлення геометричної будови молекул здійснюється за допомогою розсіяння пучка швидких електронів на струмені пари досліджуваної речовини (метод газової електронографії). Щоб отримати вираз для інтенсивності розсіяння електронів молекулою, помножимо рівняння (3.39) на комплексно-спряжену величину

$$I(S) = Y(\vec{S}) \cdot Y^*(\vec{S}) = \sum_j \sum_n f_j f_n \exp\{2\pi i(\vec{S} \cdot \vec{r}_{nj})\}, \quad (3.63)$$

де $\vec{r}_{nj}$ – вектор, що задає відстань між атомами в молекулі. Отримане рівняння визначає інтенсивність розсіяння молекулою, яка певним чином орієнтована у просторі. Для того, щоб знайти інтенсивність розсіяння молекулами довільної орієнтації, уведемо сферичні координати та зінтегруємо рівняння (3.63) по об'єму одиничної сфери. Для цього, як і при отриманні рівняння (3.59), сумістимо вектор $\vec{S}$ із віссю OZ , а положення векторів $\vec{r}_{nj}$ відносно вектора $\vec{S}$ задамо кутами α та φ . Для усередненої інтенсивності маємо

$$\begin{aligned} \overline{I(S)} &= \sum_j \sum_n f_j f_n^* \cdot 1/4\pi \int_0^{2\pi} d\varphi_{nj} \int_0^\pi e^{2\pi i(\vec{S} \cdot \vec{r}_{nj})} \sin\alpha_{nj} d\alpha_{nj} = \\ &= \sum_j \sum_n f_j f_n^* \cdot 1/2 \int_0^\pi e^{2\pi i(\vec{S} \cdot \vec{r}_{nj})} \sin\alpha_{nj} d\alpha_{nj}. \end{aligned} \quad (3.64)$$

Як і при отриманні рівняння (3.59) покладемо $\vec{S} \cdot \vec{r}_{nj} = S \cdot r_{nj} \cdot \cos\alpha_{nj}$. Після введення нової змінної $X = \cos\alpha_{nj}$, у результаті чого $\sin\alpha_{nj} d\alpha_{nj} = -dX$, а межі інтегрування становитимуть від $+1$ до -1 , інтеграл набуде вигляду

$$\begin{aligned} - \int_{+1}^{-1} e^{2\pi i S r_{nj} X} dX &= \int_{-1}^{+1} e^{2\pi i S r_{nj} X} dX = \\ &= \frac{1}{2\pi i S r_{nj}} \left(e^{2\pi i S r_{nj}} - e^{-2\pi i S r_{nj}} \right) = \frac{2\sin(2\pi S r_{nj})}{2\pi S r_{nj}}. \end{aligned}$$

З урахуванням отриманого результату (3.64) набуде остаточного вигляду

$$\overline{I(S)} = \sum_j \sum_n f_j f_n^* \frac{\sin(2\pi S r_{nj})}{2\pi S r_{nj}}. \quad (3.65)$$

Рівняння (3.65) показує, що інтенсивність розсіювання залежить від кута розсіювання (через S) та міжатомних відстаней r_{nj} , тобто від структури досліджуваної молекули. Виділимо в рівнянні (3.65) внесок від розсіювання на однакових парах атомів ($n = j$):

$$\overline{I(S)} = \sum_{m=1}^N f_m^2(S) + \sum_{j \neq n} \sum_n f_j f_n^* \frac{\sin(2\pi S r_{nj})}{2\pi S r_{nj}}, \quad (3.66)$$

де другий доданок називається **молекулярним розсіюванням**, оскільки залежить від геометричних параметрів молекули. Таким чином, інтенсивність розсіювання молекулою визначається розсіюванням на індивідуальних атомах (перший член у рівнянні (3.66)) та на парах атомів, що містяться на відстанях r_{nj} (другий член рівняння

(3.66)). Експериментальна крива $\overline{I_e(S)}$ містить також інтенсивність некогерентного розсіювання, значення якого розраховуються за табличними даними та віднімаються, після попереднього нор-

мування даних, від $\overline{I_e(S)}$, оскільки у структурному аналізі використовується лише когерентна складова розсіювання, яка задається рівнянням (3.66). Отримане рівняння має універсальний характер і використовується для розрахунку кривої $I(S)$ при розсіянні молекулами як рентгенівських променів, так і електронів.

Розглянемо, для прикладу, розрахунок інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних молекулою бензолу, структура якої показана на рис. 3.21, а. У молекулі C_6H_6 шість атомів вуглецю та водню розміщені у площині та розсіюють рентгенівські промені незалежно, а їх внесок у криву $I(S)$ задано виразом

$6f_C^2 + 6f_H^2$ (перший доданок у рівнянні (3.66)). Внутрішньомолекулярні відстані C–C та C–H формують другий доданок у (3.66) і відповідають розсіянню на міжатомних відстанях молекули. Значення відстаней C–C показано на рис. 3.21, а; відстань C–H дорівнює 1,084 Å.

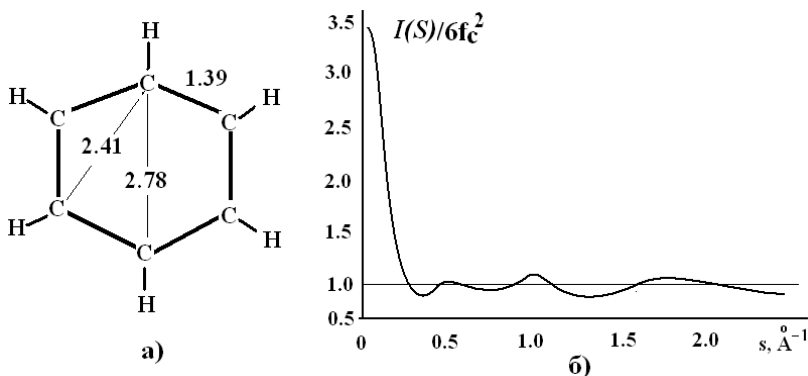


Рис. 3.21. Структура та міжатомні відстані (в Å) в молекулі бензолу (а); крива інтенсивності розсіяних променів молекулою бензолу (б)

Таким чином, вираз для $I(S)$ має вигляд

$$I(S) = 6f_C^2(S) + 6f_H^2(S) + 6f_C^2(S)\sin(2\pi 1,39S)/(2\pi 1,39S) + \\ + 6f_C^2(S)\sin(2\pi 2,41S)/(2\pi 2,41S) + \\ + 3f_C^2(S)\sin(2\pi 2,78S)/(2\pi 2,78S) + \\ + 6f_C^2(S)f_H(S)\sin(2\pi 1,084S)/(2\pi 1,084S).$$

Враховуючи, що інтенсивність розсіяння рентгенівських променів на атомах водню мала, отриманий вираз можна звести до вигляду

$$I(S)/6f_C^2(S) = 1 + 6\sin(2\pi 1,39S)/(2\pi 1,39S) + \\ + \sin(2\pi 2,41S)/(2\pi 2,41S) + 0,5\sin(2\pi 2,78S)/(2\pi 2,78S).$$

Розрахована крива показана на рис. 3.21, б.

3.2.8.4. Розсіяння на малих кристалах

Розглянемо кристал, грані якого паралельні граням елементарної комірки, а розміри задано векторами $\vec{L}_1 = N_1\vec{a}$, $\vec{L}_2 = N_2\vec{b}$, $\vec{L}_3 = N_3\vec{c}$, де N_1 , N_2 , N_3 – цілі числа. Кристал орієнтований

таким чином, що його ребра збігаються з координатними осями, а одна з вершин розміщена в початку координат. Виділимо у кристалі комірку, положення якої у вибраній системі координат задано трійкою цілих чисел l_1, l_2, l_3 . Тоді положення n -го атома в l -й комірці відносно початку координат задаватиметься вектором

$$\vec{R}_l^n = l_1 \vec{a} + l_2 \vec{b} + l_3 \vec{c} + \vec{r}_n. \quad (3.67)$$

Для отримання амплітуди променів, розсіяних кристалом, необхідно знайти амплітуди променів, розсіяних усіма атомами елементарної комірки, а також усіма комірками, що входять до складу кристала. Для простоти покладемо, що кристал складається з атомів одного типу. Враховуючи сказане, запишемо амплітуду розсіяних променів у вигляді

$$\begin{aligned} Y(S) &= E_{\text{ел}} \sum_n \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} f_n(\vec{S}) \exp \left\{ -2\pi i (\vec{S} \cdot \vec{R}_l^n) \right\} = \\ &= E_{\text{ел}} \sum_n \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} f_n(\vec{S}) \exp \left\{ -2\pi i [\vec{S} \cdot (l_1 \vec{a} + l_2 \vec{b} + l_3 \vec{c} + \vec{r}_n)] \right\} = \\ &= E_{\text{ел}} \sum_n f_n(\vec{S}) \exp \left\{ -2\pi i (\vec{S} \cdot \vec{r}_n) \right\} \cdot \sum_{l_1=0}^{N_1-1} \exp \left\{ -2\pi i l_1 \vec{S} \cdot \vec{a} \right\} \times \\ &\quad \times \sum_{l_2=0}^{N_2-1} \exp \left\{ -2\pi i l_2 \vec{S} \cdot \vec{b} \right\} \cdot \sum_{l_3=0}^{N_3-1} \exp \left\{ -2\pi i l_3 \vec{S} \cdot \vec{c} \right\}. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Перший співмножник задає амплітуду променів, розсіяних елементарною коміркою, і називається структурною амплітудою або структурним фактором, тобто

$$F_n = \sum_n f_n(\vec{S}) \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_n). \quad (3.69)$$

Три інші співмножники є однотипними, і для обчислення їх значень розкриємо першу із сум, надаючи цілих значень параметру l_1 :

$$\sum_{l_1=0}^{N_1-1} \exp(-2\pi i l_1 \vec{S} \cdot \vec{a}) = 1 + \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{a}) + \exp(-4\pi i \vec{S} \cdot \vec{a}) + \dots$$

Отриманий вираз є сумою членів геометричної прогресії. Нагадаємо, що геометричною прогресією є послідовність

чисел, кожне наступне з яких отримують із попереднього шляхом множення на стале число – знаменник прогресії (q). Геометричну прогресію, наприклад, складає така числова послідовність: 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64. Геометрична прогресія називається незбіжною, якщо знаменник прогресії $q > 1$, а при $q < 1$ геометрична прогресія є збіжною. Прикладом останньої є числова послідовність 1, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, 1/32 ($q = 1/2$). Сума членів нескінченної збіжної геометричної прогресії задається виразом

$$\sum_n = \frac{a_1 - a_n}{1 - q}, \text{ де } a_1 - \text{перший, а } a_n - n\text{-й члени прогресії. Для}$$

нашого випадку $q = \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{a})$, що приводить до виразу

$$\sum_{l_1=0}^{N_1-1} \exp(-2\pi i l_1 \vec{S} \cdot \vec{a}) = \frac{1 - \exp(-2\pi i N_1 \vec{S} \cdot \vec{a})}{1 - \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{a})}.$$

Враховуючи отриманий результат, рівняння (3.68) перепишемо у вигляді

$$Y(S) = E_{\text{ел}} F_n \frac{1 - \exp(-2\pi i N_1 \vec{S} \cdot \vec{a})}{1 - \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{a})} \cdot \frac{1 - \exp(-2\pi i N_2 \vec{S} \cdot \vec{b})}{1 - \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{b})} \times \\ \times \frac{1 - \exp(-2\pi i N_3 \vec{S} \cdot \vec{c})}{1 - \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{c})}. \quad (3.70)$$

Для отримання виразу інтенсивності розсіяних променів слід помножити рівняння (3.70) на комплексно-спряжену величину оскільки $I(S) = Y(\vec{S}) \cdot Y^*(\vec{S})$.

Розглянемо один із співмножників у виразі для $I(\vec{S})$:

$$\frac{1 - \exp(-2\pi i N_1 \vec{S} \cdot \vec{a})}{1 - \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{a})} \cdot \frac{1 - \exp(2\pi i N_1 \vec{S} \cdot \vec{a})}{1 - \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{a})} = \\ = \frac{1 - \cos(2\pi N_1 \vec{S} \cdot \vec{a})}{1 - \cos(2\pi \vec{S} \cdot \vec{a})} = \frac{\sin^2(\pi N_1 \vec{S} \cdot \vec{a})}{\sin^2(\pi \vec{S} \cdot \vec{a})}.$$

З урахуванням отриманого результату, інтенсивність випромінювання, розсіяного кристалом, запишеться так:

$$I_k(S) = I_{\text{ел}} F_n^2 \frac{\sin^2(\pi N_1 \vec{S} \cdot \vec{a})}{\sin^2(\pi \vec{S} \cdot \vec{a})} \cdot \frac{\sin^2(\pi N_2 \vec{S} \cdot \vec{b})}{\sin^2(\pi \vec{S} \cdot \vec{b})} \times$$

$$\times \frac{\sin^2(\pi N_3 \vec{S} \cdot \vec{c})}{\sin^2(\pi \vec{S} \cdot \vec{c})} = I_{\text{ел}} F_n^2 L, \quad \text{де } L - \text{функція Лаяе.} \quad (3.71)$$

Поділивши рівняння (3.71) на $I_{\text{ел}}$, отримаємо $I_k^{\text{ел}}(S)$ – інтенсивність когерентно розсіяного випромінювання в електронних одиницях.

Для отримання умов виникнення інтерференційного максимуму при розсіянні рентгенівських променів на кристалі необхідно проаналізувати функцію L , для чого розглянемо один з її співмножників:

$$\frac{\sin^2(\pi N_1 \vec{S} \cdot \vec{a})}{\sin^2(\pi \vec{S} \cdot \vec{a})} = \frac{\sin^2(N_1 \cdot X)}{\sin^2 X},$$

де $X = \pi \vec{S} \cdot \vec{a}$. Цей співмножник є періодичною функцією, головні максимуми якої локалізуються при $X = \pi n$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Маємо значення самої функції в максимумі:

$$\lim_{X \rightarrow \pi n} \frac{\sin^2(N_1 X)}{\sin^2(X)} = N_1 \lim_{X \rightarrow \pi n} \frac{\sin(2N_1 X)}{\sin(2X)} = N_1^2 \lim_{X \rightarrow \pi n} \frac{\cos(2N_1 X)}{\cos(2X)} = N_1^2.$$

Нулі функції відповідають $X = \pi/2N_1 + \pi n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), звідки ширина першого (головного) максимуму становить $\Delta = \pi / N_1$. Додаткові або побічні максимуми локалізуються при $X = \pi/4N_1 + \pi n$ ($n = 1, 2, \dots$) і є досить малими порівняно з головним. Загальний вигляд функції для додатних значень X показано на рис. 3.22.

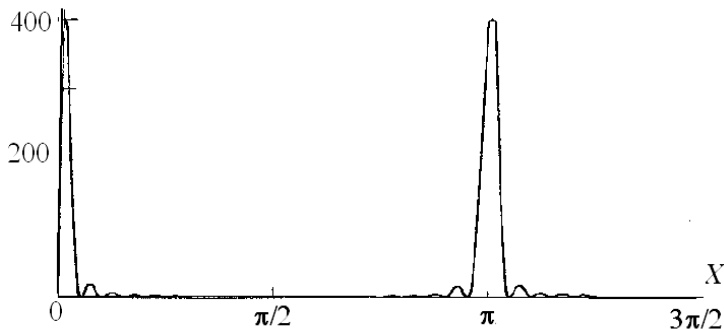


Рис. 3.22. Графік функції $\sin^2(N_1 X) / \sin^2 X$ для $N_1 = 20$

Отже, максимальне значення інтенсивності реалізується в тому випадку, коли всі співмножники функції L одночасно досягають максимуму, тобто

$$\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{a} = \pi h',$$

$$\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{b} = \pi k',$$

$$\pi \cdot \vec{S} \cdot \vec{c} = \pi l',$$

де h', k', l' – цілі числа. Враховуючи, що $\vec{S} = (\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda$, перепишемо отримані рівняння у вигляді

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a} = h'\lambda,$$

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{b} = k'\lambda, \quad (3.72)$$

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{c} = l'\lambda.$$

Оскільки умова (3.72) визначає появу інтерференційних максимумів при розсіянні рентгенівських променів на кристалах, то вона повинна бути еквівалентною рівнянню Брега. Покажемо це. Нехай $\vec{p}$ – довільний вектор оберненої ґратки: $\vec{p} = m_1 \vec{a}^* + m_2 \vec{b}^* + m_3 \vec{c}^*$. Для обчислення коефіцієнтів m_1, m_2, m_3 помножимо послідовно вектор $\vec{p}$ на $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$. Тоді, наприклад коефіцієнт m_1 , визначається так:

$$\vec{p} \cdot \vec{a} = (m_1 \vec{a}^* + m_2 \vec{b}^* + m_3 \vec{c}^*) \cdot \vec{a} = m_1.$$

По аналогії $m_2 = \vec{p} \cdot \vec{b}$, $m_3 = \vec{p} \cdot \vec{c}$, тоді вектор $\vec{p}$ запишемо як

$$\vec{p} = (\vec{p} \cdot \vec{a}) \vec{a}^* + (\vec{p} \cdot \vec{b}) \vec{b}^* + (\vec{p} \cdot \vec{c}) \vec{c}^*. \quad (3.73)$$

Оскільки вектор $(\vec{s} - \vec{s}_0)$ теж є вектором оберненої ґратки, то згідно з рівнянням (3.73) отримаємо

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) = (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a} \cdot \vec{a}^* + (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{b} \cdot \vec{b}^* + (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{c} \cdot \vec{c}^*,$$

звідки, використовуючи умову (3.72) та властивості векторів прямої та оберненої ґраток, маємо

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) = \lambda(h' \cdot \vec{a}^* + k' \cdot \vec{b}^* + l' \cdot \vec{c}^*) = \lambda \vec{H}_{h'k'l'}.$$

Отримане рівняння збігається з рівнянням Брега для атомної площини, індекси Міллера якої є $h' k' l'$ (див. рівняння (3.19)). Таким чином, функція L є періодичною, а її головні максимуми збігаються

ся з вузлами оберненої ґратки. Для розуміння фізичної суті умов Лауе (рівняння (3.72)) розглянемо розсіювання рентгенівських променів на атомному ряду з періодом $a = AB$ (рис. 3.23).

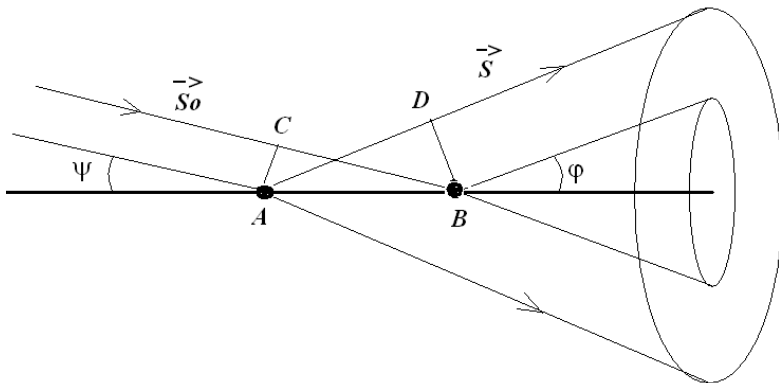


Рис. 3.23. Розсіювання рентгенівських променів атомним рядом

Напрямок первинних променів задано одиничним вектором $\vec{s}_0$, який утворює з атомним рядом кут ψ , напрямок розсіяних — одиничним вектором $\vec{s}$ та кутом ϕ . Розсіяні (дифраговані) промені підсилюють один одного, якщо різниця ходу (Δ) дорівнює цілому числу довжин хвиль:

$$\Delta = AD - CB = a \cos \phi - a \cos \psi = a(\cos \phi - \cos \psi) = h'\lambda,$$

де h' — ціле число.

У векторному вигляді отримане рівняння запишемо як

$$\Delta = AD - CB = \vec{a} \cdot \vec{s} - \vec{a} \cdot \vec{s}_0 = (\vec{s} - \vec{s}_0) \vec{a} = h'\lambda. \quad (3.74)$$

Нагадаємо, що скалярний добуток двох векторів $\vec{a} \cdot \vec{s} = |\vec{a}| \cdot |\vec{s}| \cdot \cos \phi = a \cos \phi$ задає проекцію вектора $\vec{a}$ на напрямки, що визначається вектором $\vec{s}$, а $|\vec{s}| = 1$ за означенням. При цьому розсіяні промені утворюють конуси, віссю яких є вісь вузлового ряду. Для отримання умов взаємного підсилення променів, розсіяних у трьох вимірах, потрібно вибрати три некомпланарні атомні ряди з періодами a, b, c і для кожного з них записати

ти умови, аналогічні рівнянню (3.74). У результаті цього приходимо до умов Лауе у формі рівняння (3.72). У кристалічній ґратці умови Лауе повинні виконуватися для трьох напрямків одночасно, а це означає, що напрямок дифрагованих променів відповідає прямій одночасного перетину трьох конусів з осями $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Із проведеного аналізу випливає, що цілі числа h', k', l' у рівнянні (3.74) задають ціле число довжин хвиль у різниці ходу променів, розсіяних сусідніми атомами у трьох атомних рядах кристалічної ґратки з періодами a, b, c .

Розмістимо ґратку таким чином, щоб одна з її вершин збігалася з початком координат O , а кожна з координатних осей OX, OY, OZ – з одним із некомпланарних атомних рядів, унаслідок чого перші атоми в точках (вузлах) A, B, C на цих осях розмістяться, відповідно, на відстанях a, b, c від початку координат (рис. 3.24).

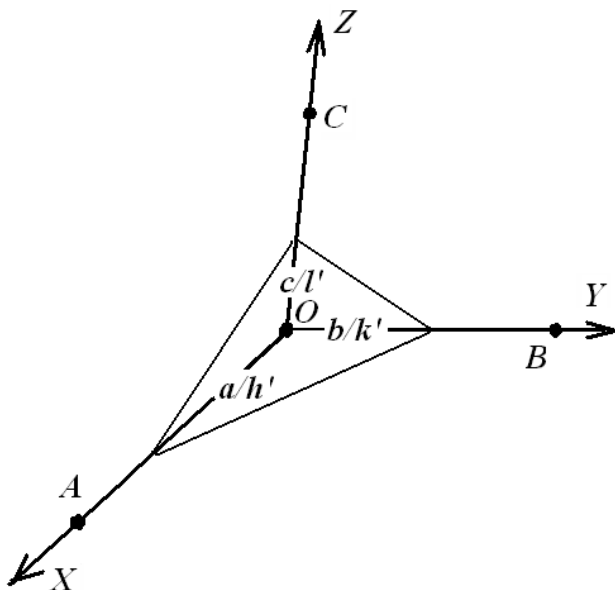


Рис. 3.24. Точки, віддалені від початку тривимірної ґратки на відстані $a/h', b/k', c/l'$

Згідно з першим рівнянням умов Лауе (рівняння (3.72) різниця ходу променів, розсіяних у точках O та A , дорівнює h' довжин хвиль. Різниця ходу в одну довжину хвилі виникає, якщо промені розсіюються в точці O та деякій точці x , що міститься на відстані a/h' . Аналогічно різниця ходу в одну довжину хвилі виникає при розсіянні променів у точці O та точках на відстанях b/k' та c/l' від початку координат по осях OY та OZ відповідно. Площина, проведена через указані точки, матиме згідно з означенням індекси $(h'k'l')$ та визначатиме першу із сім'ї паралельних, рівновіддалених площин зі вказаними індексами Міллера. За означенням різниця ходу променів, розсіяних вузлом у точці O та кожним із трьох вузлів на відстанях a/h' , b/k' , c/l' по відповідних осях, дорівнює λ . Звідси випливає, що промені, розсіяні двома паралельними площинами, проведеними через зазначені вузли, підсилюватимуть один одного.

Аналогічне підсилення справедливе для рентгенівських променів, розсіяних всіма площинами сім'ї $(h'k'l')$ із міжплощинною відстанню $d_{h'k'l'}$ у напрямку, що задається трьома рівняннями Лауе.

3.2.8.5. Розмір вузла оберненої ґратки

Враховуючи проведений вище аналіз, вочевидь бачимо, що інтенсивність головних максимумів матиме ненульові значення в інтервалах $h' = h \pm 1/N_1$, $k' = k \pm 1/N_2$, $l' = l \pm 1/N_3$. Отже, область головного максимуму (вузла оберненої ґратки – ОГ) буде обмежена паралелепіпедом зі сторонами $2|\vec{a}^*|/N_1$, $2|\vec{b}^*|/N_2$, $2|\vec{c}^*|/N_3$, а центр збігається з вузлом ОГ нескінченного кристала, що реалізується за умови $(N_1, N_2, N_3) \rightarrow \infty$. Із цього випливає, що розмір вузла ОГ уздовж кожної осі буде обернений до розміру кристала (D) уздовж цього ж напрямку, тобто

$$\frac{2|\vec{a}^*|}{2N_1} = \frac{2}{2aN_1} = \frac{1}{aN_1} = \frac{1}{D_a}. \quad (3.75)$$

Тут використано співвідношення між однойменними векторами прямої та оберненої ґраток (рівняння (3.17)). Отже, зменшення

або збільшення розміру кристала вздовж даного напрямку приводить, відповідно, до збільшення та зменшення розміття вузла ОГ уздовж цього самого напрямку, котре є однаковим для всіх вузлів кристала. У загальному випадку отриманий результат запишеться як $\Delta|\vec{S}| = 1 / D_{hkl}$ або в розгорнутому вигляді

$$\Delta|\vec{S}| = \Delta \left| \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right| = \frac{2}{\lambda} \cos \theta \Delta(\theta) = \frac{\cos \theta}{\lambda} \Delta(2\theta) = \frac{1}{D_{hkl}}. \quad (3.76)$$

З рівняння (3.76) отримуємо величину кутового розміття $\Delta(2\theta)$ інтерференційного максимуму:

$$\Delta(2\theta) = \frac{\lambda}{D_{hkl} \cdot \cos \theta}, \quad (3.77)$$

відомого як формула Шеррера, де D_{hkl} – розмір кристала по нормалі до відбиваючої площини з індексами (hkl) , $\Delta(2\theta)$ – півширина (ширина на половині висоти) інтерференційного максимуму.

3.2.9. Умови погасання

Наявність аналітичного виразу для структурної амплітуди дає можливість отримати умови виникнення дифракційних максимумів або так звані умови погасання. Ці умови фактично визначають ті атомні площини, розсіяння на яких рентгенівських променів дає дифракційний максимум, тобто різниця ходу розсіяних променів дорівнює цілому числу довжин хвилі. У цьому випадку структурна амплітуда $F \neq 0$ і набуває певного додатного значення. Якщо ж різниця ходу променів, розсіяних даною системою атомних площин, не задовольняє вказану умову, то $F = 0$ і дифракційний максимум відсутній. Умови погасання, тобто сукупність атомних площин, які беруть участь у формуванні дифракційної картини, можна отримати для кожної просторової групи. Розглянемо окремі приклади для кристалічних структур, у вузлах елементарних комірок яких містяться лише атоми одного сорту.

Примітивна кубічна ґратка. Просторова група $Pm\bar{3}m$. Кількість атомів в елементарній комірці $Z = 1$ із координатами 000. Як видно з рівняння (3.69) структурна амплітуда для цього випадку $F_n = f$, тобто дифракційні максимуми виникають при

розсіянні на будь-якій системі атомних площин, індекси Міллера яких визначаються послідовним набором простих цілих чисел: 100, 110, 111, 200, 210, 211, 220 і т. д.

Об'ємно-центрована кубічна ґратка. Структурний тип α -W. Просторова група $Im\bar{3}m$. Кількість атомів в елементарній комірці $Z = 2$ з координатами 000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (рис. 3.25). Координаційне

число 8, координаційний поліедр – куб. Найменша відстань між центрами атомів у напрямку тілесної діагоналі становить $(a\sqrt{3})/2 = 0,866025a$, де a – ребро куба. У напрямку координатних осей на відстані a міститься ще 6 атомів. Через те, що різниця між цими відстанями невелика, часто координаційне число для цієї структури записують у вигляді суми: $8+6=14$. Ступінь заповнення простору становить 68,2 %. Структурна амплітуда записується у вигляді

$$F_{\text{ОЦК}} = f \left\{ 1 + e^{2\pi i \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2} \right)} \right\} = f \left\{ 1 + e^{\pi i (h+k+l)} \right\}. \quad (3.78)$$

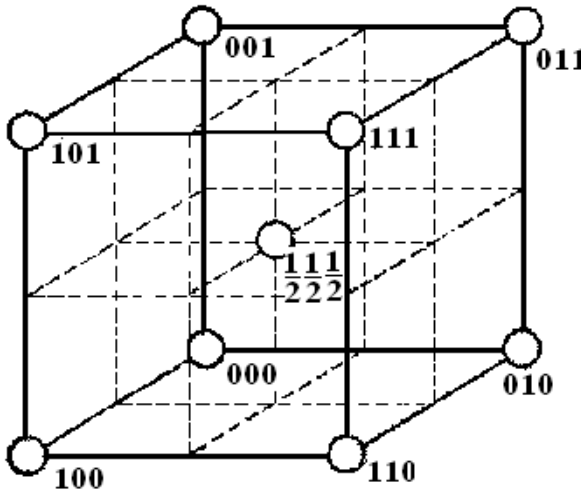


Рис. 3.25. Елементарна комірка ОЦК-ґратки

Для зручності аналізу запишемо цей вираз у тригонометричній формі, використовуючи формулу Ейлера $e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$. Тоді

$$F_{\text{ОЦК}} = f \{1 + \cos(\pi(h + k + l)) + i \sin(\pi(h + k + l))\}.$$

Для центросиметричних кристалів у виразі, записаному для структурної амплітуди, залишається тільки дійсна частина комплексного числа, тобто

$$F_{\text{ОЦК}} = f \{1 + \cos(\pi(h + k + l))\}, \quad (3.79)$$

звідки отримуємо, що для всіх площин, індекси Міллера яких задовольняють умову $h+k+l = 2n$, $F_{\text{ОЦК}} = 2f$. Неважко переконатися, що до таких належать площини з індексами 110, 200, 211, 220, 310, 222, 321, 400 і т. д., тобто сума індексів Міллера має бути парним числом. В усіх інших випадках $F_{\text{ОЦК}} = 0$. У структурному типі α -W кристалізуються метали: K, Li, Na, Rb, Cs, Ba, Cr, Ta, Nb, β -Ti, Mo, α -W, V, α -Fe, β -Zr.

Гранецентрована кубічна ґратка. Структурний тип Cu. Просторова група $Fm\bar{3}m$. Кількість атомів в елементарній комірці $Z = 4$ з координатами 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ (рис. 3.26, а).

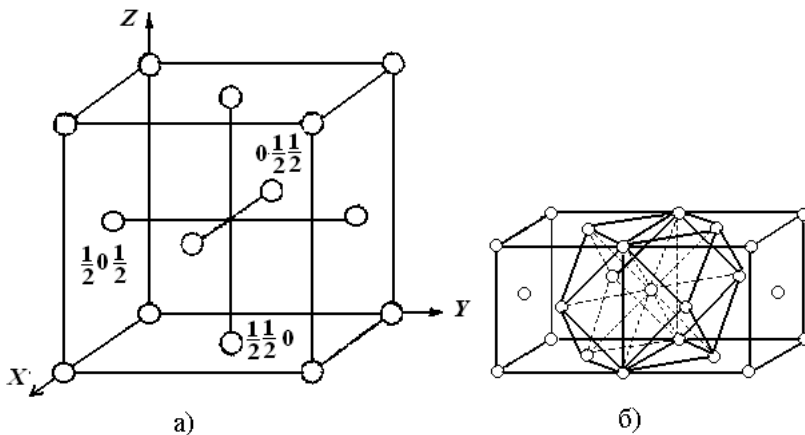
Координаційне число 12, координаційний поліедр – правильний кубооктаедр (рис. 3.26, б). Мінімальна відстань між центрами атомів дорівнює половині діагоналі грані куба $(a\sqrt{2})/2 = 0,7071a$.

Структурна амплітуда запишеться у вигляді

$$\begin{aligned} F_{\text{ГЦК}} &= f \left\{ 1 + e^{2\pi i \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} \right)} + e^{2\pi i \left(\frac{k}{2} + \frac{l}{2} \right)} + e^{2\pi i \left(\frac{h}{2} + \frac{l}{2} \right)} \right\} = \\ &= f \{ 1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} \}. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Враховуючи те, що $e^{\pi i} = -1$ або, для більш загального випадку, $e^{(2n+1)\pi i} = -1$, $e^{2\pi i} = 1$, отримаємо таке: умова $F_{\text{ГЦК}} \neq 0$ задовольняється лише у разі, коли індекси Міллера є числами однакової парності, тобто всі парні (нуль вважають парним чи-

слов) або всі непарні. При виконанні цієї умови $F_{\text{ГЦК}} = 4f$. До таких належать площини з індексами 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420 і т. д.



**Рис. 3.26. ГЦК-комірка (а)
та координаційний поліедр – кубооктаедр (б)**

Структуру типу міді мають багато металів: Ag, Al, Au, γ -Fe, Ir, Ni, α -Ca, β -Co, La, Pb, Pd, Pt, Rh, Sr, Th, а також інертні гази у твердому стані. Вказана структура є структурою зі щільним пакуванням атомів, ступінь заповнення простору в якій становить 74,05 %. Характер пакування можна зрозуміти з моделі, в якій атоми задано твердими сферами однакового розміру (рис. 3.27, а). Як видно, кожен атом *першого шару* контактує із шістьма атомами і перебуває в оточенні пустот (порожнин), які ділимо на два типи. До першого належать пустоти (*A-тип*), які утворюють у площині косокутний трикутник, повернутий вершиною вгору, до другого – пустоти, косокутний трикутник яких повернутий вершиною вниз (*B-тип*) (рис. 3.27, а). Атоми *другого шару*, при подальшому заповненні об'єму, можуть розміщуватися над обома типами пустот, оскільки при цьому досягається щільніше пакування, ніж у випадку розміщення атомів один над одним. Атоми другого шару, які містяться над пустотою, конта-

ктують із трьома атомами першого шару, утворюючи об'ємну пустоту тетраедричного (Т-типу). Пустоти октаедричного (О-типу) утворюються у випадку, коли пустоти другого шару містяться над пустотами першого шару і при цьому в контакті перебувають шість атомів, по три з кожного шару (рис. 3.27, б). Для означення вважаємо, що атоми другого шару розміщуються над *В*-пустотами.

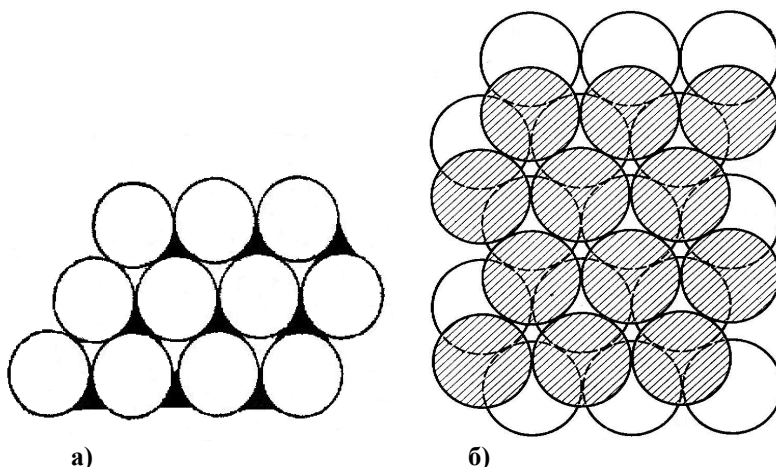


Рис. 3.27. Щільне пакування сфер у кубічній сингонії:
а – розташування сфер у шарі; б – двох шарів сфер
(сфери верхнього шару заштриховані)

Атоми *третього шару* при утворенні щільного пакування можуть розміщуватися над *А*-атомами першого шару, тобто над Т-пустотами, утворюючи послідовність шарів *АВАВАВ...*, або ж над О-пустотами, утворюючи послідовність *АВСАВСАВС...* У першому випадку отримуємо гексагональне щільне пакування атомів із координаційним числом 12 і віссю b_1 , що проходить уздовж О-пустот перпендикулярно до атомних шарів. У другому випадку маємо кубічне щільне пакування атомів із віссю 3-го порядку, в якому О-пустоти розміщуються над Т-пустотами, і навпаки. Атоми *четвертого шару* повторюють розташування атомів першого, розміщуючись по вузлах гранецентрованої ку-

бічної ґратки. На N атомів, що утворюють ГЦК-структуру, припадає N октаедричних та $2N$ тетраедричних пустот. Центри О-пустот розміщені на середині ребер елементарної комірки в точках із координатами, $\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$, $00\frac{1}{2}$ і т. д., а також у центрі: $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Центри Т-пустот містяться в точках: $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ і т. д. (рис. 3.28).

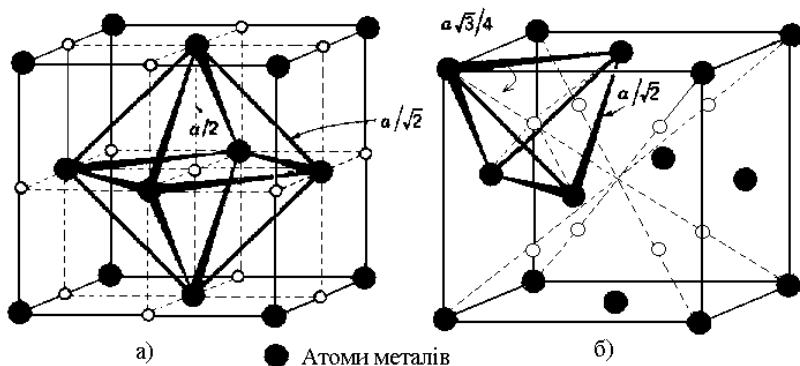


Рис. 3.28. Октаедричні (а) та тетраедричні (б) пустоти у ГЦК-комірці

На елементарну ГЦК-комірку припадає дві окта- та вісім тетраедричних пустот. Якщо радіус сфер, що утворюють щільне пакування, прийняти за R , то в Т-пустотах можуть розміститися сфери, радіус яких не перевищує $0,22R$, а в О-пустотах – із радіусом не більше $0,41R$. Це пояснює утворення твердих розчинів і сполук на основі ГЦК-металів за рахунок розміщення в О- та Т-пустотах атомів В, Si, С, радіуси яких співмірні з розмірами пустот. У термінах щільного пакування атомів (іонів) із заповненням тих чи інших пустот можна розглядати структури кристалів NaCl, ZnS, CaF₂ і т. д. Дійсно, як видно з рис. 3.29, а, структуру NaCl можна описати як ГЦК щільне пакування іонів хлору, в якому всі октаедричні пустоти зайняті іонами Na⁺. Кожен з

іонів оточений на рівних відстанях шістьма іонами протилежного знаку, що містяться у вершинах октаедра. Структура флюориту CaF_2 (рис. 3.29, б) описується ГЦК-коміркою, утвореною іонами Ca^{2+} , усі тетраедричні пустоти якої зайняті іонами F^- . У ГЦК-гратці цинкової обманки ZnS (рис. 3.29, в) усі вузли зайняті атомами цинку, а частина тетра-пустот – атомами сірки в положеннях $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$. Координаційне число для обох атомів є 4, координаційний поліедр – тетраедр.

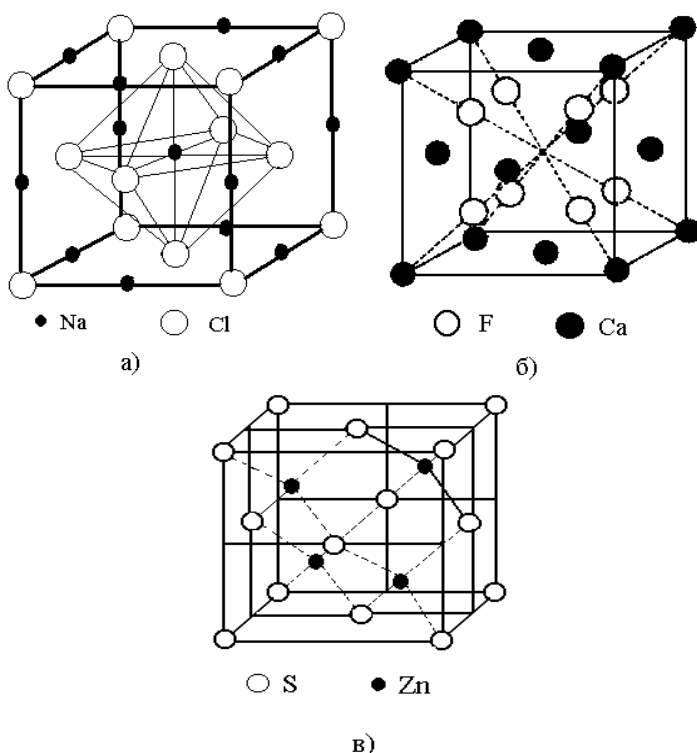


Рис. 3.29. Кристалічні структури: NaCl (а), CaF_2 (б), ZnS (в)

Гексагональна гратка зі щільним пакуванням атомів. Структурний тип Mg. Просторова група $R\bar{6}_3/mmc$. Кількість

атомів в елементарній комірці $Z=2$ із координатами $000, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}$ (рис. 3.30). Координаційне число 12, координаційний поліедр – "гексагональний кубооктаедр", який можна отримати з правильного кубооктаедра поворотом його верхньої половини на 60° навколо осі 3-го порядку. Для щільного гексагонального пакування атомів відношення осей $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$, і тільки в цьому випадку всі 12 найближчих атомів перебувають на однаковій відстані a від центрального атома.

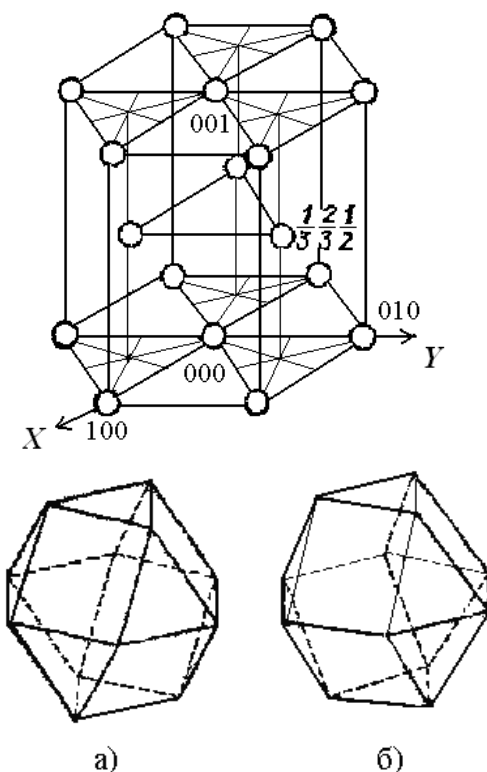


Рис. 3.30. Гексагональна комірка та координаційні поліедри для ГЦК-комірки (а) та гексагональної комірки (б)

У реальних металах значення c/a відрізняється від 1,633, через що 6 атомів горизонтального шару розміщені на відстані a , а три верхні та три нижні атоми – на дещо іншій відстані. Розташування Т- та О-пустот показано на рис. 3.31.

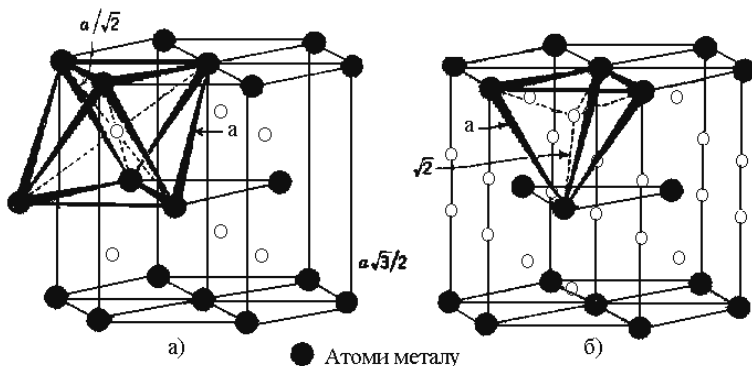


Рис. 3.31. Октаедричні (а) та тетраедричні (б) пустоти в гексагональній комірі

Структурна амплітуда записується у вигляді

$$F = f \left\{ 1 + e^{2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2} \right)} \right\} = f \left\{ 1 + e^{2\pi i \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right)} \right\}. \quad (3.81)$$

Помножимо отриманий вираз на комплексно-спряжений:

$$\begin{aligned} F^2 &= f^2 \left\{ 1 + e^{2\pi i \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right)} \right\} \left\{ 1 + e^{-2\pi i \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right)} \right\} = \\ &= 2f^2 \left\{ 1 + \cos 2\pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right\} = 4f^2 \cos^2 \pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right). \quad (3.82) \end{aligned}$$

Тут використано співвідношення $2 \cos x = e^{ix} + e^{-ix}$ та тригонометричну формулу для подвійного кута. Проаналізуємо отриманий вираз.

1. $h + 2k = 3n$, l – парне число. Для цього випадку $F^2 = 4f^2$, тобто існують дифракційні максимуми з індексами: 110, 300, 112, 212 і т. д.

2. $h + 2k = 3n$, l – непарне число. Покладемо $l = 2n + 1$. Тоді

$$\cos 2\pi i \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right) = \cos^2 \pi i \left(\frac{3n}{3} + \frac{2n+1}{2} \right) = \cos^2 \left(2n + \frac{1}{2} \right) \pi = 0$$

при всіх цілих значеннях n , звідки отримуємо $F^2 = 0$.

3. $h + 2k = 3n \pm 1$, l – парне число. Так само як у попередніх випадках знаходимо, що $F^2 = f^2$. Ця умова обумовлює присутність дифракційних максимумів з індексами: 100, 102, 200, 202, 220, 222 і т. д.

4. $h + 2k = 3n \pm 1$, l – непарне число. Для цього випадку $F^2 = 3f^2$.

Підсумовуючи, зазначимо, що для гексагональної ґратки відсутні рефлекси з індексами, які відповідають умові $h + 2k = 3n$, l – непарне число.

Структура типу алмазу. Просторова група $Fd3m$. Кількість атомів в елементарній комірці $Z = 8$ із координатами $000, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$,

$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, тобто частина тетра-

едричних пустот ГЦК-комірки зайнята атомами (рис. 3.32). Координаційне число є 4, координаційний поліедр – тетраедр, ступінь заповнення простору 34,01 %. Структура алмазу характерна для кристалів елементів, атоми яких утворюють ковалентний зв'язок: Si, Ge, α -Sn, C.

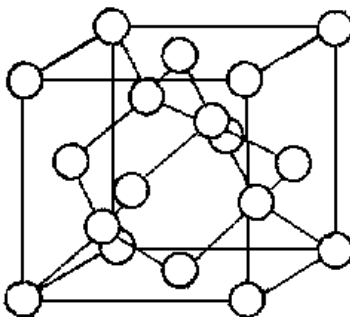


Рис. 3.32. Структура алмазу та елементарна комірка

З урахуванням координат атомів для структурної амплітуди отримуємо

$$\begin{aligned}
 F &= f \left\{ 1 + e^{2\pi i \left(\frac{h+l}{2} \right)} + e^{2\pi i \left(\frac{h+k}{2} \right)} + e^{2\pi i \left(\frac{k+l}{2} \right)} + \right. \\
 &\quad \left. + e^{2\pi i \left(\frac{3h+3k+l}{4} \right)} + e^{2\pi i \left(\frac{3h+k+l}{4} \right)} + e^{2\pi i \left(\frac{h+3k+l}{4} \right)} + e^{2\pi i \left(\frac{h+k+3l}{4} \right)} \right\} = \\
 &= f \left\{ 1 + e^{2\pi i \left(\frac{h+l}{2} \right)} + e^{2\pi i \left(\frac{h+k}{2} \right)} + e^{2\pi i \left(\frac{k+l}{2} \right)} + e^{\frac{3}{2}\pi i (h+k+l)} \times \right. \\
 &\quad \left. \times \left[1 + e^{2\pi i \left(\frac{h+l}{2} \right)} + e^{2\pi i \left(\frac{h+k}{2} \right)} + e^{2\pi i \left(\frac{k+l}{2} \right)} \right] \right\} = \\
 &= F_{\text{ГЦК}} \left\{ 1 + e^{\frac{3}{2}\pi i (h+k+l)} \right\} = F_{\text{ГЦК}} \left\{ 1 + \cos \frac{3}{2} \pi (h+k+l) \right\}, \quad (3.83)
 \end{aligned}$$

де $F_{\text{ГЦК}}$ – структурна амплітуда для ГЦК-гратки (рівняння (3.80)). З рівняння (3.83) видно, що умови погасання такі самі, як і для ГЦК-гратки (індекси hkl -числа однакової парності), однак тригонометричний множник накладає додаткові обмеження. Розглянемо окремо два випадки.

1. Індеси Міллера – парні числа, тобто $h+k+l = 2n$, де n – ціле число. Тоді $1 + \cos \frac{3}{2} \pi (h+k+l) = 1 + \cos \frac{3}{2} \pi \cdot 2n = 1 + \cos(3\pi n)$.

Аналіз цього виразу показує, що для всіх непарних значень n (1, 3, 5, 7 і т. д.) $\cos(3\pi n) = -1$ і $F = 0$, тобто відсутні дифракційні максимуми з індексами 200, 222, 420, 442, 644 і т. д. Для парних значень n (2, 4, 6, 8, 10 і т. д.) $\cos(3\pi n) = 1$ і $F = 2F_{\text{ГЦК}}$, тобто в дифракційному спектрі будуть наявні максимуми з індексами 220, 400, 440, 444 і т. д.

2. Індеси Міллера – непарні числа, тобто $h+k+l = 2n+1$ і $1 + \cos \frac{3}{2} \pi (h+k+l) = 1 + \cos \left(\frac{6n+3}{2} \pi \right)$. Для всіх цілих значень n

косинус дорівнює нулю і $F = F_{\text{ГЦК}}$, тобто в дифракційному спектрі наявні всі максимуми ГЦК-ґратки з непарними індексами Міллера, причому інтенсивність їх у два рази менша за попередні.

Структура NaCl. Просторова група $Fm\bar{3}m$ (див. рис. 3.29, а). Кількість структурних одиниць у комірці – чотири (4 іони Na^+ та 4 іони Cl^-). Іони хлору розміщені у вершинах та центрах граней

кубічної комірки: $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, іони натрію – в сере-

дині ребер та в центрі комірки: $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 11\frac{1}{2}, \frac{1}{2}11, 1\frac{1}{2}1$. Структуру

можна також розглядати, як дві ГЦК-комірки, утворені окремо іонами Cl^- та Na^+ , які зміщені одна відносно другої на половину довжини просторової діагоналі. Інший підхід до опису структури NaCl наведено вище.

Враховуючи положення іонів, структурну амплітуду запишемо як

$$\begin{aligned} F &= f_{\text{Cl}} \left\{ 1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} \right\} + \\ &+ f_{\text{Na}} \left\{ e^{\pi i(h+k+l)} + e^{2\pi i(h+k+l/2)} + e^{2\pi i(h/2+k+l)} + e^{2\pi i(h+k/2+l)} \right\} = \\ &= (f_{\text{Cl}} + f_{\text{Na}} e^{\pi i(h+k+l)}) \left\{ 1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} \right\} = \\ &= F_{\text{ГЦК}} \left\{ f_{\text{Cl}} + f_{\text{Na}} e^{\pi i(h+k+l)} \right\}, \end{aligned} \quad (3.84)$$

де $F_{\text{ГЦК}}$ – структурна амплітуда ГЦК-комірки за рівнянням (3.80). З отриманого виразу видно, що на дифрактограмі від NaCl наявні дифракційні максимуми від атомних площин, індекси Міллера яких є числами однакової парності – як і для ГЦК-ґратки. При цьому можливі два варіанти.

1. Усі індекси – парні числа, тобто

$$h + k + l = 2n \text{ і } F = F_{\text{ГЦК}} (f_{\text{Cl}} + f_{\text{Na}}).$$

2. Усі індекси – непарні числа, тобто

$$h + k + l = 2n + 1 \text{ і } F = F_{\text{ГЦК}} (f_{\text{Cl}} - f_{\text{Na}}).$$

Таким чином, інтенсивність інтерференційних максимумів із парними індексами суттєво вища ніж максимумів із непарними.

Це потрібно враховувати при ідентифікації структур типу NaCl, у яких атомні фактори іонів близькі між собою, наприклад KCl. У цьому випадку через дуже слабку інтенсивність максимумів із непарними індексами на них можна не звернути увагу і помилково ідентифікувати структуру як простий куб – $Pm\bar{3}m$.

Структура CsCl. Просторова група $Pm\bar{3}m$. Кількість структурних одиниць в елементарній комірці – 1 (по одному іону Cs^+ та Cl^-). Іони хлору займають вершини кубічної ґратки з координатами 000, іони Cs^+ містяться в центрі комірки: $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (рис. 3.33). Координаційне число для кожного іона – 8, координаційний поліедр – куб.

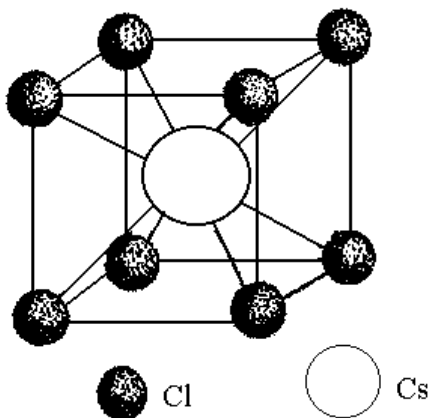


Рис. 3.33. Структура CsCl

Структуру CsCl можна розглядати як дві примітивні кубічні комірки, утворені окремо іонами Cs^+ та Cl^- і зміщені одна відносно другої на половину довжини тілесної діагоналі. Структурна амплітуда має вигляд

$$\begin{aligned}
 F &= f_{\text{Cl}} + f_{\text{Cs}} \cdot e^{\pi i(h+k+l)} = f_{\text{Cl}} + f_{\text{Cs}} \cdot \cos \pi(h+k+l) = \\
 &= f_{\text{Cl}} + f_{\text{Cs}} (-1)^{(h+k+l)}.
 \end{aligned}
 \tag{3.85}$$

Отже при $h+k+l=2n$, $F = f_{\text{Cl}} + f_{\text{Cs}}$, а при $h+k+l=2n+1$, $F = f_{\text{Cl}} - f_{\text{Cs}}$. Таким чином, при парній сумі індексів виникає сильний максимум, а при непарній – слабкий. Поява додаткових, порівняно з простою ОЦК-граткою, максимумів при непарній сумі індексів обумовлено різною розсіювальною здатністю атомів цезію та хлору. Структурний тип CsCl реалізується в таких сполуках та інтерметалідах: CsBr, CsI, TlBr, TlI, AuZn, CoAl, CuZn, CuPd, LiTl, MgHg, MgTl, NiAl та ін.

Структура ZnS – сфалерит. Просторова група $\bar{F}43m$. Кількість структурних одиниць – 4 (4 атоми Zn та 4 атоми S). Атоми Zn розташовуються у вузлах ГЦК-комірки, займаючи положення з координатами 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Атоми S займають половину тетраедричних пустот із координатами $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ (див. рис. 3.29, в). Координаційне число атомів – 4, координаційний поліедр – тетраедр.

Структурна амплітуда запишеться у вигляді

$$\begin{aligned} F &= f_{\text{Zn}} \left\{ 1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)} \right\} + \\ &+ f_{\text{S}} \left\{ e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} + e^{\frac{\pi i}{2}(3h+3k+l)} + e^{\frac{\pi i}{2}(3h+k+3l)} + e^{\frac{\pi i}{2}(h+3k+3l)} \right\} = \\ &= \left\{ 1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)} \right\} \left\{ f_{\text{Zn}} + f_{\text{S}} e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} \right\} = \\ &= F_{\text{ГЦК}} \left\{ f_{\text{Zn}} + f_{\text{S}} e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} \right\}. \end{aligned}$$

Оскільки отриманий результат може бути або дійсним, або комплексним, то для аналізу використаємо вираз для квадрата структурної амплітуди:

$$F^2 = 4 \left\{ f_{\text{Zn}} + f_{\text{S}} e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} \right\} \cdot 4 \left\{ f_{\text{Zn}} + f_{\text{S}} e^{-\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} \right\} =$$

$$\begin{aligned}
&= 16 \left\{ f_{Zn}^2 + f_S^2 + f_{Zn} \cdot f_S \left[e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} + e^{-\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} \right] \right\} = \\
&= 16 \left\{ f_{Zn}^2 + f_S^2 + 2f_{Zn} \cdot f_S \cos \frac{\pi}{2}(h+k+l) \right\}, \quad (3.86)
\end{aligned}$$

де використано співвідношення $e^{ix} + e^{-ix} = 2\cos x$.

Проаналізуємо рівняння (3.86).

1. $\cos \frac{\pi}{2}(h+k+l) = 1$ за умови $\frac{\pi}{2} \cdot (h+k+l) = 2\pi n$, звідки отримуємо, що $h+k+l = 4n$ (усі індекси Міллера є парними числами) і $F^2 = 16(f_{Zn} + f_S)^2$.

2. $\cos \frac{\pi}{2}(h+k+l) = -1$ за умови $\frac{\pi}{2} \cdot (h+k+l) = \pi(2n+1)$, звідки отримуємо, що $h+k+l = 2 \cdot (2n+1)$ і $F^2 = 16(f_{Zn} - f_S)^2$.

3. $\cos \frac{\pi}{2}(h+k+l) = 0$ за умови $\frac{\pi}{2} \cdot (h+k+l) = \frac{\pi}{2} \cdot (2n+1)$, звідки отримуємо, що $h+k+l = 2n+1$, тобто всі індекси Міллера є непарними числами і $F^2 = 16(f_{Zn}^2 + f_S^2)$.

Таким чином, для кубічного ZnS спостерігатимемо інтерференційні максимуми з індексами 111, 220, 311, 222, 331, 440, 333, 442, 551, 444 і т. д., згідно з отриманими умовами погасання.

Розглянутий тип структури реалізується в таких сполуках: AgI, AlP, AlSb, CdS, CdSe, CdTe, CuBr, CuF, CuI, HgS, HgSe, HgTe, ZnSe, ZnTe.

Підсумовуючи розглянутий вище матеріал та наявні літературні дані, робимо такі висновки. У центросиметричних ґратках (наявність центра симетрії) дифракційні піки з довільними індексами hkl спостерігаються у випадках: в A -ґратці за умови $k+l=2n$ (n — ціле число), у B -ґратці за умови $h+l=2n$, C -ґратці за умови $h+k=2n$, I -ґратці за умови $h+k+l=2n$, F -ґратці за умови однакової парності (усі парні або всі непарні; або комбінація нуля та парних чисел) індексів hkl ; відсутність погасань для відбиттів загального виду (для будь-яких індексів hkl) вказує на примітивну ґратку (P -тип). Окрім умов погасання, обумовлених

типом елементарної комірки кристалічної ґратки, необхідно враховувати зміну інтенсивності рефлексів, що залежить від розташування та типу атомів у структурній одиниці, зв'язаній з кожним вузлом прямої ґратки. Справді, умови погасання для NaCl (див. вище) такі самі, як і для ГЦК-ґратки, однак різне розташування іонів натрію та хлору, що приводить до зміни фаз дифрагованих променів, та відмінність їх розсіювальної здатності веде до помітного зменшення інтенсивності рефлексів, індекси яких є непарними числами. Тобто, можна прогнозувати подібність геометрії дифракційних картин (розташування рефлексів) для різних речовин з однаковою просторовою групою та однаковими (або близькими) параметрами елементарної комірки, однак різна розсіювальна здатність атомів приводитиме до різної інтенсивності окремих рефлексів. Таким чином, інтенсивність рефлексів містить інформацію про атомну структуру елементарної комірки – координатах та типах атомів.

Якщо наявність центра симетрії приводить до появи погасань загального вигляду, то наявність площин ковзного відбиття та гвинтових осей дає погасання серед площин та напрямків із певними індексами. Отже, використовуючи умови погасання, можна отримати інформацію про наявність центра симетрії, площин ковзного відбиття та гвинтових осей, тобто ідентифікувати просторову групу кристала. Однак, у загальному випадку встановлення просторової групи кристала за умовами погасання є неоднозначним, оскільки існують просторові групи, які характеризуються однаковими умовами погасання. Визначити просторову групу для кристала можна за аналізом рефлексів та при розв'язанні структури.

3.2.10. Формула інтенсивності для дифрагованих рентгенівських променів

Інтенсивність рефлексів (hkl) вимірюється шляхом обертання кристала зі сталою кутовою швидкістю ω і задається рівнянням:

$$I(hkl) = I_0(\lambda^3 / \omega)(V_{\text{кр}} LpA / V^2) |F(hkl)|^2, \quad (3.87)$$

де I_0 – інтенсивність первинного пучка, λ – довжина хвилі випромінювання, ω – кутова швидкість обертання кристала,

$V_{\text{кр}}$ – об'єм кристала, Lp – фактор Лоренца та поляризаційний фактор ($Lp = (1 + \cos^2 2\theta) / (2 \sin 2\theta)$), A – коефіцієнт поглинання, V – об'єм елементарної комірки, $|F(hkl)|^2$ – структурний фактор. Ця формула була запропонована Дарвіном (С. G. Darwin). Як видно, інтенсивність розсіяного випромінювання пропорційна λ^3 . Таким чином, якщо дифракційна картина отримана з використанням короткохвильового МоК α -випромінювання ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), то інтенсивність рефлексів в одержаному наборі даних буде меншою, ніж при використанні більш довгохвильового CuК α -випромінювання ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Це один зі способів збільшити інтенсивність дифракційних даних. Зауважимо, що при переході від МоК α - до CuК α -випромінювання з різницею довжин хвиль більше ніж у 2 рази, інтенсивність дифракційних піків збільшується приблизно на порядок. Проте не слід забувати, що зі зростанням здатності до розсіяння променів зростає також здатність до їх поглинання. Тобто, неможливо проводити дифракційні дослідження важких елементів із використанням довгохвильового випромінювання – рентгенівські промені в такому випадку просто поглинаються кристалом. Окрім цього, максимальні значення кутів розсіяння, до яких вимірюється дифракційна картина, не перевищують $160\text{--}165^\circ$, що обмежує кількість даних, які можна отримати в експерименті. Аналіз формули свідчить, що можна підвищити інтенсивність дифракції, збільшивши інтенсивність первинного пучка і розмір кристала в межах фізичного розміру пучка. Збільшення розміру (об'єму) елементарної комірки призводить до швидкого зменшення інтенсивності рефлексів в обернено квадратичній залежності. Тобто, у загальному випадку, чим більший розмір молекул, що утворюють кристал, а отже параметри та об'єм елементарної комірки, тим нижча інтенсивність дифракції від такого кристала.

Цілком зрозуміло, що при роботі з макромолекулярними кристалами (сполуки з великою молекулярною масою), які мають великий об'єм елементарної комірки, виникають значні складнощі, обумовлені низькою інтенсивністю дифракційних рефлексів. Це можна пояснити тим, що збільшується кількість площин у кристалі, які задіяні у формуванні дифракційної картини, і хоча сумарна інтенсивність розсіяння залишається при-

близно сталою порівняно із кристалом, складеним із малих молекул, але ж вона розподілена між значно більшою кількістю площин і, таким чином, рефлексів відбиття. Тому основним інструментом підвищення інтенсивності дифракції у вказаних випадках є підвищення інтенсивності первинного рентгенівського пучка та збільшення часу експозиції кристала.

3.2.11. Тепловий фактор

Отриманий раніше вираз для атомного фактора задає амплітуду розсіяння атомом при температурі 0 К. Підвищення температури приводить до збільшення амплітуди теплових коливань атомів, що впливає на інтенсивність розсіяного випромінювання. У 1913 році Дебай (P. Debye) спочатку запропонував, а потім Уоллер (I. Waller) модифікував рівняння, що описує вплив теплових коливань атомів на інтенсивність дифракційних піків через значення атомного фактора:

$$f_T = f(0) \exp \left[-B(\sin^2 \theta / \lambda^2) \right], \quad (3.88)$$

де f_T – відкоригований на температуру атомний фактор розсіяння, $f(0)$ – фактор розсіяння, розрахований при 0 К, $B = 8\pi^2 \overline{u^2}$, $\overline{u^2}$ – середньоквадратичне зміщення атомів із положення рівноваги в наближенні сферично-симетричних коливань. Величина зміщення $\sqrt{\overline{u^2}}$ для різних кристалів складає близько 0,05–0,1 Å (для неорганічних кристалів) і доходить до 0,5 Å (для органічних кристалів). Цей фактор зменшує лише інтенсивність піків, не змінюючи їх чіткість та форму, і спочатку використовувався для температурної корекції розрахованих значень інтенсивності, спричинених тепловими коливаннями атомів. Зрозуміло, що при збільшенні температури збільшується амплітуда теплових коливань атомів, що, у свою чергу, викликає помітне зменшення інтенсивності розсіяних променів особливо при великих кутах дифракції. Водночас тепловий фактор враховує також ряд інших факторів, наприклад: розупорядкованість у кристалі, поглинання, щільність

пов'язування атома у структурі, неправильне масштабування вимірювань і неправильні функції атомного розсіювання. Коли тепловий параметр для цього атома задається у вигляді одного значення B , то йдеться про ізотропну модель теплового руху (сферична апроксимація теплових коливань, при яких радіус атома пропорційний зміщенню з положення рівноваги в усіх напрямках). Якщо ж зміщення атомів залежить від напрямку, то використовується анізотропна модель коливань у вигляді еліпсоїдів. Анізотропна або еліпсоїдна модель коливання атомів у молекулах вимагає уточнення шістьох теплових параметрів для кожного атома, однак вона набагато краще і точніше передає будову речовини. Отже, гармонічні коливання кожного атома у кристалічній структурі в загальному випадку описуються трьома головними півосями $\sqrt{u_i^2}$ еліпсоїда коливань та трьома кутами, що характеризують його просторову орієнтацію.

3.2.12. Аномальне розсіювання та його використання

Атомні фактори розсіювання розраховують у припущенні, що частота падаючого випромінювання відрізняється від будь-якої власної частоти поглинання атомів. Хоча таке припущення і є загальним випадком, часто ця умова не може бути виконана за наявності в досліджуваному кристалі важких атомів. Відмінності в розсіюванні атомів порівняно з атомними факторами f_0 , розрахованими за рівнянням (3.59), називаються аномальним розсіюванням або дисперсією. Термін аномальне означає тільки те, що до атомних факторів розсіювання f_0 повинні вводитися поправочні члени $\Delta f'$ та $\Delta f''$. Як указувалося, зазначені поправки, у першу чергу, залежать від типу розсіювального атома та типу випромінювання і не залежать від кута θ . Водночас, оскільки f_0 швидко спадає при збільшенні θ (див. рис. 3.17, б), то вплив дисперсійних поправок помітно проявляється зі зростанням кута розсіювання на фоні загального зменшення інтенсивності дифракційних піків.

Розглянемо два загальні випадки розсіяння рентгенівського випромінювання (рис. 3.34).

1. Енергія фотона, який розсіюється атомом, мала і недостатня для збудження електрона з подальшим переходом на вищий енергетичний рівень. У цьому випадку фотони не поглинаються і розсіяння атомом адекватно описується атомним фактором f_0 . Розсіяння відбувається без зміни фаз, тобто $\Delta f'' = 0$.

2. Енергія фотона перевищує енергетичний поріг, достатній для збудження електрона з його подальшим переходом на вищий енергетичний рівень та генерацією флуоресцентного випромінювання.

При цьому частина фотонів розсіюється в нормальному режимі, а деякі з них поглинаються і викликають флуоресцентне випромінювання з більш низькою енергією. Деякі фотони поглинаються й відразу ж повторно випромінюються при тій самій енергії (сильна взаємодія на краю поглинання).

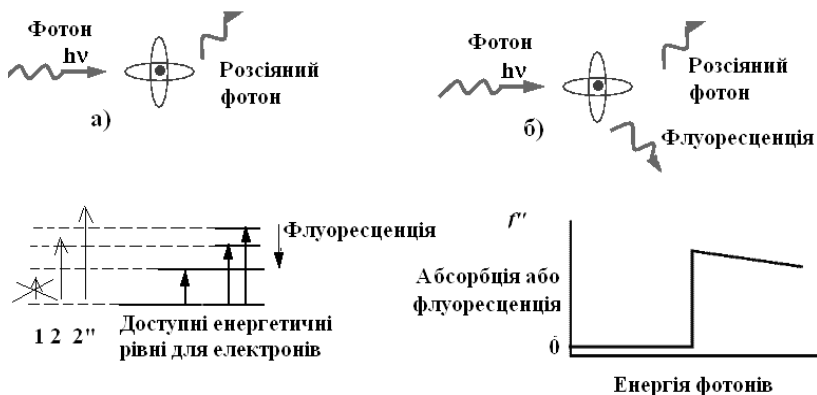


Рис. 3.34. Нормальне (а) та аномальне (б) розсіяння фотонів залежно від їх енергії

Розсіяні фотони збільшують уявну частину фази ($\Delta f'' \neq 0$ і його внесок у розсіяння стає відмінним від нуля), тобто фотони затримуються порівняно з нормально розсіяним фотоном. Таким чином, коли $\Delta f'' \neq 0$, то аномальне розсіяння відбувається зі

зміною фази. Цей ефект найлегше виміряти залежно від енергії рентгенівського випромінювання, оскільки він проявляється у вигляді різкого стрибка поглинання. Зазначимо, що аномальне розсіяння найчіткіше виявляється у випадку, коли довжина хвилі рентгенівських променів міститься в області k -краю поглинання розсіювальних атомів.

Зрозуміло, що в першому випадку відбувається нормальне розсіяння, а у другому – частина енергії розсіюється в усіх напрямках і може бути зареєстрована фактично лише як загальне підвищення фону. Аномальна дисперсія зазвичай застосовується у вигляді невеликих поправок до атомного фактора f_0 , розрахованого з рівняння (3.59). При цьому поправка $\Delta f'$, як правило, від'ємна, а $\Delta f''$ – завжди додатна (рис. 3.20, б). Тоді рівняння (3.88) набуває вигляду

$$f_T = (f_0 + \Delta f' + i\Delta f'') \exp \left[-B(\sin^2 \theta / \lambda^2) \right]. \quad (3.89)$$

Отримане співвідношення є модифікованим рівнянням (3.61) з урахуванням теплових коливань атомів. Як видно з прикладу, наведеного у підпункті 3.2.6.2, аномальне розсіяння приводить до зміни атомного фактора, що може бути використано для ідентифікації атомів елементів із близькими порядковими номерами шляхом підбору випромінювання з відповідною довжиною хвилі.

Для нецентросиметричних зразків, що містять різні типи атомів, причому деякі є аномальними розсіювачами з $\Delta f'' \neq 0$ (аномальне розсіяння зі зміною фази) виникає невелика, але відчутна різниця між інтенсивностями дифракційних рефлексів hkl та $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ – так званих Фріделевих пар. Згідно із законом Фріделя члени пари Фріделя мають однакову амплітуду і протилежну фазу: $|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$; $\varphi(hkl) = -\varphi(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, а отже й однакову інтенсивність дифракційних рефлексів, отриманих від протилежних сторін плоскопаралельної пластинки (системи паралельних атомних площин), що не дозволяє відрізнити дифракційні картини від центросиметричних та нецентросиметричних кристалів. Оскільки серед точкових груп лише 11 є центросиметричними, то саме вони й описують симетрію дифракційної картини, тобто закон Фріделя і є фізичним обґрунтуванням класів

Лауе. Звідси випливає, що кристалографічна група симетрії кристала може бути визначена з точністю до центра симетрії.

Закон Фріделя порушується для нецентросиметричних кристалів, коли виникає аномальне розсіяння зі зміною фаз, тобто поправка $\Delta f''$ додатна. Якщо деякі атоми розсіюють аномально, а деякі ні, то це веде до порушення амплітудних і фазових співвідношень. Відмінності в амплітудних складових можна вимірювати експериментально. Для центросиметричних кристалів зміна фази не приводить до порушення закону Фріделя. Якщо $\Delta f'' = 0$, то аномальне розсіяння відбувається без зміни фази і це справедливо у випадку, коли довжина хвилі аномально розсіяного випромінювання більша за довжину хвилі k -краю поглинання. За цих умов закон Фріделя виконується для кристалічних структур як із центром, так і без центра симетрії. Зазначимо, що при $\Delta f'' = 0$ поправка $\Delta f'$ може бути значною (див. рис. 3.20, б). Аномальне розсіяння без зміни фази можна використати для визначення відмінностей між схожими атомами у структурі в тих випадках, коли такі відмінності неможливо встановити, виходячи з хімічних даних або даних про геометрію структури. У таких випадках підбирають випромінювання таким чином, щоб аномальне розсіяння давали лише атоми одного сорту. Більш важливими є випадки, коли фаза змінюється, тобто $\Delta f'' \neq 0$, і тоді аномальне розсіяння дозволяє визначити фазові кути рефлексів (фази структурних амплітуд) від нецентросиметричних кристалів.

Із розглянутого матеріалу зрозуміло, що необхідною умовою для встановлення абсолютної конфігурації сполуки є наявність у структурі достатньо важкого атома, який може викликати значні відмінності в амплітудних складових. На практиці більш довгохвильове випромінювання є чутливішим до аномального розсіяння, що пов'язано зі збільшенням аномального розсіяння і для порівняно легких атомів, а також із розсіянням на великих кутах 2θ , де різниця у фазових складових стає більш помітною, завдяки чому збільшується чутливість методу. Фактично на лабораторному обладнанні можна встановити абсолютну конфігурацію сполуки за наявності у структурі атома з $Z \geq 11$, тобто, починаючи з 3-го періоду, а фактично з Si, P. Це означає, що для спо-

лук, до складу яких входять лише легкі атоми (органічні сполуки з атомами С, Н, N, О, F) установлення абсолютної конфігурації зазвичай неможливе.

Таким чином, відмінності в інтенсивності рефлексів використовують для визначення абсолютної конфігурації структури. Johannes M. Bijvoet був першим, хто використав ефект аномального розсіяння для визначення абсолютної конфігурації кристалічного зразка. Багато різних сполук у кристалічному стані (особливо природного походження), які досліджують науковці, часто мають спеціально введений хіральний центр, або можуть існувати у вигляді різних енантімерних форм (достатньо нагадати про розділення енантімерів у кристалічній формі Пастером за допомогою мікроскопа), а отже мати різну конфігурацію оптично активних центрів. Також є сполуки, які характеризуються певною полярністю розташування молекул у кристалах, що спричиняє анізотропію фізичних властивостей кристалів. Такі сполуки кристалізуються в нецентросиметричних, хіральних та полярних просторових групах (у всіх відсутній центр симетрії), завдяки чому вони і проявляють ряд незвичайних і корисних властивостей. Наприклад, сполуки з піро-, пьезо- або сегнетоелектричними властивостями, а також деякі з високо полярними молекулами, які найбільш яскраво виявляють деякі властивості, такі як генерація другої гармоніки. Тому визначення абсолютної конфігурації сполук для дослідників часто є окремим завданням структурних досліджень. Саме для таких випадків, завдяки деяким відмінностям в інтенсивностях фріделевих пар рефлексів, можна встановити, який саме оптичний ізомер представлений у даному кристалі або полярність кристала.

У випадках, коли йдеться про відповідні просторові групи, раніше просто використовували розрахунки для молекул в обох конфігураціях для оптично активних центрів (наприклад з ***R-S*-конфігураціями**). Для цього в розрахунки просто включали обидві конфігурації (іншу легко отримати інверсією координат усіх атомів при множенні координат на -1), оскільки інверсія координат атомів інвертує також конфігурацію оптичного центра. За відмінностями в *R*-факторах робили висновки про абсолютну конфігурацію даного зразка – варіант із нижчим (кращим) значенням *R*-фактора вважався вірним. Далі, зазвичай,

уточнювали структури в нецентросиметричних просторових групах з одним додатковим параметром Флака (названий на честь вченого, який його ввів), котрий має близьке до нуля значення, якщо конфігурація молекули правильна, та близький до одиниці, якщо ні. У разі отримання параметра Флака, значення якого близьке до одиниці, потрібно просто інвертувати координати атомів і повторити розрахунки.

Отже, для успішного визначення абсолютної конфігурації або полярності кристала необхідна достатня кількість фріделевих пар рефлексів та наявність хоча б одного більш-менш важкого атома в структурі.

Існують також пари просторових груп, які не розрізняють за допомогою систематичних погасань, але вони відрізняються, наприклад напрямком закручування (за годинниковою стрілкою або проти) гвинтових осей, які присутні в них – наприклад такі пари: $P4_12_12$ та $P4_32_12$, або $P6_122$ та $P6_522$. Для цих випадків слід проводити розрахунки й порівняння шляхом переходу у відповідні просторові групи.

Відмінності в інтенсивності фріделевих пар також можна використати для встановлення кристалічної структури протеїнових та інших макромолекул методом аномальної дисперсії (або MAD), який детальніше розглядається в розділі 4.

3.3. Поглинання у кристалі

У загальному випадку ослаблення інтенсивності (I) при проходженні через шар матеріалу завтовшки x задається рівнянням

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (3.90)$$

де I_0 – початкова величина інтенсивності; μ – лінійний коефіцієнт ослаблення розмірністю см^{-1} , якщо x у сантиметрах, і він визначає ослаблення інтенсивності рентгенівського випромінювання при проходженні шару завтовшки 1 см. Часто використовується масовий коефіцієнт поглинання, який визначає ослаблення рентгенівського пучка із площею поперечного перерізу 1 см^2 при проходженні через об'єм речовини масою 1 г. Якщо

товщина шару речовини дорівнює x см, то пучок із площею поперечного перерізу 1 см^2 проходить через об'єм, що дорівнює $(1 \times x) \text{ см}^3$, в якому міститься $m = \rho x$ грамів речовини, де ρ – густина у г/см^3 . Тоді рівняння (3.90) запишеться у вигляді

$$I = I_0 e^{-(\mu/\rho)m} = I_0 e^{-\mu_m m}, \quad (3.91)$$

де $\mu_m = \mu/\rho$ – масовий коефіцієнт ослаблення розмірністю $\text{см}^2/\text{г}$. Характерною особливістю μ_m є незалежність від агрегатного стану речовини, тобто коефіцієнт має однакове значення, наприклад для води, водяної пари та льоду. Часто для характеристики поглинальної здатності матеріалу використовують поняття товщини шару (Δ), при проходженні через який інтенсивність зменшується удвічі, тобто $I = I_0/2$. Тоді згідно з рівнянням (3.90) отримуємо

$$\Delta = \frac{\ln 2}{\mu}. \quad (3.92)$$

Зазначимо, що застосування різноманітних корекцій масиву даних, які враховують поглинання у кристалі не тільки первинного пучка, а й дифрагованих променів, мають важливе значення в сучасному дифракційному експерименті. Це обумовлено значною анізотропією форми реальних кристалів (кристали у вигляді призм, паралелепіпедів, пластинок, голок), у результаті чого промені проходять у кристалі різну відстань залежно від напрямку та кута дифракції, що й спричиняє необхідність подібної корекції. Для прецизійних вимірювань часто експериментатори роблять із кристала кульку, поглинання в якій є ізотропним незалежно від напрямку та орієнтації зразка. Проте це неможливо при масових рутинних дослідженнях, а також у багатьох інших випадках, обумовлених розшаруванням/розтріскуванням кристалів при механічній обробці, їх нестабільністю тощо. Тому для корекції ефектів поглинання у кристалі запропоновано багато різноманітних методів – аналітичних, напівемпіричних та емпіричних. Одними з найпоширеніших методів врахування поглинання у кристалі є такі:

індексування граней кристала та внесення даних про відстань від центра кристала до кожної грані, що потребує якісної огранки кристала;

азимутальне сканування певних рефлексів із метою отримання залежності кривої поглинання від кута обертання кристала навколо осі;

мультисканування, що передбачає введення поправки на поглинання у кристалі при вивченні амплітуд симетрично еквівалентних рефлексів у різних зонах сфери Евальда, що потребує збирання та обробки великої кількості еквівалентних рефлексів.

Метод азимутального сканування широко використовувався на дифрактометрах із точковими детекторами, а методи мультисканування і, особливо індексування граней кристала, набули поширення на сучасних дифрактометрах з 2D-детекторами, які мають програмне забезпечення і здатні швидко накопичувати велику кількість симетрично еквівалентних рефлексів, необхідних фактично лише для введення корекції на поглинання методом мультисканування (усереднення великої кількості симетрично еквівалентних рефлексів допомагає також точніше визначити інтенсивності окремих рефлексів).

У реальних кристалах інколи можна спостерігати також ефект **екстинкції** (ідеться про вторинну екстинкцію), обумовлений тим, що вже дифрагований у кристалі промінь зазнає вторинної дифракції від атомних площин, які наявні у кристалі й відповідають умовам конструктивної інтерференції та дифракції. Зрозуміло, що в такому випадку частина енергії розсіюється, а значна частина енергії дифрагованого променя вже не потрапляє до детектора в очікуваному місці, що призводить до зниження інтенсивностей таких окремих рефлексів. Із цього випливає, що дифракційна картина може мати надлишок окремих рефлексів, які не вкладаються в загальну дифракційну картину для кристала. Екстинкція найпомітніша на малих кутах дифракції і для найбільш сильних рефлексів, що може приводити до значних відхилень виміряної та розрахованої інтенсивностей. Урахування вторинної екстинкції можливе лише за отримання повної моделі кристала, звідки можна розрахувати умови вторинної дифракції конкретних атомних площин у кристалі та кількісні характеристики і відкоригувати дані на фінальних стадіях обчислень.

3.3.1. Флуоресцентне поглинання

Як відомо, у процесі поглинання рентгенівських квантів відбувається іонізація енергетичних рівнів атомів, що супроводжується появою флуоресцентного (вторинного) випромінювання та вибиванням електронів (фото- або оже-електронів). Таким чином, процеси поглинання у кристалах тісно пов'язані із флуоресценцією. Іншою причиною ослаблення рентгенівських променів при взаємодії з речовиною є розсіювання, що відбувається когерентно або некогерентно. Оскільки процеси поглинання та розсіювання рентгенівських променів проходять незалежно, то сумарний коефіцієнт ослаблення можна подати у вигляді суми відповідних коефіцієнтів:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma_{\text{ког}}}{\rho} + \frac{\sigma_{\text{нк}}}{\rho}, \quad (3.93)$$

де τ – лінійний коефіцієнт істинного поглинання, $\sigma_{\text{ког}}$ та $\sigma_{\text{нк}}$ – коефіцієнти ослаблення, обумовлені когерентним та некогерентним розсіюванням, відповідно. Масовий коефіцієнт ослаблення складної хімічної речовини розраховується за адитивною схемою з урахуванням масової частки кожного елемента:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} = \sum_i C_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i, \quad (3.94)$$

де C_i – масова частка i -го елемента у сполучі.

Розглянемо, для прикладу, розрахунок масового μ_m та лінійного μ коефіцієнтів ослаблення $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання для сплаву Al_2Cu із густиною $4,35 \text{ г/см}^3$. Масові частки алюмінію та міді у сплаві такі: $C_{\text{Al}} = 2 \cdot 27 / (2 \cdot 27 + 63,5) = 0,46$; $C_{\text{Cu}} = 63,5 / (2 \cdot 27 + 63,5) = 0,54$. Із довідникових матеріалів маємо $\rho(\text{Al}) = 2,70 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{Cu}) = 8,93 \text{ г/см}^3$, $\mu_m(\text{Al}) = 48,6 \text{ см}^2/\text{г}$, $\mu_m(\text{Cu}) = 52,9 \text{ см}^2/\text{г}$. Підставивши отримані значення в рівняння (3.94), знаходимо $\mu_m = 0,46 \times 48,6 + 0,54 \times 52,9 = 50,9 \text{ см}^2/\text{г}$, звідки $\mu = 50,9 \times 4,35 = 221,4 \text{ см}^{-1}$.

Поглинання рентгенівських променів залежить не лише від товщини шару, через який вони проходять, але й від природи

речовини та довжини хвилі. Очевидно, що короткохвильове (жорстке) випромінювання поглинається одним і тим самим матеріалом менше, ніж довгохвильове (м'яке) випромінювання. Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі показана на рис. 3.35 і характеризується наявністю значних "стрибків" при певних значеннях λ .

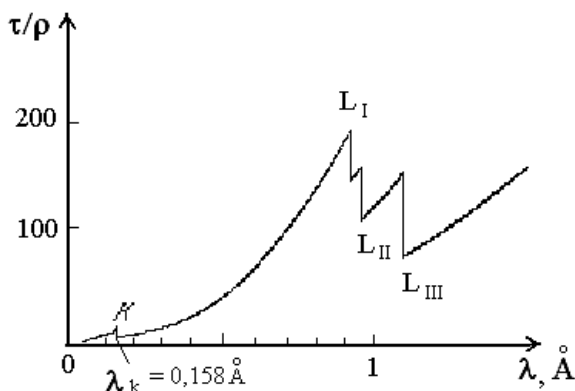


Рис. 3.35. Крива залежності істинного коефіцієнта поглинання від довжини хвилі рентгенівського випромінювання

Природа "стрибків" поглинання зумовлена тим, що при поступовій зміні довжини хвилі, наприклад зменшенні, енергія рентгенівського кванта досягає значення, достатнього для іонізації певного (M, L, K) енергетичного рівня атома, що приводить до появи флуоресцентного випромінювання та фотоелектронів. Зрозуміло, що при іонізації L-рівня можливе виникнення кількох "стрибків", а K-рівня – один. "Стрибки" поглинання спостерігаються при фіксованих довжинах хвилі, значення яких добре відомі й називаються *краєм поглинання* з указуванням енергетичного рівня електрона, наприклад, K-край поглинання. За межами краю поглинання $\tau/\rho \sim \lambda^3$.

Поглинання різко зростає зі збільшенням порядкового номера елемента, що задається співвідношенням $\tau/\rho \sim Z^3$. У цілому можна вважати, що для коефіцієнта поглинання існує наближене співвідношення

$$\tau/\rho \approx \text{const} \lambda^3 Z^3 \quad (3.99)$$

із невеликими відхиленнями при більш точному оцінюванні.

Наявність краю поглинання на кривих $\tau/\rho = f(\lambda)$ ефективно використовується для фільтрації рентгенівських променів, наприклад для виділення в характеристичному спектрі K_α -ліній. Для цього виготовляється фільтр (тонка фольга, пресований порошок) з елемента, К-край поглинання якого міститься між λ_{K_β} та λ_{K_α} . Після проходження цього фільтра (β -фільтра) у спектрі залишається лише λ_{K_α} . Зазвичай товщина β -фільтра вибирається такою, щоб після його проходження відношення інтенсивностей $I_{K_\alpha} : I_{K_\beta} \approx 600:1$. Це досить простий та ефективний метод фільтрації характеристичного випромінювання, який широко застосовується в рентгенодифракційних дослідженнях. Наприклад, для трубки з мідним анодом ($\lambda_{K_\beta} = 1,39217 \text{ \AA}$, $\lambda_{K_\alpha} = 1,541838 \text{ \AA}$) як β -фільтр використовується фольга з нікелю, К-край поглинання якого реалізується при $\lambda_K = 1,488 \text{ \AA}$. Після проходження β -фільтра характеристичний спектр набуває вигляду, показаного на рис. 3.36.

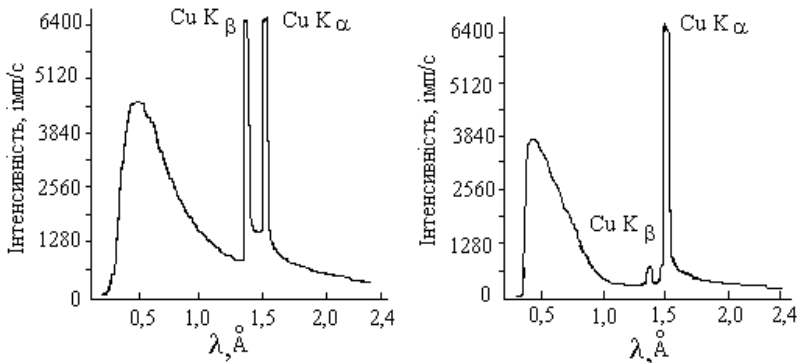


Рис. 3.36. Характеристичний спектр рентгенівської трубки з мідним анодом до (ліворуч) та після (праворуч) проходження β -фільтра

Часто для монохроматизації рентгенівських променів, особливо низької інтенсивності, окрім кристалічних монохроматорів, котрі працюють на принципі відбивання від певної системи міжатомних площин, використовують диференціальні фільтри або фільтри Росса. Диференціальні фільтри – це два окремі фільтри, перший з яких виготовлено з елемента, K -край поглинання якого (λ'_K) міститься між λ_{K_β} та λ_{K_α} лініями характеристичного спектра, а другий – з елемента, k -край поглинання якого (λ''_K) дещо перевищує λ_{K_α} . Для подальшого використання проводиться балансування обох фільтрів, тобто товщина їх підбирається таким чином, щоб за межами спектрального вікна ($\lambda''_K - \lambda'_K$) поглинання обох фільтрів було однаковим. Тоді різниця в інтенсивності випромінювання, що пройшло через перший фільтр (I_1) та другий фільтр (I_2) $\Delta I = I_1 - I_2$ даватиме досить вузьку K_α -лінію характеристичного спектра з півшириною $\lambda''_K - \lambda'_K$. Фактично, фільтри Росса виступають у ролі монохроматора, суттєвою перевагою якого порівняно із кристалічними монохроматорами є висока інтенсивність виділеної K_α -лінії, високий ступінь монохроматизації та відсутність гармонік із довжиною хвилі $\lambda/2$, які виникають при використанні кристалічного монохроматора. Принцип дії диференціальних фільтрів показано на рис. 3.37. Зауважимо, що у разі використання характеристичного випромінювання трубки з мідним анодом один з диференціальних фільтрів виготовляють із нікелевої фольги ($\lambda_K=1,488 \text{ \AA}$), а другий – із кобальтової ($\lambda_K=1,608 \text{ \AA}$). Для виготовлення фільтрів можна застосовувати, наприклад оксиди відповідних елементів.

Цікавою особливістю рентгенівського спектра поглинання (РСП) є наявність осциляцій відносно малої амплітуди на кривій $\mu(\omega)$, де ω – частота, якщо енергія рентгенівських квантів на 30–1000 еВ перевищує поріг іонізації даного атомного рівня (рис. 3.38). Характер цих осциляцій визначається ближнім оточенням атомів, котрі іонізуються і не залежать від наявності чи відсутності дальнього порядку. Аналіз тонкої структури рентгенівських спектрів поглинання, відомий у літературі як метод EXAFS-спектроскопії (extended X-ray absorption fine structure) дозволяє в багатьох випадках досить просто і надійно визначи-

ти відстань від поглинаючого атома до найближчих сусідів із точністю до $0,01 \text{ \AA}$, а до більш далеких – із точністю до $0,1 \text{ \AA}$. Можна також знайти тип сусідніх атомів, амплітуди теплових коливань, координаційні числа. Локальне оточення поглинаючого атома фіксується на відстані до $5\text{--}7 \text{ \AA}$.

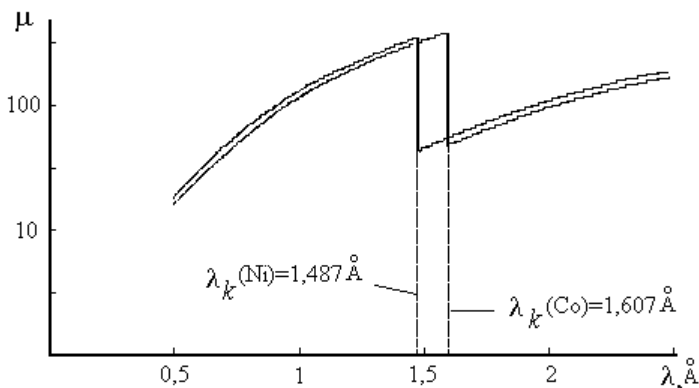


Рис. 3.37. Залежність масового коефіцієнта поглинання (у логарифмічному масштабі) кобальту та нікелю від довжини хвилі.

Показано спектральне вікно, що "виризає" монохроматизоване характеристичне випромінювання рентгенівської трубки з мідним анодом

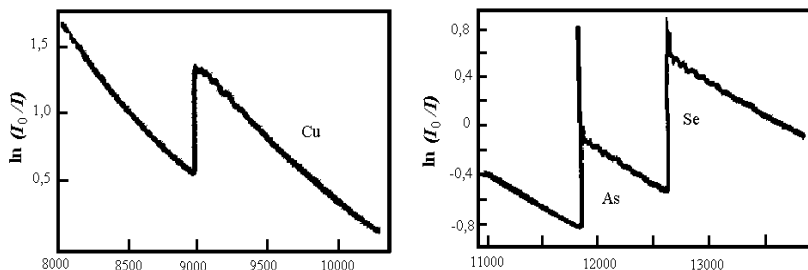


Рис. 3.38. Рентгенівські спектри поглинання для CuAsSe_2 в області К-краю Cu, As та Se з EXAFS-осциляціями

Тонку структуру РСП можна спостерігати у кристалічних та аморфних зразках, складних молекулах, твердих розчинах і т. д. При дослідженні поверхневих шарів визначають залежність потоку вторинних заряджених частинок, котрі утворюються в ході заповнення електронних вакансій іонізованих атомних рівнів, від частоти первинного рентгенівського випромінювання. До таких частинок належать: швидкі оже-електрони з енергіями в кілька сотень електрон-вольт; повільні електрони, котрі утворюються при гальмуванні швидких електронів у середовищі; іони, що вилітають із поверхні зразка під дією рентгенівського випромінювання. Через малу довжину вільного пробігу заряджених частинок у матеріальному середовищі усі методики, які засновані на реєстрації таких частинок, дають інформацію про стан атомів поверхневих шарів. Тому вони отримали назву *поверхнева (surface) EXAFS* або скорочено *SEXAFS*.

Тонка структура РСП обумовлена тим, що "вибитий" рентгенівським квантом електрон у вигляді сферичної розбіжної хвилі поширюється від поглинаючого атома і, розсіюючись на найближчому атомі, формує вторинну електронну хвилю, яка після розсіювання на поглинаючому атомі інтерферує з первинною хвилею. Результатом цих процесів є поява осциляцій на кривій $\mu(\omega)$ поблизу порога поглинання.

Зважаючи на відносно малу амплітуду осциляцій, криву РСП необхідно отримувати з роздільною здатністю не менше 5 еВ та відносною похибкою не менше 10^{-3} для чого використовують потужні джерела рентгенівського випромінювання. Найчастіше використовують високоінтенсивний неперервний рентгенівський спектр синхротронного випромінювання від електронних накопичувачів. Водночас в останні роки застосовують спектрометри на основі лабораторних рентгенівських апаратів із потужними трубками і високоефективною системою реєстрації – вигнуті кристали-аналізatori та багатокординатні детектори, що дозволяють фіксувати одночасно весь спектр РСП.

В основі методу лежить вимірювання коефіцієнта лінійного поглинання в досліджуваному зразку за різних значень частот (ω) рентгенівського випромінювання. Найчастіше EXAFS для атомів, розташованих в об'ємі, отримують методом "на проходження" рентгенівського випромінювання через зразок певної

товщини (рис. 3.39), де 1 – джерело рентгенівського випромінювання з неперервним спектром, 2 – монохроматор із коліматором, що виділяє випромінювання потрібної частоти, 3 – пролітний детектор для вимірювання інтенсивності $I_0(\omega)$, що проходить через зразок, 4 – зразок, 5 – детектор для вимірювання інтенсивності випромінювання $I(\omega)$, що пройшло через зразок.

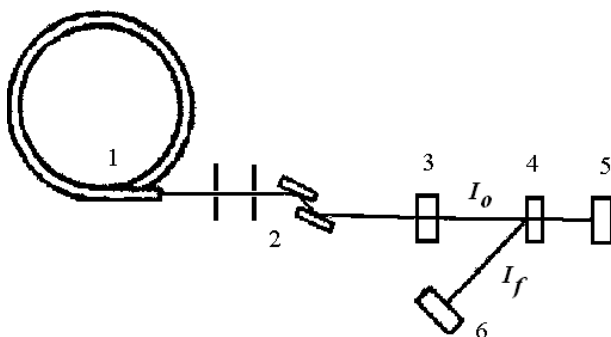


Рис. 3.39. Схема приладу для вимірювання EXAFS

Лінійний коефіцієнт поглинання $\mu(\omega)$ розраховують за допомогою рівняння

$$\mu(\omega) = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0(\omega)}{I(\omega)}, \quad (3.96)$$

де x – товщина зразка. Зв'язок $\mu(\omega)$ із функцією $\chi(\omega)$, що визначає осциляції на кривій поглинання і носить назву нормалізованої EXAFS, задається рівнянням

$$\mu(\omega) = \mu_b(\omega) + \mu_0(\omega) \{1 + \chi(\omega)\}, \quad (3.97)$$

де $\mu_b(\omega)$ – коефіцієнт поглинання, обумовлений усіма електронами, за винятком тих, що належать енергетичному рівню зі стрибком іонізації при ω_p , μ_0 – коефіцієнт поглинання при $\omega > \omega_p$ для зразка, який складається лише з поглинаючих атомів. Розрахунок коефіцієнтів $\mu_b(\omega)$ та $\mu_0(\omega)$, зображених на рис. 3.40, виконується так: при $\omega < \omega_p$ маємо $\mu_b(\omega) = \mu_0(\omega)$, а в області $\omega > \omega_p$ описується залежністю

$$\mu_b(\varpi) = \frac{A}{\varpi^3} + \frac{B}{\varpi^4}, \quad (3.98)$$

де A і B знаходять за методом найменших квадратів. Для їх коректного визначення залежність $\mu(\omega)$ починають знімати при значеннях енергії, які на 300–500 еВ нижчі за ω_{Π} . Метод визначення $\mu_0(\varpi)$ базується на тому, що ця функція є досить гладкою і може описуватись поліномом малого степеня, коефіцієнти якого підбирають мінімізацією виразу

$$\int_{\varpi_{\min}}^{\varpi_{\max}} [\mu(\varpi) - \mu_b(\varpi) - \mu_0(\varpi)]^2 q(\varpi) d\varpi. \quad (3.99)$$

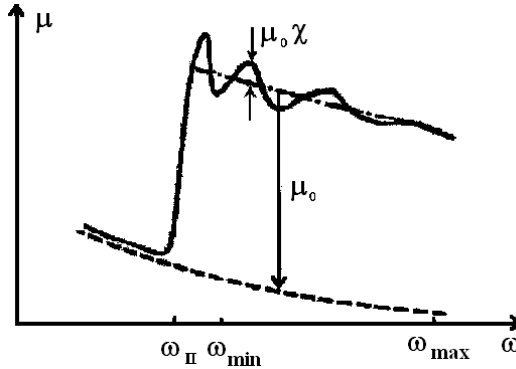


Рис. 3.40. Типова крива $\mu(\omega)$ поблизу краю поглинання:

суцільна лінія – μ_1 , штрих-пунктирна – $(\mu_b + \mu_0)$,
штрихова – μ_b

Вагову функцію $q(\omega)$ вибирають таким чином: по-перше, щоб компенсувати зменшення виразу у квадратних дужках при віддаленні від ω_{Π} , по-друге, щоб усі ділянки області інтегрування давали рівномірний внесок у (3.99). Після визначення $\mu_b(\varpi)$ та $\mu_0(\varpi)$ знаходять функцію $\chi(\omega)$, з якої далі розраховують $\chi(k)$, де k – хвильове число фотоелектрона $k = (\varepsilon - E_0)^{1/2}$, а E_0 – енергетичний параметр, котрий визначають у процесі обробки екс-

периментальних даних. Отримана функція $\chi(k)$ безпосередньо зв'язана зі структурними параметрами найближчого оточення поглинаючого атома:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kr_j} \exp(-2k^2 \delta_j^2) F_j(k) D_j(k) \sin[2kr_j + \delta_j(k)], \quad (3.100)$$

де N_j – кількість найближчих атомів j -го типу, $F_j(k)$ – їх амплітуда, δ_j – середньоквадратична ширина гаусіани, що описує розподіл атомів j -го стану у сферичному шарі на відстані r_j від поглинаючого атома. Фактор $D_j(k) \leq 1$ враховує втрати за рахунок багатоелектронних збуджень непружного розсіяння, $\delta_j(k)$ – зсув фаз при розсіянні сферичної хвилі на атомному потенціалі. Якщо $F_j(k)$ та $\delta_j(k)$ розраховані теоретично і задані у вигляді таблиць, то значення N_j, r_j та δ_j^2 знаходять шляхом мінімізації різниці між експериментальною та розрахованою за рівнянням (3.100) функціями $\chi(k)$.

3.3.2. Основи рентгеноспектрального аналізу

Враховуємо, що характеристичне випромінювання К- та L-серій виникає унаслідок переходів електронів на внутрішніх енергетичних рівнях. Енергія електронів цих рівнів практично не залежить від валентного стану атома та типу хімічного зв'язку, в якому він бере участь. Тому довжина хвиль указаних серій не залежить від того, до складу якої сполуки входить даний атом. Таким чином, виникає можливість визначити наявність атомів певних елементів, аналізуючи спектр характеристичного випромінювання, що виникає при бомбардуванні електронами досліджуваного зразка, який фактично виконує функцію анода рентгенівської трубки. Оскільки при цьому характеристичне випромінювання містить значний набір спектральних ліній від

різних атомів, то їх розкладають у спектр шляхом відбивання від монокристала, вирізаного таким чином, що площини (hkl) паралельні відбиваючій поверхні. З рівняння Брега $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ видно, що змінюючи кут θ , під яким рентгенівське випромінювання "падає" на кристал, можна поступово виділити весь спектр. При цьому за значеннями довжин хвиль спектральних ліній визначають якісний склад зразка, що аналізується, а за їх інтенсивністю – кількісний вміст елементів. В основі якісного аналізу лежить закон Мозлі, який встановлює однозначне співвідношення між довжиною хвилі характеристичного спектра елемента та його порядковим номером. Отже, якісний аналіз полягає в ідентифікації ліній характеристичного спектра, випромінюваного зразком, та визначення за цими лініями елементного складу зразка. Кількісний аналіз ґрунтується на вимірюванні інтенсивності ліній окремих елементів, що входять до складу зразка. Інтенсивність кожної лінії характеристичного спектра (I_i) цього елемента залежить від його вмісту та буде пропорційною його концентрації (C_i): $I_i \approx C_i$. При кількісному аналізі вимірюється інтенсивність лінії елемента у зразку I_x та інтенсивність цієї самої лінії у стандартному (еталонному) зразку I_0 , елементний склад якого точно відомий. Якщо концентрація даного елемента в еталонному зразку становить C_0 , то його концентрація C_x у досліджуваному зразку розраховується за співвідношенням

$$C_x = C_0(I_x / I_0).$$

Детальніший підхід передбачає необхідність врахування ефекту поглинання як первинного, так і вторинного випромінювання, що вказує на залежність інтенсивності аналітичної лінії елемента від хімічного складу зразка. Елемент вважається наявним, якщо у спектрі виявлено дві лінії його характеристичного випромінювання. Описаний принцип складає основу рентгеноспектрального аналізу, який характеризується високою прецизійністю, надійністю, швидкістю і широко використовується в науці та техніці. Чутливість (мінімальний вміст елемента) аналізу складає 0,1–0,001 % та зменшується при переході від важких еле-

ментів до легких. Сучасні прилади дозволяють аналізувати вміст у зразках таких легких елементів: берилій ($Z=4$) та літій ($Z=3$).

Рентгеноспектральний аналіз є одним із прикладів ефективного застосування рентгенівських променів в аналітичній практиці і, зазвичай, реалізується у трьох варіантах: емісійний – за первинними характеристичними спектрами; флуоресцентний – за вторинними характеристичними спектрами; абсорбційний – за спектрами поглинання.

Емісійним методом досліджують спектр речовини, розміщеної на аноді рентгенівської трубки. При бомбардуванні речовини пучком високоенергетичних електронів виникає первинне характеристичне випромінювання, котре проходить через щілину Соллера (набір плоскопаралельних пластин, що "вирізають" паралельний пучок). Це первинне випромінювання розкладається у спектр за допомогою монокристала та реєструється детектором. Чутливість аналізу становить 0,1–0,01 %, похибка кількісного визначення складає 2–5 %. До недоліків методу належать такі:

1 – тривалість аналізу, пов'язана з нанесенням досліджуваної речовини на анод розбірної рентгенівської трубки та її подальшим вакуумуванням;

2 – розігрівання речовини та її можливе випаровування під дією електронного пучка, що спричиняє порушення вакууму та зміну хімічного складу;

3 – наявність фону у вигляді суцільного рентгенівського спектра, що необхідно враховувати при визначенні інтенсивності ліній характеристичного спектра.

Принцип емісійного методу лежить в основі **мікрорентгено-спектрального аналізу**, котрий дозволяє проводити аналіз елементного складу зразка в дуже малих (локальних) об'ємах. У такому приладі (**мікроаналізаторі**) вузький пучок електронів, сформований електронним зондом, збуджує характеристичне випромінювання в мікрооб'ємі шліфа, що відіграє роль анода. Діаметр зонда становить 0,1–3,0 мкм, досягаючи в сучасних моделях растрового електронного мікроскопа 5–10 Å. Характеристичне випромінювання розкладається у спектр за допомогою вигнутого кристала із подальшою реєстрацією детектором рентгенівських квантів. Наявність оптичного мікроскопа дозволяє досліджувати конкретну ділянку поверхні шляхом переміщення

зразка, що дає можливість визначати вміст конкретного елемента у вибраній точці, а також розподіл його концентрації вздовж вибраного напрямку. У растрових мікроаналізаторах електронний зонд сканує поверхню шліфа з лінійними розмірами 100–500 мкм. При цьому кристал спектрометра та детектор виставляються таким чином, аби зареєструвати певну спектральну лінію елемента, що аналізується. Прилад комплектується електронно-променевою трубкою, на екрані якої отримують збільшене у 250–10 000 раз зображення ділянки поверхні шліфа. Місця розміщення даного елемента виявляються у вигляді світлих плям, яскравість яких пропорційна вмісту елемента в точках поверхні зразка. Відносна чутливість методу складає 0,1–0,01 %, похибка кількісного визначення 1–10 %.

Флуоресцентний метод полягає у використанні характеристичного спектра досліджуваного зразка при опромінюванні первинним рентгенівським випромінюванням. Для цього зразок розміщують поблизу анода потужної рентгенівської трубки, випромінювання якої приводить до іонізації енергетичних рівнів атомів зразка і появи вторинного (флуоресцентного) характеристичного випромінювання, котре колімується (щілина Соллера), розкладається у спектр, детектується та аналізується. При дослідженні легких елементів спостерігається великий вплив середовища на спектр характеристичного випромінювання. Тому камеру зі зразком вакуумують або заповнюють гелієм, оскільки довгохвильове низькоенергетичне випромінювання, що при цьому використовується, ефективно поглинається повітрям. Аналіз проводиться без розкладання зразка. Можна досліджувати як тверді зразки (порошки, сплави), так і рідини.

Незалежно від способу генерації, характеристичне випромінювання від досліджуваного зразка необхідно розкласти у спектр для подальшої ідентифікації довжин хвиль та інтенсивності ліній. Для цього використовуються спектрометри, обладнані плоским або вигнутим кристал-аналізатором. Схему спектрометра із плоским кристалом, котрий здебільшого використовується у флуоресцентному методі, зображено на рис. 3.41.

Рентгенівські промені від трубки 2 генерують вторинне характеристичне випромінювання зразка 1, котре колімується щілиною Соллера 3, відбивається від кристала 4 і, після проходження

другої щілини Соллера, реєструється лічильником 5. Друга щілина потрібна для того, щоб відібрати для реєстрації рентгенівське випромінювання, відбите від кристала під кутом Брега.

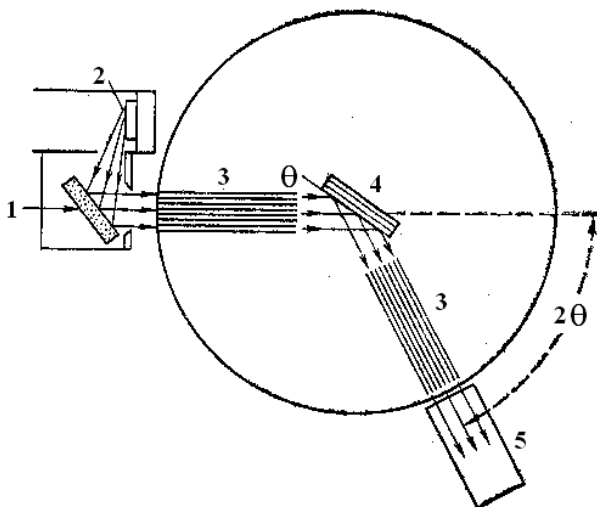


Рис. 3. 41. Схема спектрометра із плоским кристалом-аналізатором

Кристал обертається навколо осі, що проходить через його поверхню, із кутовою швидкістю ω , а лічильник із другою щілиною Соллера – зі швидкістю 2ω . У результаті при довільному положенні поверхні кристала кут падіння променів θ дорівнює куту відбивання. Аналогічний принцип фокусування застосовують у рентгенівських дифрактометрах. Поверхня кристала паралельна вибраній системі кристалографічних площин (hkl) із відповідним значенням міжплощинної відстані d_{hkl} , у результаті цього при зміні кута θ у вторинному характеристичному випромінюванні можна виділити лінії від усіх елементів, що входять до складу досліджуваного зразка. Отримана інформація задається у вигляді залежності $I(\theta)$, котра легко перераховується в $I(\lambda)$ із використанням рівняння Вульфа – Брега. Оскільки дифракцію рентгенівських променів можна розглядати як інтерференцію хвиль, розсіяних атомними площинами, то вигідним є вибір мо-

нокристалів, що складаються з легких атомів із малим коефіцієнтом поглинання. У цьому випадку промені глибше проникають у монокристал і в інтерференції бере участь більша кількість атомних площин, що мінімізує втрати інтенсивності при розкладанні вторинного випромінювання у спектр. З огляду на це як кристал-аналізатор використовують фторид літію, графіт, кремній, кварц, алюміній та ін. При розкладанні у спектр довгохвильового випромінювання доцільно використовувати, як це впливає з рівняння Вульфа – Брега, кристали з великими міжплощинними відстанями на основі солей важких металів стеаринової, бегенової та лігноцеринової кислот.

Для отримання спектра $I(\theta)$ необхідно, щоб флуоресцентне випромінювання від зразка потрапляло, згідно з рівнянням Брега, на кристал-аналізатор точно під кутом θ в усіх його точках. На практиці завжди існує певна невизначеність кута падіння і випромінювання падає на кристал-аналізатор під кутом $\theta \pm \Delta\theta$, що обумовлено неточковістю джерела випромінювання, розбіжністю вторинних променів, мозаїчністю поверхні монокристала та іншими факторами. Це приводить до розмиття спектра $I(\theta)$ і, як наслідок, до зменшення роздільної здатності методу в цілому. Застосування колімації падаючого на монокристал випромінювання з використанням багатопластинчастого плоскопаралельного коліматора Соллера (щілина Соллера) уможливило зменшення $\Delta\theta$. Однак виявилось, що, окрім втрат інтенсивності, які є неминучими при застосуванні коліматора, роздільна здатність у такому варіанті залежить не лише від рівня колімації $\Delta\theta$, але й від кута θ , тобто буде різною для різних хвиль в отриманому спектрі $I(\theta)$. Ефективнішим є застосування вигнутих кристалів, до яких належать кварц, алюміній, хлорид натрію, і які є досить міцними на згин та не розколюються при механічній обробці. Радіус кривизни кристала дорівнює діаметру фокальної площини, що забезпечує фокусування відбитих променів. У схемі Іоганна аналізується розбіжний пучок флуоресцентного випромінювання, а кристал вигинається так, щоб відбиваючі площини були паралельні зовнішній поверхні кристала (рис. 3.42, а). Флуоресцентне випромінювання від зразка 1, збуджене рентгєнівською трубкою 2, через щілину 5, розміщену на фокальному

колі 7 радіусом R , потрапляє на кристал, що вигнутий по циліндричній поверхні радіусом $2R$ із центром у точці O . Випромінювання попадає на кристал під кутом θ до атомних площин, паралельних поверхні кристала, далі дифрагує під кутом θ і фокусується на колі симетрично щілині 5. У фокусі дифрагованих променів розміщують діафрагму 6, призначення якої – убезпечити детектор 4 від потрапляння стороннього розсіяного випромінювання. Недоліком методу є розфокусування дифрагованих променів на детекторі при малих кутах θ , що приводить до розмиття спектральних ліній. Справді, промені, відбиті від кристала в точках A та B , не перетинаються на фокальному колі спектрометра, унаслідок чого спектральні лінії зразка розмиваються. Умови фокусування повністю виконуються для променів, відбитих у точці C , де відбиваючі площини кристала строго паралельні фокальному колу. Враховуючи це, метод ефективно використовується в області великих кутів відбивання ($\theta \geq 20^\circ$), що відповідає спектральній області з довжинами хвиль $\lambda > 1,45 \text{ \AA}$.

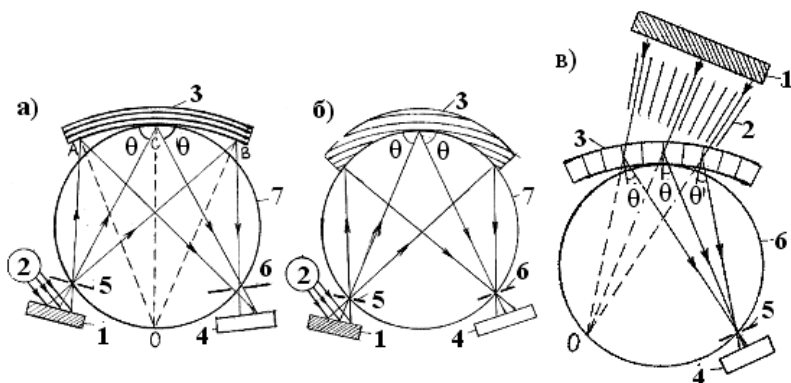


Рис. 3.42. Спектрометричні схеми Іоганна (а), Іоганссона (б) та Кошуа (в)

Для усунення зазначеного недоліку, радіус кривизни кристала повинен збігатися з радіусом фокального кола R , що реалізовано в методі Іоганссона. Для цього у плоскому кристалі вишлі-

фовується циліндрична поверхня, радіус якої дорівнює діаметру фокального кола $2R$. Далі кристал вигинають таким чином, щоб вишліфувана відбиваюча поверхня розміщувалась по радіусу фокального кола. При цьому відбиваючі площини виявляються вигнутими з радіусом $2R$, а ділянки кристала, на яких відбувається розсіяння та дифракція, лежать на колі радіусом R (рис. 3.42, б). Схема методу Іоганссона в цілому збігається зі схемою Іоганна, відрізняючись від останньої тим, що поверхня кристала щільно прилягає до фокального кола, забезпечуючи точне фокусування спектра при довільних значеннях кута θ . Ця схема помітно розширює область довжин хвиль, в якій може бути зареєстрований спектр на одному спектрометрі, збільшує інтенсивність зареєстрованих ліній при одночасному зростанні їх контрастності та дозволяє суттєво зменшити час експозиції. Спільним недоліком схем Іоганна та Іоганссона є зменшення роздільної здатності зі зменшенням довжини хвилі випромінювання, що робить їх незручними для використання в короткохвильовій області. У цій області доцільніше використовувати не брегівську дифракцію, а дифракцію при проходженні тонкого монокристала. Модифікація схеми Іоганна для короткохвильової області відома як схема Кошуа (рис. 3.42, в). Фокусування здійснюється при проходженні рентгенівських променів через тонку монокристалну пластинку, радіус вигину якої дорівнює діаметру фокального кола. Метод Кошуа використовується в області довжин хвиль $0,6\text{--}1,7 \text{ \AA}$.

Флуоресцентний метод має ряд переваг перед емісійним:

- 1) спрощена схема експерименту, при якій зразок розміщується поза вакуумним об'ємом рентгенівської трубки, що забезпечує швидку зміну зразків;
- 2) зразок у процесі дослідження не нагрівається, що забезпечує незмінність його хімічного складу;
- 3) у характеристичному спектрі зразка відсутній фон неперервного спектра, завдяки чому збільшується контрастність аналітичних ліній та чутливість аналізу.

З огляду на зазначені особливості, метод відзначається високою чутливістю на рівні $0,04\text{--}0,0005 \%$. До недоліків методу належать такі:

- низька інтенсивність вторинних спектрів, яка обумовлює необхідність використання сучасних багатоканальних детекторів;
- інтенсивність аналітичних ліній суттєво залежить від загального складу зразка, особливо за наявності перешкоджаючих визначенню елементів.

Поряд із традиційним флуоресцентним методом, в якому вторинне характеристичне випромінювання зразка розкладається у спектр за допомогою кристала (дисперсійний метод), широкого поширення набули **безкристальні (бездисперсійні) рентгенофлуоресцентні апарати**, які характеризуються високою світлосилою. Останнє пов'язане з тим, що при колімації та відбиванні від кристала, унаслідок ослаблення інтенсивності, реєструється $\sim 10^{-6}$ потоку вторинного випромінювання, а при безкристальному аналізі – до 10^{-1} – 10^{-2} . Це дало можливість замінити потужні рентгенівські трубки на мініатюрні із потужністю 0,5–10 Вт або на радіоізотопні (^{55}Fe , ^{117}Pm , ^{109}Cd) джерела випромінювання. Для аналізу використовують два підходи – селективного підрахунку та селективної фільтрації. У першому випадку аналіз вторинного випромінювання проводять амплітудним аналізатором, що дозволяє виділити (відфільтрувати) від пропорційного лічильника ті імпульси, котрі відповідають квантам аналітичної спектральної лінії потрібного елемента у складі досліджуваного зразка. Цей метод дозволяє аналізувати елементи, котрі відрізняються щонайменше на три атомні номери.

Метод селективної фільтрації застосовується для аналізу вмісту елементів із близькими атомними номерами, використовуючи для виділення аналітичної спектральної лінії конкретного елемента фільтри Росса. Для кожного елемента необхідно мати свій фільтр Росса, що ускладнює проведення аналізу. Непридатний цей метод і для аналізу легких елементів. Для цього використовують відбивні дзеркальні фільтри з полістирольним покриттям, які виставляють під відповідним, залежно від елемента, значенням кута.

До позитивних якостей безкристальних аналізаторів належать: їх низька енергоємність, портативність та відносно мала вага, тому вони можуть ефективно використовуватися в польових умовах. Завдяки високій світлосилі та малій відстані між зразком та детектором вони можуть застосовуватися при аналізі

легких елементів, починаючи з алюмінію, без вакууму. Найдоцільніше безкристалні аналізатори використовувати при серійному аналізі однотипних зразків, розрахованих на обмежену кількість елементів в умовах заводських лабораторій.

Водночас межа чутливості безкристалних аналізаторів на 1–2 порядки вища ніж у традиційній методиці з використанням кристала і поступається останній у точності аналізу при вмісті елемента в досліджуваному зразку $\leq 0,1\text{--}0,5\%$.

Абсорбційний метод визначення вмісту даного елемента базується на аналізі спектрів поглинання досліджуваним зразком неперервного та характеристичного спектрів рентгенівських променів. Ідея методу така. Якщо суцільне рентгенівське випромінювання пропустити через зразок та розкласти у спектр, то поблизу краю поглинання елемента, що аналізується, спостерігатиметься різкий стрибок інтенсивності, який залежить від товщини поглинаючого шару, а, отже, від концентрації цього елемента. Зазвичай зразок у вигляді розчину поміщають у кювету зі слабопоглинаючого матеріалу і вимірюють інтенсивності I_1 та I_2 відповідно з довгохвильової та короткохвильової сторін стрибка поглинання, відношення яких задається рівнянням

$$\frac{I_1}{I_2} = \exp(kp), \quad (3.101)$$

де k – характеристична константа для елемента, котру визначають експериментально, p – маса елемента у грамах, що припадає на 1см^2 опромінюваної поверхні, г/см^2 . Зрозуміло, що $I_1 > I_2$, оскільки в довгохвильовій області поглинання менше ніж у короткохвильовій. З рівняння (3.101) знаходять p , яке використовують для розрахунку концентрації елемента, якщо відомий розмір опромінюваної площі та вихідна маса зразка в розчині. Метод передбачає таке: значення I_1 та I_2 мають бути отримані якомога ближче до краю поглинання, для чого будують градувальну криву, застосовуючи стандартні розчини з відомою концентрацією елемента, що аналізується.

При використанні характеристичного випромінювання вибирають дві інтенсивні лінії, розташовані по обидва боки краю поглинання елемента, що аналізується. Випромінювання, яке

пройшло через кювету з розчином, розкладається у спектр і визначається відношення I_1 / I_2 для серії стандартних зразків із відомою концентрацією даного елемента. Далі будують калібрувальний графік, за яким і визначають невідому концентрацію елемента, що аналізується. Зважаючи на те, що в цьому варіанті абсорбційного методу застосовуються інтенсивні лінії характеристичного спектра, його точність вища ніж точність при використанні неперервного спектра.

У цілому абсорбційний метод характеризується відносно низькою чутливістю на рівні 0,5–0,15 % і використовується, в основному, для визначення атомів важких елементів у розчинах. Похибка кількісного визначення міститься в межах 10^{-5} %.

Розділ 4

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ Й УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР. ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ ДО ДОСЛІДЖЕНЬ

4.1. Методи визначення кристалічних структур

Умови виникнення дифракційного рефлексу задаються рівнянням Брегга $2d \sin \theta = n\lambda$, звідки видно, що конструктивна дифракція спостерігається лише тоді, коли різниця ходу дифрагованих променів дорівнює цілому числу довжин хвиль. Тобто $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, де n – порядок дифракції. Хвилі, дифраговані від різних площин та регулярно розташованих атомів (а точніше від електронів на орбіталях, котрі безперервно рухаються і в різні проміжки часу розміщуються в різних місцях) інтерферують між собою, що додатково викликає зсув фаз для рефлексів. Фазова інформація є досить важливою та безпосередньо зв'язана з розташуванням електронів і, таким чином, атомів у кристалічній ґратці. Отже, напрямок, інтенсивність та фаза рефлексів дифрагованого випромінювання безпосередньо залежать від положення атомів у кристалі. На аналізі цих даних і базується рентгеноструктурний метод визначення структури речовини, однак при цьому вирішується обернена задача – за вимірними напрямками, інтенсивністю та фазами дифракційних рефлексів необхідно встановити положення атомів у кристалі. Знаючи розташування окремих атомів (а також міжатомні відстані та кути), можна ідентифікувати молекули, які складаються з цих атомів, отримати вичерпну інформацію про геометричні та конформаційні особливості їх будови, взаємне розташування у кристалі. На відміну від спектроскопічних методів, дифракційні дослі-

дження – це єдиний прямий метод встановлення просторового розташування атомів у кристалі та структури речовини в цілому.

Отже, для знаходження положення атомів у кристалічній ґратці потрібно мати таку інформацію. По-перше, про напрямок та кут дифракції кожного рефлексу в просторі. Ці параметри дифракційного експерименту вимірюються гоніометром та позначаються як напрямок вектора у тривимірному просторі за допомогою індексів h, k, l , які безпосередньо зв'язані з параметрами елементарної комірки. По-друге, про амплітуду дифрагованих променів, яка вимірюється у вигляді інтенсивності I_{hkl} кожного рефлексу. Окрім цього, потрібна ще й фазова складова $\phi(hkl)$ для кожного рефлексу, проте немає методів її прямого вимірювання. Таким чином, одна з трьох складових інформації, необхідної для встановлення структури речовини, невідома (принаймні на початковому етапі дослідження), що є однією з найважливіших проблем кристалографії та формулюється як **проблема фаз**.

Якщо припустити, що координати атомів у елементарній комірці відомі, то по цих координатах можна розрахувати значення структурної амплітуди та інтенсивність для кожного рефлексу:

$$I_{hkl} = KP(\theta)|F(hkl)|^2, \quad (4.1)$$

де K – константа для даного зразка, $P(\theta)$ – поляризаційний множник, $F(hkl)$ – структурна амплітуда, яку обчислюють таким чином:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_{j=1}^n f_j(\vec{S}) \exp[2\pi i(\vec{S}\vec{r}_j)] = \\ &= \sum_{j=1}^n f_j(\vec{S}) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Тут x_j, y_j, z_j – координати атомів, f_j – атомний фактор розсіювання. Як видно з рівняння (4.2), напрямок вектора дифракції $\vec{S}$ визначається через індекси відповідних площин (hkl) . Співвідношення (4.2) відоме як аналітичний вираз для структурної амплітуди, котра характеризує розсіювання всіма атомами елементарної комірки кристала в напрямку відбиваючої площини (hkl) . Таким чином, внесок кожного атома в сумарну амплітуду променів, розсіяних елементарною коміркою кристала, залежить від

його положення та розсіювальної здатності, котра зв'язана з хімічною природою атома. У результаті цього хвилі, розсіяні різними атомами, відрізнятимуться по фазі, що слід враховувати при обчисленні структурної амплітуди. Рівняння (4.2) задає розсіювання елементарною коміркою в наближенні точкових атомів, розподілених по дискретних позиціях із координатами x_j, y_j, z_j . Оскільки кожна хвиля характеризується амплітудою та фазою, то структурну амплітуду можна записати у вигляді

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp[2\pi i \varphi(hkl)], \quad (4.3)$$

де $|F(hkl)|$ – амплітуда, а $\varphi(hkl)$ – фаза в напрямку відбиваючої площини (hkl) . Оскільки інтенсивність розсіяної хвилі пропорційна квадрату амплітуди (рівняння (4.1)), то, домножаючи (4.3) на комплексно-спряжену величину, отримаємо $|F(hkl)|^2$ – структурний фактор, що задає інтенсивність розсіювання елементарною коміркою в електронних одиницях у напрямку відбиваючої площини (hkl) . Далі аналогічно до методики, розглянутої у п. 3.2.8, вводиться функція розподілу електронної густини $\rho(x, y, z)$ в елементарній комірці, оскільки реально розсіюють рентгенівські промені електрони атомів, що входять до їх складу. Тоді рівняння (4.2) для структурної амплітуди можна записати в інтегральній формі як

$$F(hkl) = \int_V \rho(x, y, z) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] dV, \quad (4.4)$$

де V – об'єм елементарної комірки. Електронна густина є періодичною функцією, що дає можливість отримати її в аналітичному вигляді шляхом застосування фур'є-перетворення до рівняння (4.4):

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)], \quad (4.5)$$

де потрібна сума знаходиться за всіма значеннями h, k, l .

Отримане рівняння встановлює співвідношення між функцією $\rho(x, y, z)$ у будь-якій точці елементарної комірки та структурною амплітудою. Якщо остання виміряна експериментально, то можна розрахувати $\rho(x, y, z)$ і, за положенням максимумів, знайти координати атомів елементарної комірки.

Оскільки $F(hkl)$ є комплексною величиною (див. рівняння (4.3)), то (4.5) переписється у вигляді

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum |F(hkl)| \exp[2\pi i \varphi(hkl)] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)], \quad (4.6)$$

звідки видно, що для розрахунку функції розподілу електронної густини в елементарній комірці кристала необхідно мати інформацію про модулі структурних амплітуд $|F(hkl)|$ та фази розсіяних променів $\varphi(hkl)$. Однак, вимірюючи експериментально інтенсивність рефлексів, можна розрахувати лише модулі структурних амплітуд (рівняння (4.1)) за повної відсутності інформації про різницю фаз, без якої неможливо розрахувати електронну густину і, як наслідок, установити структуру досліджуваного кристала. Таким чином, визначення структури кристала залежить від того, наскільки успішно будуть установлені фази дифрагованих променів, тобто вирішена фазова проблема.

З наведених вище виразів зрозуміло, що при визначенні правильних позицій навіть частини атомів структури (особливо це стосується важких атомів, оскільки вони мають найбільші f_j та дають найбільший внесок у структурну амплітуду) можна **розрахувати приблизні значення** структурних амплітуд:

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\varphi(hkl)} \approx \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}.$$

Модулі структурних амплітуд відомі з експерименту (рівняння (4.1)), що дає можливість отримати приблизні значення фаз із наведеної формули та розрахувати приблизні карти електронної густини та піки електронної густини, яким відповідають певні атоми, з яких виявити ще частину атомів (та їх координати), що є складовими частинами молекул. Використовуючи таку оновлену інформацію, можна точніше розрахувати фазову складову, а з неї більш точні карти розподілу електронної густини, та встановити положення більшої кількості атомів. Ця процедура повторюється доти, поки в розподілі $\rho(x, y, z)$ не будуть виявлені всі атоми. Тобто, фактично, ми маємо проблему початкового фазування даних, а далі можна розвинути отримані результати і встановити структуру повністю. Вирішення фазової проблеми

дає великі можливості для дослідників, тому з часу відкриття дифракції рентгенівських променів це було основним завданням, розв'язання якого дозволило зазирнути у внутрішню будову кристалічної сполуки та потребувало певних знань та значних зусиль. Як же вирішувалася фазова проблема у кристалографії?

Перші розшифровки структури кристалічних сполук проводилися так званим *методом спроб і помилок*. Саме цим методом батько та син В. Г. Брег (W. H. Bragg) та В. Л. Брег (W. L. Bragg) у 1912–1915 роках уперше встановили структури таких речовин як NaCl та ZnS, а пізніше – інших простих сполук та мінералів, таких як CaF₂, FeS₂, CaCO₃ (Нобелівська премія 1915 року). Для цього дослідники, враховуючи можливе розташування атомів у певних позиціях елементарної комірки (беручи до уваги тип комірки Браве, сингонію та просторову групу), використовували декілька можливих моделей структури для кожної з досліджуваних речовин. Потім для кожної моделі розташування атомів розраховувались теоретичні інтенсивності рефлексів, які порівнювали з експериментальними даними. Той варіант, який давав найменші розбіжності розрахованих та експериментальних значень інтенсивності вважався правильним. За відсутності обчислювальних машин такі "ручні" розрахунки займали багато часу і були досить громіздкими, а обчислення ще й багатьох різних варіантів розташування атомів у елементарній комірці навіть для простих речовин потребувало неабияких зусиль. Метод спроб та помилок можна більш-менш легко застосовувати на практиці лише у випадку дослідження структури простих речовин, атоми яких розташовані в певних місцях (спеціальних позиціях) елементарної комірки. Наприклад у вузлах або в центрі граней елементарної комірки, центрах симетрії. Проте цей метод непридатний у випадку, коли атомів багато і в кристалі вони містяться не у спеціальних позиціях, а в загальному положенні, тобто не розташовані на будь-яких елементах симетрії. Тим не менше, *метод спроб і помилок* залишався чи не єдиним доступним інструментом дослідження структури кристалів ще приблизно 20 років від часу його першого застосування. Нині цей метод цікавий лише в історичному аспекті, хоча саме він став поштовхом для подальшого розвитку та вдосконалення структурних досліджень. Сьогодні найпоширенішими при

встановленні структури малих молекул (органічні та неорганічні сполуки за наявності неводневих атомів у кількості до 1000) є два методи: метод **важкого атома** та **прямі методи**.

4.1.1. Метод важкого атома (метод Паттерсона)

У 1935 році Паттерсон (A. L. Patterson) запропонував метод, який не потребував знання фаз та дозволяв знайти координати важких атомів за структурними амплітудами. Цей метод відомий як *метод важкого атома* або *метод Паттерсона*. У ньому розраховується так звана функція Паттерсона (вона залежить від квадратів структурних амплітуд, а фазова складова не враховувалася та бралася рівною 0°), яка вводиться так:

$$P(u, v, w) = \int_V \rho(x, y, z) \rho(x + u, y + v, z + w) dV, \quad (4.7)$$

де V – об'єм елементарної комірки, а підінтегральна функція – добуток електронної густини у двох точках комірки, що перебувають на відстані $|\vec{U}|$ (u, v, w – координати вектора $\vec{U}$); положення атома в елементарній комірці задано вектором $\vec{r}$ із координатами x, y, z . Функція Паттерсона не дорівнює нулю лише тоді, коли вектор $\vec{U}$ з'єднає два атоми структури. З огляду на це її називають функцією міжатомних відстаней. У цьому випадку жоден із співмножників підінтегральної функції в (4.7) не дорівнює нулю. Використовуючи формулу задання електронної густини (рівняння (4.5)), отримаємо аналітичний вираз для функції Паттерсона:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum |F(hkl)|^2 \exp[-2\pi i(hu + kv + lw)], \quad (4.8)$$

в якому коефіцієнти є квадратами модулів структурних амплітуд, що визначаються експериментально (рівняння (4.1)). Для центросиметричних кристалів (кожному атому елементарної комірки з координатами x, y, z відповідає атом із координатами $-x, -y, -z$) функція Паттерсона набуває вигляду

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw). \quad (4.9)$$

Це рівняння є, по суті, модифікацією рівнянь (4.5–4.6), що описують електронну густину у кристалі. У цих рівняннях структурні амплітуди $F(hkl)$ та фази $\varphi(hkl)$ замінено на квадрати модулів структурних амплітуд, що пропорційні інтенсивності дифрагованих променів. З такими модифікаціями функцію Паттерсона можна безпосередньо розрахувати за експериментальними даними, отриманими на дифрактометрі.

Інформація, яку отримують із положення максимумів функції Паттерсона відповідає карті векторів між кожною парою атомів у структурі. Значення функції в цих максимумах пропорційне комбінації атомних номерів задіяних атомів, що забезпечує чітке виявлення векторів між важкими атомами при знаходженні структури за їх максимальними інтенсивностями. Важливим результатом отриманого рівняння (4.9) є те, що функція $P(u, v, w)$ визначається через квадрати модулів структурних амплітуд, які є додатними, тобто з однаковими фазами $\varphi(hkl) = 0$, і може бути знайдена з експерименту шляхом вимірювання інтенсивності дифракційних піків від відповідних площин (hkl) . Для отримання функції Паттерсона структури, що містить n атомів у елементарній комірці, кожен атом послідовно розміщують у початок координат і відкладають вектори до всіх інших атомів (рис. 4.1). Таким чином отримують n^2 векторів (піків), з яких n із нульовою довжиною містяться в початку координат, задаючи пік $\vec{U}_{00}$ із ваговим коефіцієнтом $\sum Z_j^2$ (Z_j – кількість електронів у j -му атомі), що відповідає відстаням між однойменними атомами, а інші $n(n-1)$ розподілені в об'ємі елементарної комірки. Відповідно, ваговий коефіцієнт піка $P_{ab}(\vec{U}_{ab})$ дорівнює добутку кількостей електронів Z_a та Z_b атомів a та b і, якщо відстань $\vec{U}_{ab}$ у структурі повторюється, то добуток множиться на кількість повторень. Серед інших властивостей функції $P(\vec{U})$ відзначимо її центросиметричність, оскільки поряд із вектором $\vec{U}_{ab}$ існує рівний і протилежний за напрямком вектор $\vec{U}_{ba}$ (рис. 4.1).

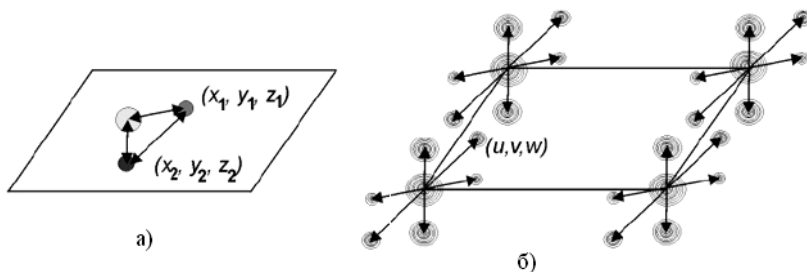


Рис. 4.1. Відкладання векторів від початку координат до відповідних пар атомів, розташованих центросиметрично (а), та графічна презентація карт Паттерсона для кристала із трьома атомами (б)

Якщо у кристалі є елементи симетрії, то максимуми піків накладатимуться один на одного, що веде до утворення рівних за величиною векторів у просторі згідно з наявною у кристалі симетрією. За наявності у структурі лише 20 атомів у незалежній частині ми матимемо загалом $20^2=400$ піків. Інтерпретація подібних карт Паттерсона стає практично неможливою у разі, коли у структурі є лише атоми із близькими зарядами. Це викликано тим, що інтенсивність усіх піків, які отримують із карт електронної густини, після розвинення рядів Фур'є буде приблизно однаковою. Проте за наявності важкого атома інтенсивність піків буде суттєво відрізнятися, що уможливує ідентифікацію піків, які відповідають положенню саме важкого атома, а потім знаходити координати важких атомів у елементарній комірці та їхній взаємозв'язок за допомогою елементів симетрії. Наприклад, органічна сполука, до складу якої входить атом йоду, даватиме піки, пропорційні добутку зарядів атомів вуглецю та йоду в усіх комбінаціях: $Z_C Z_C = 6^2 = 36$,

$Z_C Z_I = 6 \cdot 53 = 318$, $Z_I Z_I = 53^2 = 2809$ (атоми водню легкі, тому не будемо брати їх до уваги, хоча добуток $Z_H Z_I = 1 \cdot 53 = 53$ має значну величину). Як видно, інтенсивність піка для комбінації $Z_I Z_I$ більша за інші приблизно на один-два порядки. Саме тому, за наявності важкого атома у структурі, із карт Паттерсона (по їх великій інтенсивності порівняно з іншими) легко ідентифікувати вектори, що

належать важким атомам, а найбільш сильні піки на картах Паттерсона повинні відповідати відстаням між важкими атомами.

Щоб отримати функцію Паттерсона у графічному вигляді від відомої структури кристала (рис. 4.1, а), спочатку відкладають усі міжатомні вектори, а потім їх зміщують паралельно самим собі в початок координат елементарної комірки простору Паттерсона (рис. 4.1, б). Кінці цих векторів відповідають максимальним значенням функції Паттерсона, висота яких пропорційна добутку атомних номерів залучених атомів. Позиції цих максимумів (із координатами u , v , w) являють собою різниці між координатами кожної пари атомів у кристалі: $u = x_1 - x_2$, $v = y_1 - y_2$, $w = z_1 - z_2$. У початку координат існує високий максимум із координатами $[0, 0, 0]$, утворений векторами між однойменними атомами.

Отримання функції Паттерсона означає знаходження атомних позицій (координат) у кристалі (зазвичай це атоми з великою кількістю електронів) із координат максимумів карти Паттерсона, хоча, у цілому, це непросте завдання. Д. Харкер (D. Harker) запропонував простий спосіб знаходження функції Паттерсона. Харкер звернув увагу на те, що в певних місцях (лінії чи площини) у функції Паттерсона міститься інформація про міжатомні вектори між еквівалентними атомами, тобто атомами, пов'язаними операціями симетрії, що характерні для певної просторової групи. Таким чином, можна знайти вектор між еквівалентними атомами, незважаючи на простір у цілому, а тільки беручи до уваги ці спеціальні позиції. Місця, де розміщені сильні піки, називають лініями (площинами) Харкера. Ця сукупність карт Паттерсона відповідає векторам між атомами відповідно до симетрії просторової групи досліджуваного кристала. Вектори між піками, які пов'язані елементами симетрії, можна отримати з операторів симетрії або операцій симетрії просторової групи. Для цього будемо таблицю, у першому рядку та лівому стовпчику якої записані оператори симетрії. Оператори симетрії для кожної просторової групи можна знайти в міжнародних таблицях із кристалографії (International Tables For Crystallography, Vol. A. Space-Group Symmetry). Вектори знаходять шляхом взаємного віднімання від операторів у рядках операторів, що містяться у стовпцях. Наприклад, для просторової групи $P2_1/c$ оператори симетрії матимуть такий вигляд:

Операції симетрії	x, y, z	$-x, -y, -z$	$-x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$
x, y, z	0, 0, 0	$-2x, -2y, -2z$	$-2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-2z$	$0, \frac{1}{2}-2y, \frac{1}{2}$
$-x, -y, -z$	$2x, 2y, 2z$	0, 0, 0	$0, \frac{1}{2}+2y, \frac{1}{2}$	$2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+2z$
$-x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$	$2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+2z$	$0, \frac{1}{2}-2y, \frac{1}{2}$	0, 0, 0	$2x, -2y, 2z$
$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$	$0, \frac{1}{2}+2y, \frac{1}{2}$	$-2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-2z$	$-2x, 2y, -2z$	0, 0, 0

Лінія Харкера для просторової групи $P2_1/c$ буде при $u = 0$ та $w = \frac{1}{2}$, а площа при $v = \frac{1}{2}$. Для того, щоб упевнитися, що позицію важкого атома вірно визначено з піків, потрібно перевірити умову про те, що цей вектор із функції Паттерсона відповідає $2x, 2y, 2z$. Для структури з одним важким атомом в асиметричній частині найважчий пік при $u, \frac{1}{2}, w$ з карт Паттерсона повинен відповідати $2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+2z$. Таким чином координати важкого атома розміщені в таких позиціях: $x = u/2$ $z = (w - \frac{1}{2})/2$. Найбільший пік на лінії $0, v, \frac{1}{2}$ у картах має відповідати $0, \frac{1}{2}+2y, \frac{1}{2}$, що дає $y = (v - \frac{1}{2})/2$. Потім отримані координати важкого атома слід перевірити, знаходячи з карт Паттерсона інтенсивні піки для векторів $u = 2x, v = 2y, w = 2z$.

Наведемо приклад визначення позиції важкого атома у структурі $Zn(CN)_2DPM$ (DPM =диметилфенантролін) методом Паттерсона. Сполука кристалізується у просторовій групі $P2_1/c$, в елементарній комірці очікується розміщення чотирьох молекул у загальному положенні. З дифракційних даних розраховано функцію Паттерсона, а з карт Паттерсона знайдено такі найважчі піки:

Пік №	u	v	w	Значення функції Паттерсона
1	0	0	0	999
2	0,50	0,50	0,45	340
3	0	0,05	0,50	323
4	0,51	0,45	0,95	136
5	0,26	0,92	0,14	125

Чотири еквівалентні позиції в даній просторовій групі пов'язані операціями симетрії, які взято з інтернаціональних криста-

логарфічних таблиць: x, y, z ; $-x, -y, -z$; $-x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$; $x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$. З цієї інформації необхідно визначити позицію важкого атома у кристалі, що забезпечить інформацією про початковий розподіл фаз для розрахунку електронної густини у кристалі. Очевидно, що в даній структурі є лише один важкий атом цинку, тому ми визначимо його положення, а точніше координати одного з положень, оскільки інші будуть розташовані в елементарній комірці згідно з операціями симетрії. Очікувані позиції Харкера для атомів Zn у функції Паттерсона будуть визначені як відмінності між еквівалентними положеннями у кристалі, які є відмінностями між координатами атомів (x, y, z) та іншими еквівалентними позиціями. Тому від оператора x, y, z віднімо інші оператори і запишемо результат у дужках:

Оператори симетрії	$-x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$	$-x, -y, -z$	$x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$
x, y, z	$(2x, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}+2z)$	$(2x, 2y, 2z)$	$(0, -\frac{1}{2}+2y, -\frac{1}{2})$

Позиція типу $2x, 2y, 2z$ не є позицією Харкера, тому що не відповідає фіксованому положенню в комірці, але ми залишимо її в таблиці міжатомних векторів, оскільки в подальшому це буде корисно. Записані в дужках координати Паттерсона можна трансформувати, застосувавши трансляції елементарної комірки в будь-якому з напрямків, наприклад: $2x, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}+2z$; $0, -\frac{1}{2}+2y, \frac{1}{2}$.

Для інтерпретації піків № 1–5 максимумів у вказаній карті Паттерсона потрібно просто визначити експериментальні піки з відповідно очікуваним типом позиції Харкера. У цьому контексті здається очевидним, що пік Харкера типу $(2x, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}+2z)$ можна визначити з експериментального піка № 2, тобто:

$$(2x, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}+2z) = 0,50; 0,50; 0,45.$$

Звідки отримуємо $2x = 0,50$; $2z - \frac{1}{2} = 0,45$ і $x = 0,25$, а $z = 0,47$. Якщо це правильно, то як перше наближення можна записати координати для атома Zn: $(0,25, y, 0,47)$. Для визначення третьої координати атома Zn (y) розглянемо піки в інших очікуваних позиціях Харкера, а саме в $(0, -\frac{1}{2}+2y, \frac{1}{2})$, які можна ідентифікувати з експериментальним піком Паттерсона № 3, а саме:

$$(0, 2y^{-1/2}, 1/2) = 0; 0,05; 0,50.$$

Звідки отримуємо $2y^{-1/2} = 0,05$ і $y = 0,27$. Отже, за друге наближення можна взяти такі координати для атома Zn: (0,25; 0,27; 0,47).

Для перевірки коректності прийнятого рішення необхідно показати, що третій вектор між атомами Zn, тобто одна із загальних координат $\langle 2x, 2y, 2z \rangle$ також міститься в експериментальній карті Паттерсона, тобто у $(2 \times 0,25; 2 \times 0,27; 2 \times 0,47) = (0,50; 0,54; 0,94)$. Однак у таблиці піків карти Паттерсона немає максимуму з такими координатами, унаслідок чого знайдене рішення для координат атома Zn можна було б вважати невірним. Проте не слід забувати, що простір Паттерсона також має свою періодичність і симетрію, тому ми повинні аналізувати піки в еквівалентних позиціях карти Паттерсона і спробувати застосувати оператори симетрії для цієї очікуваної позиції, щоб відшукати якийсь еквівалент положення (0,50; 0,54; 0,94) із представлених у таблиці піків. Операції симетрії в карті Паттерсона можна отримати з операцій симетрії кристала, за винятком трансляцій і додавання центра симетрії. Тому при видаленні коефіцієнтів типу $1/2$ з операцій симетрії просторової групи ми отримаємо симетрію відповідної карти Паттерсона: (x, y, z) ; $(-x, y, -z)$; $(-x, -y, -z)$; $(x, -y, z)$. Застосовуючи оператор симетрії Паттерсона $(x, -y, z)$, до очікуваного піка (0,50; 0,54; 0,94), отримуємо координати (0,50; 0,46; 0,94), які можуть бути ідентифіковані з піком № 4. Таким чином, запропоновані координати для атома Zn (0,25; 0,27; 0,47) можна вважати правильними.

Інколи після знаходження позиції важкого атома, користуючись наближеними значеннями фаз структурних факторів, можна з карти електронної густини одразу знайти всі інші більш легкі атоми. Проте нерідко трапляються випадки, коли потрібно поступово, крок за кроком, знаходити деякі атоми і, додаючи їх координати, розраховувати точніші значення фаз, а з них – карти електронної густини з подальшим додаванням інших атомів доти, поки всі вони не будуть виявлені.

Зазначимо, що метод важкого атома має значні обмеження. Він не працює або не дає можливості інтерпретувати електронну густину у кристалі, якщо всі атоми у структурі однакового або

майже однакового типу (наприклад, усі легкі або всі важкі), або коли структура містить багато важких атомів (більше 3). Якщо важких атомів багато, то з карт Паттерсона виявляється дуже велика кількість векторів у просторі, через що картина стає багатоваріантною і інтерпретація отриманих даних практично унеможлиблюється навіть із використанням потужних комп'ютерів. Сьогодні метод Паттерсона входить до комплектів програм щодо автоматичного визначення структур та може використовуватися для пошуку можливих позицій важкого атома у структурі. Сучасні програми знаходять вектори, які відповідають важким атомам, в автоматичному режимі та видають можливі координати цих атомів в елементарній комірці. Незважаючи на потужність сучасних прямих методів встановлення структур, метод Паттерсона не втратив своєї актуальності і його використовують у разі виникнення проблем щодо визначення структур, які виникають через невірне фазування.

4.1.2. Прямі методи визначення кристалічних структур

На сьогодні більшість структур розшифровується за допомогою так званих прямих методів. Свою назву вони отримали завдяки тому, що використовують методику для прямого оцінювання фаз частини рефлексів із масиву експериментальних даних, за допомогою яких можна отримати часткову або навіть повну модель кристалічної структури залежно від якості кристала, рентгенодифракційних даних тощо. Далі така модель використовується для розрахунку більш наближених до реальності фаз для всіх інших рефлексів, завдяки чому можна побудувати точніші та детальніші карти електронної густини та знайти положення інших атомів елементарної комірки.

У 1947 році науковці Д. Харкер та Дж. Каспер (D. Harker and J. S. Kasper) опублікували невелике повідомлення в журналі *Journal of Chemical Physics*, в якому повідомлялося про те, що хоча ми й не можемо визначити фази всіх вимірених рефлексів, проте можемо встановити зв'язок між фазами деяких рефлексів, розраховуючи їх за модулями структурних амплі-

туд. З цього моменту почався бурхливий розвиток прямих методів розв'язування фазової проблеми. Ключовим моментом стало припущення про те, що фази є складовою частиною амплітудних структурних факторів. При цьому використовувалося два важливі положення:

- 1) електронна густина правильної моделі має бути більшою або рівною нулю в межах об'єму елементарної комірки (умова позитивної електронної густини);
- 2) структура будується з дискретних атомів (умова дискретності атомів).

Харкер та Каспер увели термін одиничної структурної амплітуди:

$$U(hkl) = \sum_{j=1}^N n_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (4.10)$$

де $n_j = Z_j / \sum Z_j$ – частка електронів j -го атома.

Зазначимо, що структурна амплітуда залежить не тільки від координат атомів, але й від кутів дифракції для кожного рефлексу, а саме від $\sin \theta / \lambda$. Водночас одинична структурна амплітуда не залежить від $\sin \theta / \lambda$. У грубому наближенні криві атомного розсіяння для всіх елементів подібні, а тому можна покласти $f_j = Z_j f$, причому f не залежить від типу атома. Тоді

$$F(hkl) = f \sum_{j=1}^N Z_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] = fZU(hkl), \quad (4.11)$$

де Z – загальна кількість електронів в елементарній комірці. Позначають цю величину у кристалографії як $F000$. Отримане рівняння дає можливість обчислити одиничні структурні амплітуди. Критерій позитивної електронної густини дозволив Д. Карле (J. Karle) та Г. Хауптману (H. Hauptman) у 1950 році вивести багато нерівностей, які пов'язували між собою структурні амплітуди різних рефлексів. Метод отримав назву **методу нерівностей**. Кожний елемент симетрії просторової групи кристала та їх комбінація дає різні нерівності. Наприклад, найпростіший елемент симетрії – центр інверсії – дає таку нерівність:

$$2|U(hkl)|^2 \leq 1 + U(2h, 2k, 2l),$$

звідки випливає, що у разі, коли

$$2|U(hkl)|^2 \geq 1 - |U(2h, 2k, 2l)|,$$

знак $U(2h, 2k, 2l)$ повинен бути додатним. Таким чином, першою умовою був принцип позитивності електронної густини, проте цієї умови недостатньо. Тому, користуючись другою умовою, згідно з якою структура кристала складається зі сферично-симетричних атомів, що не перекриваються, Сейер (Sayre) вивів співвідношення, яке чинне за умови, що всі атоми структури мають однакову розсіювальну здатність:

$$F(H) = 1/V(f/\gamma) \sum F(K)F(H-K),$$

де V – об'єм елементарної комірки; f – фактор розсіювання; H, K – значення векторів оберненої ґратки, що відповідають відбиткам (рефлексам) з індексами hkl , γ – фактор розсіювання "квадратичного атома". Сумування ведеться по трійці індексів hkl , а з останньої формули Сейера виведено відоме триpletне фазове співвідношення

$$\varphi(H) \approx \varphi(H-K) + \varphi(K) \text{ або } \varphi(-H) + \varphi(K) + \varphi(H-K) \approx 0. \quad (4.12)$$

У даному випадку знак $\approx$ означає, що за означених умов сума фаз найвірогідніше дорівнює нулю. При цьому, чим більші значення одиничних структурних амплітуд трьох рефлексів, тим точніше виконується наближення (4.12). У випадку центросиметричних структур отримаємо співвідношення Кокрейна (Cochran):

$$S(H) \approx S(H-K) \cdot S(K), \quad (4.13)$$

де $S(H)$ – знак структурної амплітуди $U(H)$.

У рамках розглянутого підходу Харкеру, Лачу та Касперу вперше вдалося розв'язати структуру декаборану. Будову цієї сполуки неможливо було б передбачити ні за яких міркувань, а спроби вирішення структури методом спроб та помилок не давали результату.

У 1950 році підхід Харкера – Каспера розвинуто в **метод детермінантів**. Для цього довільно обирають m рефлексів з індексами hkl ($H_1, H_2, \dots, H_m$ – для зручності) та з $m \cdot m$ одиничних структурних амплітуд. Для відбитків типу $H_p - H_q$ будують квадратну матрицю:

$$\begin{vmatrix} 1 & U_{12} & \dots & U_{1m} \\ U_{21} & 1 & \dots & U_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ U_{m1} & U_{m2} & \dots & 1 \end{vmatrix},$$

де U_{pq} – одинична структурна амплітуда рефлексу $H_p - H_q$.

Детермінант матриці називається детермінантом Карле – Хауптмана на честь двох математиків, які вивели матрицю та вивчали її властивості. І метод нерівностей, і метод визначення детермінантів є прямими методами, за допомогою яких можна отримати фази з алгебраїчних співвідношень.

Таким чином, використовуючи різні підходи до вирішення фазової проблеми, уже на початку 50-х років минулого століття Сейер, Кохрейн та Захаріасен (D. Sayre, W. Cochran, W. Zachariasen, 1952) незалежно вивели важливі співвідношення, використавши умову дискретних атомів.

Паралельно А. Вільсоном (1949) уведено співвідношення ймовірності і почався розвиток *статистичних підходів* до вирішення фазових проблем прямими методами. Пізніше з'ясувалося, що найефективнішими є саме статистичні прямі методи визначення структур. Так Д. Карле та Г. Хауптман розробили строгу теорію прямих методів у своїй роботі Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal. ACA Monograph. No. 3. – Pittsburgh, Pennsylvania : Polycrystal Book Service, 1953. За створення працездатної теорії прямих методів Карле та Хауптман пізніше в 1985 році отримали Нобелівську премію. Основним у цій роботі був термін *інваріант*. За теоремою інваріантності, якщо сума комбінацій індексів дорівнює нулю, то відповідна сума фаз інваріантна. Карле та Хауптман назвали цю фазову суму структурним інваріантом. Інваріантом називається величина, яка не змінюється при перенесенні початку координат в елементарній комірці, Тобто зазначена величина інваріантна щодо перенесення початку координат. Наприклад модуль структурної амплітуди $|F(hkl)|$ є інваріантом, а фаза ні. Проте існують такі лінійні комбінації фаз, які є інваріантними. Установлено, що якщо обрати трійку великих за модулем структурних ам-

плітуд, індекси яких пов'язані між собою простими співвідношеннями $h_1+h_2+h_3=0$, $k_1+k_2+k_3=0$, $l_1+l_2+l_3=0$, то найбільш імовірна сума фаз амплітуд дорівнюватиме нулю:

$$\varphi(h_1k_1l_1) + \varphi(h_2k_2l_2) + \varphi(h_3k_3l_3) \approx 0. \quad (4.14)$$

Це так званий триплетний інваріант або трифазний структурний інваріант.

Імовірність виконання умови рівності нулю у виразі (4.14) тим вища, чим більший внесок нормованих структурних амплітуд, які входять у співвідношення. Отже, цей структурний інваріант не залежить від вибору початку координат, а залежить тільки від структури. Зазначимо, що співвідношення, введені Сейером та Кокрейном, теж є структурними інваріантами. Зі збільшенням кількості атомів у елементарній комірці кристала точність співвідношення знижується. Практично використовують складніші статистичні співвідношення та оцінки ймовірності виконання таких співвідношень. У сучасних прямих методах комбінують різні методи для генерації початкових фаз рефлексів. Причому, зазвичай, стартують із довільних наборів фаз, які потім уточнюють за допомогою спеціальних математичних процедур. Наведемо одну з таких процедур тангентного уточнення:

$$\tan(\varphi hkl) = \frac{\left\{ \sum k(H, K) \cdot \sin[\varphi(K) + \varphi(H - K)] \right\}}{\left\{ \sum k(H, K) \cdot \cos[\varphi(K) + \varphi(H - K)] \right\}}.$$

Установлено, що вистачає навіть частини повного набору даних для визначення моделі структури. Як ми вже з'ясували, рефлекси з найбільшою інтенсивністю несуть найвагомішу інформацію про розташування атомів. Тому приблизно 10 % всього масиву дифракційних даних, що мають найбільшу інтенсивність, вибирають для проведення розрахунків за допомогою прямих методів. Рефлекси з різними індексами hkl сортують за типами і класами, потім із них програми в автоматичному режимі формують триплети, квартети та навіть секстети, з яких далі вилучається інформація про можливі фази цих рефлексів. Якщо проаналізувати одні й ті самі рефлекси, які згруповано в різних триплетах, то можна з певною ймовірністю знайти для них фази, використовуючи зазначені раніше нерівності.

З рентгеноструктурного експерименту отримують дані про сотні, тисячі та навіть десятки тисяч рефлексів залежно від складності структури та кількості атомів у незалежній частині елементарної комірки. Тому з ростом кількості атомів у елементарній комірці кристала збільшується кількість триплетів (у загальному випадку і структурних інваріантів), які можна отримати. Відповідно і складність розрахунків також швидко зростає. У такому випадку можна говорити про розподіл значення інваріанта як випадкової величини та використовувати для вивчення такого розподілу методи теорії ймовірностей. Це є основною причиною, яка ускладнює всі розрахунки та алгоритми з вирішення структур прямими методами. При цьому ведуть обчислення з використанням різних методів і нерівностей, що дає можливість за допомогою різних критеріїв обирати із сотень та навіть багатьох тисяч варіантів найкращу модель розподілу електронної густини у кристалі. Зрозуміло, що зростання складності структури приводить до необхідності підвищувати потужність обчислювальної техніки, і водночас фазові співвідношення стають менш достовірними при зниженні інтенсивностей рефлексів. У деяких випадках варіанти вирішення структур прямими методами бувають неоднозначними, інколи не вдається змоделювати електронну густину у кристалі або навіть бувають випадки хибних варіантів вирішення структур. Наприклад, у випадку вирішення структур деяких конденсованих органічних сполук, які складаються з багатьох конденсованих бензольних кілець із різними замісниками, такими як NO_2 , COOH , CONH_2 , остаточним результатом дослідження може бути лише планарна сітка, яка складається з декількох сіток, що накладаються одна на іншу зі зсувом з утворенням планарних гексагональних сіток (рис. 4.2) з атомами, розташованими у вузлах.

При цьому часто неможливо провести фазування і встановити структуру без залучення інших, спеціально розроблених для таких випадків програм або прийомів. При дослідженні структури різними методами можуть виникати проблеми, обумовлені впливом різних чинників, наприклад наявністю псевдосиметрії та двійникування кристалів, помилками при визначенні параметрів елементарної комірки, просторової групи та симетрії. Проте непоодинокі випадки, коли виникають складнощі з фазуванням

рефлексів при встановленні структури деяких рутинних сполук – різні методи в таких випадках просто не дають моделі, з якою можна було б починати працювати, яка має сенс і яку можна було б далі уточнювати. Більше того, виникають ситуації, коли вдається отримати модель, схожу на молекулу досліджуваної сполуки, проте вона може бути неповна, не уточнюється або спостерігаються неприпустимо скорочені міжмолекулярні контакти між сусідніми молекулами, що може бути пов'язано з некоректністю моделі і помилковим визначенням не глобального, а локального мінімуму при уточненні.

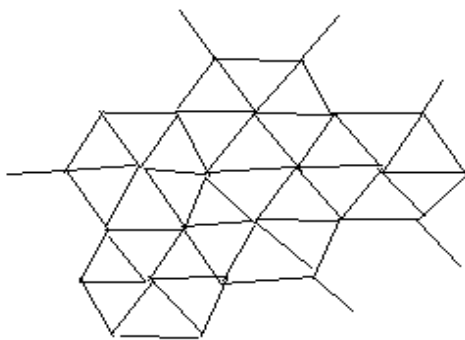


Рис. 4.2. Планарна сітка

При невдалих спробах установлення структури за допомогою різних методів кристалографи використовують інші методи вирішення даної проблеми. Найбільш простим та дієвим методом є зниження симетрії – перехід від центросиметричної просторової групи до нецентросиметричної або навіть до нижчої за симетрією сингонії. Завдяки такому простому прийому вдається звільнитись від певних математичних обмежень за симетрією та поліпшити процес установлення структури. Хоча з іншого боку цей прийом і призводить до ускладнення розрахунків, обумовлених пошуком більшої кількості молекул та зв'язків між ними за допомогою елементів симетрії. Окрім цього, може не вистачати даних для уточнення структур у нижчій сингонії для подальшого пошуку елементів симетрії. Тому на цьому етапі можли-

ве уточнення структури лише в ізотропному наближенні або навіть використання неповної моделі молекули для наступного переходу у вищу сингонію. Зауважимо, що успішне вирішення або невирішення структури в тій чи іншій сингонії \ просторовій групі ще не є приводом або доказом, що дана сполука має або не має певну симетрію. Загалом є таке правило: уточнення слід проводити в максимально високій симетрії, сингонії або просторовій групі. За цієї причини, якщо згідно з наявними систематичними погасаннями є варіанти розміщення сполуки в декількох просторових групах, то, у разі встановлення структури лише в низькій симетрії, слід аналізувати отримані дані та перевіряти можливість переходу у вищу симетрію або просторову групу. Для такого аналізу існують спеціальні програми (наприклад PLATON), проте інколи результати такого аналізу можуть бути неоднозначними. Водночас нескладно перевірити наявність більш високої симетрії самостійно, аналізуючи координати атомів, а потім цим легко скористатися для переходу в іншу сингонію або просторову групу.

Резюмуючи сказане вище, зазначимо, що прямі методи дають наближені значення фаз для найбільш сильних структурних амплітуд. При цьому, зазвичай, наближено визначають фази лише для обмеженої кількості рефлексів, часто всього для декількох сотень. Далі за наближеним набором фаз для цієї невеликої кількості переважно сильних рефлексів обчислюють наближений (частковий) розподіл електронної густини у кристалі. Потім із наближеного розподілу електронної густини фактично моделюють розташування атомів у кристалі (часткове або повне), а далі цю інформацію використовують для розрахунків більш наближених значень фаз для інших рефлексів з оберненого перетворення Фур'є. Тобто алгоритм розв'язання структури майже такий самий, як і в методі важкого атома, і по суті є єдиним. При використанні значень фаз для більшої кількості рефлексів вдається побудувати детальніші карти електронної густини у другому наближенні і таким чином поліпшити модель. З огляду на це можна крок за кроком отримати достатньо точні значення фаз для всіх рефлексів та побудувати точний розподіл електронної густини у кристалі, який, по суті, є відображенням досліджуваної структури у тривимірному просторі.

Розглянемо достатньо типовий приклад, який передбачає трансформацію (перехід) установленної структури з нижчої у більш високу симетрію. Наприклад, сполука за даними попереднього аналізу кристалізується в триклинній сингонії (це дві просторові групи $P\bar{1}$ та $P1$), але структуру неможливо вирішити в центросиметричній просторовій групі (у цьому випадку $P\bar{1}$). Для успішного вирішення структури слід понизити симетрію просторової групи і перейти до нецентросиметричної просторової групи $P1$, в якій нема такого елемента симетрії як центр симетрії, та знову спробувати вирішити структуру. Зазвичай така спроба буває вдалою і при цьому виявляються дві незалежні молекули сполуки, пов'язані між собою центром симетрії – або точніше – центром мас. При роботі слід аналізувати отриману структурну інформацію на можливість існування додаткової симетрії в молекулі. Цілком зрозуміло, що у випадку, коли ми досліджуємо молекули, які можуть мати певну симетрію (наприклад типу $\text{Cu(en)}_2\text{Cl}_2$, де en – етилендіамін), атом міді й молекула в цілому можуть займати позицію у центрі симетрії і незалежна частина міститиме половину атома міді, одну молекулу етилендіаміну, бідентатно приєднану до атома міді та один атом хлору, а все інше оточення генеруватиметься відповідною операцією симетрії. Або ж може виявитися дві незалежні молекули, які, завдяки наявності інших елементів симетрії, розташовуються таким чином, що неможливо побачити між ними зв'язок за допомогою центра симетрії. Перевірити наявність зв'язку між молекулами за елементами симетрії нескладно. Для цього достатньо знайти в молекулах (або частині однієї цілої молекули) однакові атоми / групи / замісники та проаналізувати попарно їх координати.

Наприклад, маємо такі пари координат атомів (x,y,z) для ідентичних атомів/груп із двох різних молекул, маркованих, для зручності, буквами a та b :

$$C1a \ 0.123, \ 0.334, \ 0.985; \quad C1b \ 0.765, \ -0.244, \ 0.109;$$

$$C2a \ 0.199, \ 0.501, \ 0.670; \quad C2b \ 0.689, \ -0.413, \ 0.425.$$

Знайдемо координати центра мас атомів, використовуючи співвідношення

$$(x(y,z)a + x(y,z) b)/2.$$

Для першої пари атомів отримаємо:

$$x=0.888/2=0.444; y=0.090/2=0.045; z=1.094/2=0.547;$$

для другої:

$$x=0.888/2=0.444; y=0.088/2=0.044; z=1.095/2=0.5475.$$

Як видно, координати центра мас для цих двох пар атомів припадають на точку у просторі з приблизно однаковими координатами: 0.444 0.0445 0.547. Ця точка фактично відповідає центру ваги між двома молекулами або віртуальному центру симетрії (віртуальному з тієї причини, що його координати не відповідають місцям розташування центра симетрії у відповідній центросиметричній просторовій групі). Загалом невідповідність положення віртуального центра симетрії (або центра мас) реальному положенню центрів симетрії, характерних для центросиметричної просторової групи, пов'язано з відсутністю фіксації початку координат для атомів та молекул у цілому для нецентросиметричних просторових груп. Тому при переході від нецентросиметричних до центросиметричних просторових груп необхідно проводити зсув знайденого віртуального центра симетрії та молекул у цілому у відповідні місця комірки. За допомогою наведеної вище стандартної процедури аналізу координат відповідних пар атомів молекул можна знайти інші можливі елементи симетрії у кристалах. Наприклад, дві молекули, пов'язані між собою за допомогою осі 2-го порядку, будуть збігатися по двох координатах, а якщо елементом симетрії є дзеркальна площина, то збігання спостерігатиметься по одній координаті.

Отже, у нашому прикладі для переходу від нецентросиметричної просторової групи до центросиметричної необхідно зсунути координати "віртуального" центра симетрії або, точніше, координати центра мас молекул в істинну позицію центра симетрії для даної просторової групи. Найпростіше це зробити в точку з координатами 0, 0, 0, для чого необхідно зсунути координати по осі x на -0.444 , по y на -0.0445 та по z на -0.5472 (усереднене значення координат), та видалити зі списку атомів одну з тепер уже симетрично залежних молекул або частин молекули. Зрозуміло, що у випадку молекули $\text{Cu(en)}_2\text{Cl}_2$, яка сама займає положення навколо центра симетрії, треба залишити лише половину цілої молекули в незалежній частині, тобто один етилендіамін та один атом хлору, змістивши атом міді в положення з координатами центра

симетрії (інші атоми змістяться разом із ним і розташуються поруч із центром симетрії). Для проведення такої операції в комплексі програм SHELX є інструкція MOVE, яка додається в *.ins файл перед уточненням структури і після якої вказується зсув координат. У цьому випадку інструкція виглядає так:

MOVE -0.444 -0.0445 -0.5472.

За даною інструкцією координати всіх атомів зсуваються на зазначену в ній величину. При цьому необхідно замінити просторову групу та вказати програмі, що ми далі працюємо в центросиметричній просторовій групі. На цьому перехід від низької до більш високої симетрії вважають завершеним і далі можна обробляти дані звичайним методом.

З розвитком комп'ютерної техніки прямі методи та алгоритми обробки даних швидко прогресували, покращувались та ускладнювались, науковці отримували можливість перебирати більшу кількість інваріантів, статистично обробляти набагато більші масиви даних, що давало можливість установлювати структуру великих молекул та підвищувати результативність структурних методів у цілому. Паралельно розроблено потужні програми для розв'язання структур за допомогою прямих методів. Довгий час основними програмами були MULTAN та SHELXS-76. У роки бурхливого розвитку персональних комп'ютерів з'явилися потужніші та надзвичайно популярні програми, такі як SHELXS-86, а згодом SHELXS-93(97) та інші більш досконалі версії програми, а також SHELXD (остання для вирішення структур макромoleкулярних об'єктів), які були створені у групі професора Шелдріка (G. Scheldric) і є складовими частинами надзвичайно поширеного програмного комплексу SHELXTL для обробки кристалографічних даних. Окрім зазначених, потужним інструментом для розв'язання структур є програми сім'ї SIR, створені під керівництвом професора С. Giacovazo. За допомогою програм SHELXS та SIR сьогодні вирішується більшість кристалічних структур (не менше 97–98 %) малих молекул, дані про які опубліковано в літературі. При цьому на програму SHELXS припадає, мабуть, не менше 90 % усіх вирішених структур, що однак не заважає активно розвиватися прямим методам.

На сьогодні подолано бар'єр у 1000 атомів при дослідженні структури за допомогою прямих методів, які стали основними методами для встановлення кристалічних структур у хімічній

кристалографії малих молекул (до 1000 атомів), а також активно використовуються в макромолекулярній кристалографії.

4.1.3. Установлення макромолекулярних структур

Коротко розглянемо основні методи дослідження структур, які використовують в макромолекулярній кристалографії. Для успішного вирішення фазових проблем у макромолекулярній кристалографії, так само як і у кристалографії малих молекул, потрібно розв'язати ряд задач. Нам уже відомо, що прямі методи за наявності дуже великої кількості атомів у макромолекулах працюють все гірше зі зростанням кількості атомів у структурі, оскільки ймовірність виконання нерівностей, про які говорилося раніше, зменшується з ростом масиву даних. Значні труднощі виникають і через суттєве зростання складності комп'ютерних обчислень, обумовлених необхідністю оперувати з величезними обсягами даних та використовувати дуже великі масиви проміжних даних при розрахунках. Тому такий прямолінійний підхід для встановлення макромолекулярних структур прямими методами взагалі використати складно.

Водночас методи встановлення макромолекулярних структур схожі на методи, які використовують у хімічній кристалографії малих молекул. Зазначимо, що на відміну від звичайних хімічних речовин, макромолекулярні об'єкти (протеїни, віруси, ензими та інші об'єкти біологічного походження, а також їх комплекси, наприклад із потенційними лікарськими препаратами) мають велику молекулярну вагу та складаються з багатьох тисяч, десятків та навіть сотень тисяч атомів! Це викликає значні складнощі. По-перше, тому, що такі молекули мають у своєму складі дуже велику кількість атомів, а розглянуті нами методи можуть локалізувати лише порівняно невелику кількість, переважно важких атомів. По-друге, якщо згадати формулу інтенсивності дифракції Дарвіна, то, зважаючи на великий об'єм елементарної комірки та велику кількість атомів у ній, стає зрозуміло, що інтенсивність дифракції певних рефлексів, у середньому, дуже низька. Поряд із цим, загальна кількість рефлексів велика і вимірюється сотнями тисяч

та навіть мільйонами, незважаючи на те, що макромолекулярні кристали слабо дифрагують і вдається "зібрати" дані лише для порівняно невеликих кутів 2θ . Таким чином, збіднена дифракція (переважно на малих кутах) призводить до ускладнень не тільки при вирішенні структури та її уточненні, а й узагалі в сенсі структурної інформації, яку можна отримати при дослідженні таких об'єктів. Так, при недостатчі рефлексів на великих та середніх кутах, які давали б детальнішу картину (як у хімічній кристалографії) збіднена структурна інформація в макромолекулярній кристалографії часто може інтерпретуватися не як піки, що належать окремим атомам, а лише як дифузні згустки електронної густини, які належать певним фрагментам макромолекули (рис. 4.3).

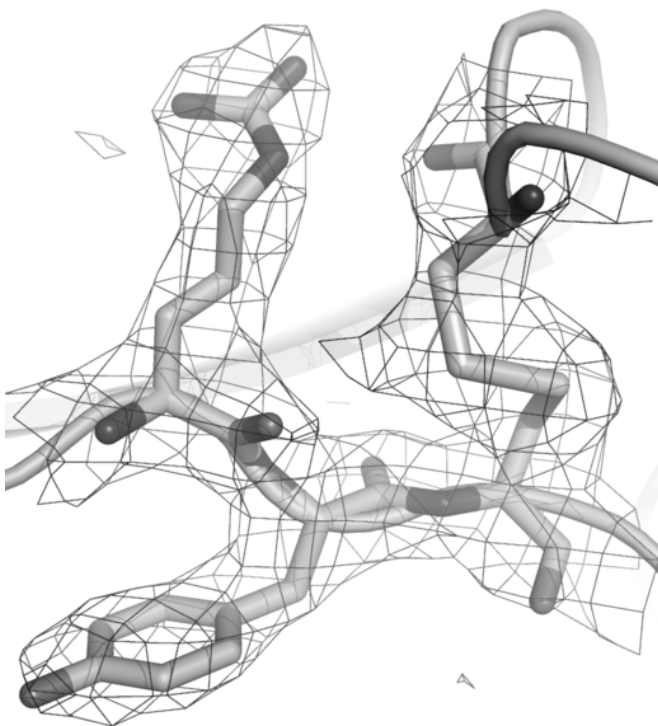


Рис. 4.3. Типова інтерпретація згустків електронної густини для макромолекулярних об'єктів

Такими фрагментами можуть бути амінокислоти, основи та інші характерні складові макромолекул. Отже, за розмірами, формою згустків електронної густини та приблизною кількістю електронів у них можна робити висновки щодо наявності в досліджуваній макромолекулі тих чи інших фрагментів.

Повністю можна ідентифікувати електронну густину лише від більш-менш важких атомів, які входять до складу макромолекул. Таким чином, загальна техніка, прийоми та час розрахунків набагато складніші порівняно з методами хімічної кристалографії малих молекул, а інформативність нижча. У цілому інформативність отриманих структурних даних від макромолекулярних кристалів залежить від максимальних кутів, на яких вдається отримати дифракційні піки. Тобто, чим вища дифракційна здатність кристала і чим вища інтенсивність випромінювання, використаного в експерименті, тим на більших кутах можна отримати дифракційні дані, а це підвищує інформативність експерименту та сприяє виявленню детальної структурної інформації.

4.1.3.1. Метод молекулярного заміщення (MR, Molecular Replacement)

Метод молекулярного заміщення розроблено М. Россманом та Д. Блоу (M. Rossmann and D. Blow, 1962) і полягає в пошуку у структурі макромолекули фрагментів із відомою будовою. Для цього певна модель (фрагмент відповідності) молекули з певною геометрією спочатку розраховується і підставляється в карти Паттерсона, а потім вона обертається з малим кроком в усіх напрямках та вільно переміщується (трансльовується) у межах елементарної комірки в пошуках відповідності зі складом кристала (рис. 4.4).

Таким чином знаходять початкові фази. Зрозуміло, що метод є ймовірнісним за своєю ідеологією і потребує великих зусиль при розрахунках та потужних комп'ютерів, а також інформації щодо структури певних або характерних складових частин досліджуваної молекули. Сьогодні метод використовується в макромолекулярній кристалографії, оскільки дає можливість установити певну кристалічну структуру з її подальшою модифікацією. Проте більша частина макромолекули, як правило, не змі-

нює свою будову, що дає можливість використати фази з первинної моделі для встановлення структури всіх похідних цієї макромолекули.

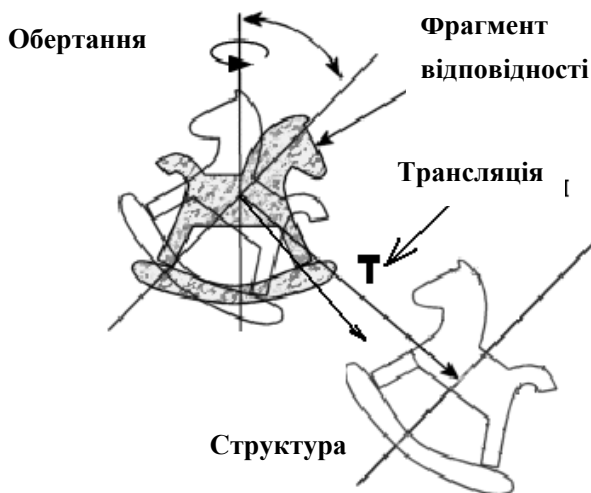


Рис. 4.4. Принцип роботи методу молекулярного заміщення

Головним обмеженням на використання методу молекулярного заміщення є вимога щодо наявності прийнятної моделі для пошуку відповідності. Цілком зрозуміло, що чим більший фрагмент відповідності ми закладемо в розрахунки і чим більше він відповідає складу моделі, тим більше шансів на успіх. І хоч немає ніяких точних правил, проте існує така загальна закономірність щодо збігання з моделлю:

- на 40 % та вище – дає непоганий шанс на фазування та розв'язання структури;
- 30–40 % – метод часто спрацьовує, хоча можуть виникати складнощі;
- 20–30 % – метод сильно ускладнений, важко визначити збігання;
- до 20 % – мало шансів отримати корисну інформацію та встановити структуру.

Структури, в яких можливі значні конформаційні зміни, повинні розбиватися на декілька менших фрагментів для пошуку ідентичності. Комбінування декількох схожих моделей для пошуку ідентичності підвищує шанси на успіх, але це ще більше ускладнює розрахунки.

Також були спроби використовувати вказаний метод у хімічній кристалографії для пошуку фрагментів із характерними геометричними параметрами у кристалі (наприклад бензольних кілець або аніонів\катионів певної будови), проте великі затрати комп'ютерного часу і низька ефективність методу при збіганні лише невеликих фрагментів молекул не дала змоги ефективно використовувати його на практиці.

4.1.3.2. Метод ізоморфного заміщення SIR та MIR (SIR/MIR = Single/ Multiple Isomorphous Replacement)

Метод заміщення важких атомів у структурах уперше задіяний на прикладі малих молекул. Ще з початку минулого століття (Р. Groth, 1908) відомо, що деякі сполуки, наприклад сульфат та селенат міді, утворюють так звані ізоморфні кристали з майже ідентичними параметрами елементарної комірки. Тобто, в ізоморфних кристалах різні структурні елементи із близькими геометричними характеристиками можуть утворювати кристалічні ґратки майже однакової будови і з незначною відмінністю параметрів елементарної комірки та координат атомів. У випадку з мідним купоросом та селенатом міді селенат-аніони мають майже таке саме розташування атомів селену, як і атоми сірки в сульфат-іонах мідного купоросу. Цей факт пізніше використали Біверс та Ліпсон (С. А. Beevers and Н. Lipson, 1934). Враховуючи відмінності інтенсивностей деяких дифракційних рефлексів сульфату та селенату міді, їм вдалося визначити позиції атомів міді та сірки у кристалі мідного купоросу, а далі було знайдено і позиції атомів кисню.

Згодом цей метод успішно використано для визначення позиції важкого атома у структурі протеїну (М. F. Perutz, 1956). Ф. Крік (F. Crick) відомий не лише своїм значним внеском у дослідження структури DNA. Він також виконав вагомую роботу в

загальній макромолекулярній кристалографії, включаючи оцінювання магнітуди очікуваних змін в інтенсивності рефлексів при ізоморфному заміщенні. Наприклад, додавання лише одного атома Hg до протеїну, що складається з 1000 атомів, передбачає підвищення середньої інтенсивності рефлексів на 25 % згідно з виведеною ним формулою:

$$\Delta I / I = (N_H / 2N_P)^{1/2} f_H / f_P, \quad (4.15)$$

де N_H та f_H – кількість важких атомів та їх атомні фактори при $\sin \theta = 0$, а N_P та f_P – кількість легких атомів та їх атомні фактори.

У методі ізоморфного заміщення порівнюють дифракційні картини від оригінального кристала та кристала, обробленого підібраними реагентами, які вносять до кристалічної структури протеїну, як мінімум, один важкий атом. Для успішного використання методу конформація протеїну та параметри елементарної комірки кристала мають зберігатися при модифікуванні протеїну важкими атомами. Різниця в інтенсивностях дифракційних піків (ізоморфна різниця) від кристалів оригінального та модифікованого протеїнів виникає завдяки введенню важких атомів у структуру. Аналізуючи цю різницю інтенсивностей можна визначити початкові координати та фази рефлексів важких атомів, що дає можливість установити структуру протеїну в цілому.

Вирішення фазових проблем указаним методом передбачає попереднє витримання кристалів протеїнів у реагентах, які просочуються в середину та приєднуються в певні місця макромолекул. Після цього отримують дифракційні дані від кристала оригінального та модифікованого важкими атомами протеїну. Зазначимо, що важкі атоми взаємодіють із певними фрагментами макромолекул. Це одночасно полегшує інтерпретацію даних з урахуванням положення певних груп/амінокислот у протеїнах, які селективно вступають у взаємодію з важкими атомами. Час насичення кристалів важкими атомами варіюється від годин до місяців та залежить від поруватості кристала та кількості розчинника всередині. При цьому може виникнути потреба у підборі реагентів. Такими реагентами є сполуки важких металів, таких як Hg, Pt, йодовані сполуки та інші реагенти, які підбираються у кожному конкретному випадку залежно від наявності

певних фрагментів у молекулі. Важкі атоми у структурі дають свій внесок у дифракційну картину, що дає змогу легко фіксувати цей внесок та різницю в дифракції модифікованого та немодифікованого кристалів.

За допомогою прямих методів на першому етапі встановлення структури можна визначити лише позиції важких атомів, кількість яких у структурі незначна та обмежена. Далі, знаючи позиції важких атомів, розраховують внесок важких атомів у кожний структурний фактор. Це означає, що для кожного структурного фактора визначають та обчислюють структурний фактор важкого атома та амплітудну складову самого протеїну, а також комплексу протеїну, модифікованого важкими атомами. Представлення цього співвідношення у просторі є комплексом номерів. Таке співвідношення називається конструкцією Харкера та дає два можливих варіанти вирішення фази для кожного рефлексу. Установлення структури таким чином називають методом SIR. Якщо використати заміщення ще одним типом важкого атома з метою отримання додаткової інформації при встановленні структури, то такий підхід називається методом MIR. Проте отриманий результат буде лише приблизним і в подальшому модель повинна уточнюватися. Оскільки в цьому експерименті модифікація кристала важкими атомами не веде до зміни параметрів елементарної комірки, то доречно використовувати інші методи фазування, наприклад, за допомогою *аномальної дисперсії*.

4.1.3.3. Фазування за допомогою аномальної дисперсії. Методу SAD та MAD (SAD/MAD – Single/Multiple Anomalous Dispersion)

У методі аномальної дисперсії, так само як і в методі ізоморфного заміщення, проблема фаз вирішується визначенням положень важких атомів за допомогою прямих методів. Для отримання інформації про положення важких атомів використовується аномальне розсіяння цими атомами. Якщо довжина рентгенівських хвиль відповідає електронним переходам між різними електронними рівнями в атомі, то це викликатиме зміну фаз. У такому випадку різниця у вазі атомів не повинна бути такою

значною, як у методі ізоморфного заміщення. Типово використовують протеїн, в якому, наприклад, метіонін заміщено на селенометіонін. Дані для кристалічного зразка отримують на синхротроні з використанням різних довжин хвиль рентгенівського випромінювання – λ_1 та λ_2 у випадку методу SAD або λ_3 та λ_4 при використанні методу MAD.

Як уже зазначалося, загальний фактор розсіювання атома є комбінацією різних внесків. Нормальний фактор розсіювання (f_0) не залежить від довжини хвилі випромінювання і визначає внесок у нормальну дифракцію. Проте внески від аномального розсіювання ($\Delta f'$ та $\Delta f''$) змінюються при зміні довжини хвилі випромінювання (рис. 4.5). При малій та великій довжинах хвиль променів різниця у факторах розсіювання незначна, але за можливості тонкого підбору робочих довжин хвиль, їх можна оптимізувати для отримання максимального сигналу аномального розсіювання від важких атомів, що робить цей метод чутливим та придатним до визначення фаз.

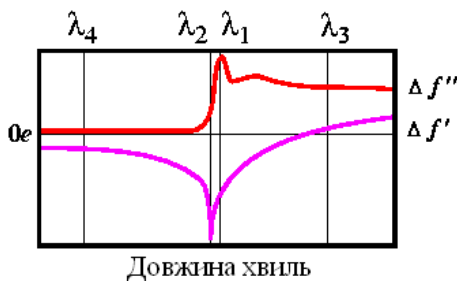


Рис. 4.5. Пояснення щодо вибору довжин хвиль в експериментах із використанням різних довжин хвиль при фазуванні дифракційних даних методами SAD/MAD

Для методу SAD значення $\Delta f''$ максимальне. Тонке та точне налаштування довжин хвиль робочого випромінювання легко можна реалізувати на синхротроні за допомогою віглерів або ондуляторів. Окрім цього, синхротронне випромінювання дає можливість працювати з макромолекулами природного походження без жодного втручання в будову речовини. До складу певних

природних макромолекул належать не тільки атоми С, Н, N, О, які зазвичай наявні в них як в органічних сполуках, але й атоми більш важких елементів, наприклад, Na, K, Ca, P, S, Cl, I, Se, Fe, Zn тощо. Цей факт, а також велика інтенсивність синхротронних пучків стали основними причинами того, що фахівці, які займаються макромолекулярною кристалографією, залюбки використовують саме синхротрони для своїх досліджень.

Наведемо також довжини хвиль (в Å) К-краю поглинання λ_K та ліній характеристичного випромінювання λ_{K_α} та λ_{K_β} для деяких елементів:

Елемент	λ_K	λ_{K_α}	λ_{K_β}
3-Li	226.6	240.0	–
4-C	43.6	44.0	–
11-Na	11.48	11.91	11.62
19-K	3.436	3.744	3.454
23-V	2.269	2.505	2.284
24-Cr	2.070	2.291	2.085
26-Fe	1.743	1.937	1.756
27-Co	1.608	1.790	1.607
28-Ni	1.488	1.659	1.500
29-Cu	1.380	1.5418	1.392
42-Mo	0.6197	0.7106	0.6322
55-Cs	0.345	0.402	0.354
57-La	0.318	0.372	0.328

Ці дані дають можливість зрозуміти, при яких довжинах хвиль слід проводити фазування для успішного встановлення структури, за наявності того чи іншого типу атомів, методом аномального розсіювання.

4.2. Уточнення та загальна стратегія визначення молекулярних структур

Модель, яку зазвичай отримують при встановленні структури методом Паттерсона або за допомогою прямих методів, у багатьох випадках є неповною.

При використанні неповної моделі фактично розраховується амплітуда рефлексів для того випадку, коли ця структурна модель справді спостерігається в досліджуваному кристалі. В ідеальному випадку запропонована модель повинна давати дифракційну картину та значення структурних амплітуд рефлексів, котрі повністю збігаються з експериментальними даними. Оскільки розраховані фази не можна порівняти з експериментально вимірними значеннями, то структура, яку пропонує дослідник, має бути протестована лише на відповідність розрахованих значень амплітуд структурних факторів ($F_c(hkl)$) експериментально отриманим ($F_o(hkl)$).

Водночас точність положення атомів в елементарній комірці, яку можна одержати лише з розрахованих карт розподілу електронної густини, порівняно невелика, тому запропоновано процедуру уточнення положення атомів за допомогою повноматричного уточнення методом найменших квадратів (МНК) або блок-діагонального уточнення з метою економії часу розрахунків. Метод уточнення найбільше використовується у кристалографії малих молекул. Припустимо, що z є лінійною функцією x_n змінних та p_n параметрів і задана залежністю

$$z = p_1x_1 + p_2x_2 + \dots + p_nx_n.$$

Значення функції відомо в m точках, причому $m > n$. Згідно з методом найменших квадратів оптимальні значення параметрів $p_1, p_2, \dots, p_n$ отримують мінімізацією функції

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w(z_{o,i} - z_{c,i})^2, \quad (4.16)$$

де w – ваговий коефіцієнт, $z_{o,i}$, $z_{c,i}$ – виміряне та розраховане значення функції z у точці i , відповідно.

При визначенні структури та наступному її уточненні, для кожного атома уточнюються позиційні параметри (координати) x, y, z , один параметр для врахування ізотропного теплового коливання або шість параметрів для врахування анізотропного теплового коливання. Тому при ізотропному наближенні уточнюють $4n+1$ параметри на кожний атом, а при анізотропному вже $9n+1$ (де n – кількість атомів в уточненні). Один додатковий параметр потрібен для уточнення шкального фактора, який залежить від інтенсивності джерела радіації, розміру кристала тощо. Значення $|F_c(hkl)|$ не є лінійними функціями атомних параметрів і для того, щоб використовувати метод найменших квадратів, наближені значення для цих функцій отримують з ряду Тейлора. Через грубу апроксимацію рядів Тейлора необхідно проводити декілька циклів уточнення структури.

У кристалографії позиційні та теплові параметри уточнюють за структурними амплітудами $\Delta = |F_o(hkl) - F_c(hkl)|$ або інтенсивностями $\Delta = |F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl)|$ рефлексів шляхом мінімізації виразу $S = \sum w\Delta^2 = \min$.

Коректність отриманої моделі перевіряється порівнянням експериментальних та розрахованих модулів структурних амплітуд, які у процесі уточнення наближаються до експериментальних значень. Розбіжність в експериментальних та розрахованих значеннях структурних амплітуд називають фактором розбіжності або R -фактором та обчислюють за формулою

$$R = \frac{\sum ||F_o(hkl)| - |F_c(hkl)||}{\sum |F_o(hkl)|}. \quad (4.17)$$

Часто R -фактор домножають на 100 % і позначають не в частинах одиниці, а у відсотках. Так $R=50$ % (або 0,5) означає, що розбіжність дорівнює 50 % і запропонована модель хибна. У кристалографії прийнятними вважаються значення фінального R -фактора менше за 10 % (або 0,1), проте більшість вирішених структур мають R у діапазоні 3–7 %. Для протейнової кристалографії R -фактор зазвичай має значно більші допустимі значення.

Програми для розв'язання структур після спроб фазування частини рефлексів та наступної побудови карт розподілу елек-

тронної густини також видають оціночний параметр по типу R -фактора, завдяки чому можна одразу оцінити якість запропонованого варіанта. Якщо при розв'язанні структури отримано початкову модель з R на рівні близько 20 % (0,2) або навіть менше, то таку модель можна вважати добрим початком розв'язання структури і з великою ймовірністю з неї можна буде отримати задовільний результат. Якщо при визначенні структури отримали R на рівні більше 30 або навіть 40 %, то модель хибна і потребує повторного фазування та спроби розв'язати структуру.

Останнім часом замість $|F_o(hkl)|$ та $|F_c(hkl)|$ у розрахунках використовують $F_o^2(hkl)$ та $F_c^2(hkl)$ оскільки для слабо розсіювальних кристалів виникають певні складнощі. Інколи інтенсивність виміряного піка може бути нижчою за інтенсивність довколишнього фону. У такому випадку ми отримаємо від'ємне значення $F_o^2(hkl)$, з якого неможливо вилучити відповідне значення $|F_o(hkl)|$. Тому при уточненні використовують лише структурні фактори, інтенсивність яких перевищує фон в n разів, тобто з $I \geq n \sigma(F_o)$, де n зазвичай дорівнює 2–3. Таким чином, у випадку розрахунків при використанні кристала з поганим рівнем розсіювання втрачається значна частина корисної інформації. Процедура уточнення із застосуванням $F_o^2(hkl)$ може використовувати повний масив даних, що приводить до поліпшення якості уточнення за рахунок використання більшої кількості даних у розрахунках. Зрозуміло, що при використанні дифракційних даних від якісного кристала (хороша дифракція з високими інтенсивностями для всіх рефлексів) ми отримаємо однаково хороші результати і при уточненні по $|F_o(hkl)|$ і при уточненні по $F_o^2(hkl)$. Проте при слабкій дифракції від кристала уточнення структури по $F_o^2(hkl)$ дає кращі результати (точніші значення довжини зв'язків, валентних кутів та теплових коливань).

Ваговий коефіцієнт w , про який говорилося вище, враховує внесок рефлексів у розрахунки залежно від їх інтенсивностей. Чим менша амплітуда або інтенсивність рефлексу, тим із більшою похибкою вона може бути виміряна порівняно з фоном,

тим меншим буде відношення інтенсивності до похибки експерименту. Фактично це означає, що для рефлексу, інтенсивність якого приблизно дорівнює фону навколо нього ($I \sim 1\sigma(I)$), похибка визначення його амплітуди сягає близько 100 %; для рефлексу з інтенсивністю $I = 8 \div 15\sigma(I)$ похибка складає близько 10 %, а для рефлексу з $I > 100\sigma(I)$ відношення сигнал/фон буде достатньо високим, а похибка – значно меншою, що великою мірою впливає на результат уточнення. Таким чином, за умови однакового внеску в розрахунки фінального середнього значення R -фактора як слабких, так і сильних рефлексів за наявності в масиві даних значної кількості слабких рефлексів, які не можуть бути достатньо точно виміряні, імовірно, що буде отримане досить високе значення R -фактора. Вагова схема фактично знижує внесок слабких рефлексів у розрахований R -фактор із малою достовірністю визначення їх амплітуд, що позитивно впливає на якість отриманих результатів. Зазвичай коефіцієнти вагової схеми автоматично оптимізуються в ході уточнення структури задля отримання найкращих результатів. У такому комплексі програм CRYSTALS для обробки кристалографічних даних навіть є можливість використовувати в розрахунках багато різноманітних вагових схем та модернізувати їх за необхідності для оптимізації розрахунків. При використанні найчастіше вживаної для уточнення програми SHELXL, яка використовує для розрахунків $F^2(hkl)$, вагова формула зазвичай має вигляд

$$w = \frac{1}{\sigma^2 F_o^2(hkl) + (aP)^2 + bP}, \quad (4.18)$$

де $P = [F_o^2(hkl) + 2F_c^2(hkl)]/3$. Значення a і b вибираються таким чином, щоб забезпечити рівномірний розподіл відхилень у всіх групах даних на основі відносної інтенсивності.

При подальшому розв'язанні та уточненні структури, модель кристала (молекули у кристалі) доповнюється та оптимізується за допомогою порівняння розрахованих та отриманих структурних амплітуд. Тобто метод розшифрування молекулярних структур полягає в ітераціях процесу уточнення первинної моделі (позицій атомів та їх теплових коливань), яку отримали в одно-

му з методів установлення структури, та послідовним розрахунком все детальніших карт розподілу електронної густини з метою виявляти все більшу кількість атомів доти, поки вони всі не будуть ідентифіковані, а запропонована модель не наблизиться до дійсного складу молекули реальної сполуки. Такий простий та зрозумілий метод оцінювання якості структури за допомогою R -фактора дає змогу контролювати коректність моделі. Якщо при додаванні з карти електронної густини до моделі піка певного типу атома відбувається зниження R -фактора, то така модифікована модель краще відповідає дійсності, якщо ні, то вона, скоріше за все, є помилковою. Якщо ми перебираємо різні типи атомів у певній позиції, де знайдено пік електронної густини, й отримали мінімум R -фактора, то слід вважати цей тип атома правильним. Проте при неповній моделі (не вся електронна густина у кристалі врахована) і особливо при поганій якості експерименту це може призвести до помилок, тому потрібно уважно ставитись до перебору типів атомів та враховувати хімічний сенс структурної інформації. Таким чином можна не тільки встановлювати правильні положення атомів в елементарній комірці, але й визначати вірний тип атома або послідовність розташування атомів у молекулі шляхом перебирання можливих варіантів, оскільки різні типи атомів мають різну кількість електронів, а отже, і різну розсіювальну здатність, що суттєво впливає і на значення структурної амплітуди. Фактично метод дифракції є надзвичайно чутливим до електронної густини, що дозволяє просто відрізнити один від одного навіть такі легкі атоми як В, С, N, О, F. Також за відсутності сильно поглинаючих елементів у структурі і за хорошої якості кристала та зібраних даних можна побачити не тільки протони, незважаючи на відтягування електронної густини єдиного електрона з них у бік важких атомів, але й неспарені електрони на гетероатомах та навіть тонкий розподіл електронної густини в молекулі, та зміщення електронної густини в бік (із прямої лінії між атомами) у сполуках із так званими "банановими" зв'язками. Для успішного використання процедури уточнення МНК стартова модель, яка підлягає уточненню, повинна бути достатньо наближена до правильної. З іншого боку, краще мати трохи менше локалізованих атомів, але

у правильних положеннях, ніж мати у стартовому наборі координат неправильно виявлені атоми хибної моделі, тому що в таких випадках існує велика ймовірність, що уточнення цієї моделі призведе до її "розвалювання" або потрапляння атомів при уточненні в хибні локальні мінімуми. До того ж при використанні хибних положень атомів будуть неправильно розраховані оціночні фази рефлексів, а з них, при обчисленнях фур'є-синтезу електронної густини, можна отримати хибні піки електронної густини. Отже, потрібно дуже уважно ставитись до процесу додавання тих чи інших піків, звіряти модель на предмет отримання хімічного сенсу у процесі знаходження моделі структури. Зазвичай, при уточненні моделі молекули необхідно 3–4 стандартні цикли уточнення структури з поступовою оптимізацією позиції атомів у кожному циклі. На ранніх стадіях уточнення, поки кількість атомів та їх типи не визначені повністю, краще мінімізувати кількість параметрів уточнення, тобто уточнювати тільки позиції атомів та їх ізотропні теплові коливання. І лише при визначенні повної моделі структури та максимально наближених типів атомів можна уточнювати анізотропні теплові коливання атомів. Порівняння теплових коливань сусідніх атомів дає можливість швидко відрізнити різні типи атомів один від одного.

Для коректного уточнення структури кількість рефлексів має бути достатньою. В уточненні мінімальне відношення кількості рефлексів до параметра уточнення становить 5. Структура вважається визначеною достатньо якісно за умови, що це співвідношення близько 10 та більше. Кожен додатковий параметр уточнення вимагає підвищення кількості даних та ускладнює розрахунки. Наприклад, уточнення позицій усіх атомів (координати атомів x, y, z) потребує в загальному випадку уточнення $3n+1$ параметрів (де n – кількість атомів, які уточнюються). Уточнення ще й ізотропних теплових коливань потребує уточнення $4n+1$ параметрів, а уточнення позицій усіх атомів в анізотропному наближенні потребує $9n+1$ параметрів. Таким чином, наприклад, для уточнення у сполуці $C_{10}H_6N_2O_4$ (динітронафталін) усіх неводневих атомів анізотропно, а водневих атомів ізотропно, кількість параметрів уточнення складатиме $(16 \cdot 9) + (6 \cdot 4) + 1 = 169$, і для коректного уточнення такої молекули потрібно не менше ніж 845 рефлексів.

Разом з R -фактором використовується декілька інших методів оцінювання якості отриманої моделі, наприклад, R_w , $wR2$, GOF. Для оцінювання R -фактора зазвичай використовують експериментально отримані рефлекси, інтенсивність яких перевищує фон у 2-3 рази. Зважений R_w або $wR2$, на відміну від R -фактора, розраховується з використанням вагової схеми:

$$R_w = \left\{ \frac{\sum [w(F_o(hkl) - F_c(hkl))^2]}{\sum [w(F_o(hkl))^2]} \right\}^{1/2}, \quad (4.19)$$

$$wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl))^2]}{\sum [w(F_o^2(hkl))^2]} \right\}^{1/2}. \quad (4.20)$$

Значення GOF при уточненні програмою SHELXL повинно наближатися до одиниці при наближенні обчислень до фіналу. Для його розрахунків також використовують вагову схему:

$$\text{GOF} = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl))^2]}{m - n} \right\}^{1/2}, \quad (4.21)$$

де m – кількість рефлексів, n – кількість параметрів в уточненні.

Якщо коефіцієнти вагової схеми мають не оптимальні значення, то GOF буде суттєво відрізнятися від одиниці.

4.3. Основні етапи рентгеноструктурного дослідження монокристалів

Як уже з'ясовано, спершу необхідно виростити кристали спо-
луки для подальших досліджень. Далі з маси кристалічного зраз-
ка потрібно відібрати декілька кристалів, які мають оптимальні
розміри і кращі за якістю (прозорий однорідний кристал без де-
фектів, дислокацій і наростів із кристалів менших розмірів), зафі-
ксувати їх одним з описаних раніше методів та провести юсту-

вання на гоніометричній головці в центрі гоніометра. Потім можна перевірити декілька відібраних кристалів на якість дифракції. Максимальний кут дифракції $2\theta_{\max}$ від кристала має перевищувати 50° для λ_{Mo} -випромінювання, не повинно бути дифузних дифракційних максимумів та явних ознак подвоєння дифракційних рефлексів. Після збору деякої кількості дифракційних рефлексів у різних зонах їх потрібно індексувати. Для цього спеціальна програма аналізує взаємне розташування дифракційних піків та мінімальну відстань між ними в різних напрямках і приписує кожному піку координати векторів у тривимірному просторі за умови мінімальних цілих чисел індексів для цих векторів. Указана інформація безпосередньо пов'язана з оберненою ґраткою, а остання з параметрами елементарної комірки. Одночасно програма прив'язує параметри елементарної комірки кристала до його відносної орієнтації на гоніометрі дифрактометра за допомогою матриці орієнтації кристала. При виборі елементарної комірки необхідно керуватися вимогою отримання мінімального об'єму елементарної комірки та найвищої симетрії кристала. У разі, коли складно вибрати симетрію кристала на цьому етапі (один чи декілька параметрів комірки близькі, кути наближаються до 90° , але мають значні відхилення) для подальшої роботи слід обирати нижчу симетрію. При визначенні параметрів елементарної комірки дуже корисно оцінити прогнозований склад сполуки, симетрію та питому густину кристала.

Для оцінювання багатьох параметрів, таких як питома густина кристала або кількість формульних одиниць, у кристалографії часто використовують просту формулу

$$\rho = M_r K Z / V_k, \quad (4.22)$$

де ρ – густина кристала; M_r – молекулярна маса сполуки (враховує іони, сольватні молекули тощо); $K = 1,67$ (враховує ступінь заповнення простору у кристалі при щільному пакуванні молекул); Z – кількість молекул (формульних одиниць) на елементарну комірку, що залежить від сингонії, просторової групи та симетрії; V_k – об'єм елементарної комірки кристала. Як видно, знаючи параметри елементарної комірки та очікуваний склад сполуки, можна розрахувати питому густину кристала або за

питомою густиною кристала та параметрами комірки визначити молекулярну масу сполуки. Часто на підставі розрахованої за рівнянням (4.22) питомої густини кристала можна встановити, що очікувана сполука не може розміститися в елементарній комірці даного розміру, а це може бути підставою для відмови щодо збору даних від хибної сполуки. Або ж, навпаки, може бути прийняте рішення для збору даних при низьких температурах, оскільки у кристалі очікується розміщення сольватного розчинника, який може негативно впливати на стабільність кристала. Це пов'язано з тим, що різні сполуки, до складу яких входять певні типи атомів, мають деякий типовий діапазон густини у кристалічному стані. Наприклад, звичайні органічні сполуки, що подані атомами С, Н, N, О, зазвичай мають густину 1,2–1,35 г/см³. Зазначимо, що у присутності більш важких атомів у структурі, таких як сірка, галогени, метали, густина зростає. Тому для органічних сполук при значних відхиленнях розрахованої густини від очікуваної слід на це звертати особливу увагу й аналізувати ситуацію.

Далі залежно від симетрії, просторової орієнтації кристала та розмірів елементарної комірки розробляється стратегія збору найповніших дифракційних даних у межах необхідних кутів розсіяння, після чого можна переходити до експерименту. Збір даних відбувається в автоматичному режимі, після чого проводяться ще додаткові маніпуляції – так зване інтегрування рефлексів для вилучання інформації у прийнятному для комп'ютерної обробки вигляді, а також корекція масиву даних для врахування анізотропії поглинання в реальних кристалах. Після проведення названих вище процедур можна переходити до спроб розв'язання структури одним із відомих методів і її подальшого уточнення аж до фінальної стадії, після чого зазвичай ще готуються необхідні матеріали та файли для публікації даних.

Наведемо загальну схему кристалографічних розрахунків із використанням програмного комплексу SHELXTL (рис. 4.6).

На першому етапі програма XPREP зчитує *.hkl файл зі структурними факторами й оператор вводить параметри елементарної комірки (програма також сама може взяти їх із *.p4r файлу), після чого проводиться загальний аналіз статистики даних та пошук можливих сингоній, трансформація елементарної комірки (якщо необхідно), за погасаннями визначається просторова група.

Далі вводиться очікувана брутто формула речовини і тип використаного випромінювання. Після цього програма генерує *.ins файл-інструкцію, що вміщує необхідну інформацію про параметри елементарної комірки та її склад; довжину хвилі використаного випромінювання; тип комірки; операції симетрії, які характеризують просторову групу; ключові слова та команди, завдяки яким можна запустити прямий метод установлення структури.

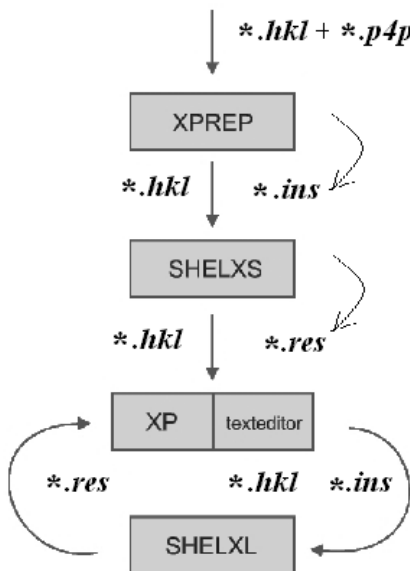


Рис. 4.6. Схема розшифрування та уточнення молекулярної структури за допомогою комплексу програм SHELXTL

На другому етапі *.ins або file.ins файл вміщує лише невелику кількість необхідної стандартної інформації та ключове слово TREF для запуску прямих методів установлення структур. Замість інструкції TREF можливо використання ключового слова PATT, яке запускає метод Паттерсона або деякі інші додаткові інструкції, за допомогою яких можна більш тонко керувати процесом розв'язання структури. Далі в командному рядку запускає

ється програма SHELXS та ім'я файлу без розширення. Програма SHELXS працює із файлами *.hkl та *.ins, у результаті розрахунків з'являються ще файли *.res та *.lst. У файлі *.res міститься така сама загальна інформація про кристал, як і у файлі *.ins, плюс результати розрахунків у вигляді координат виявлених атомів/піків. Другий включає детальну розширену інформацію про перебіг процесу встановлення структури та знайдені у фур'є-синтезі атоми та піки, а також таблицю, що містить відстані та валентні кути. З цієї таблиці, при аналізі відстаней та кутів між атомами/піками, можна визначити піки, які належать реальним атомам молекулярної структури, а які з них помилкові і їх треба буде видалити. Наприклад, якщо очікується, що у структурі є фенільний замісник, то в ній слід шукати піки, які розташовані шестикутником і містяться один від одного на відстанях близько 1,4 Å, а кути між ними складають приблизно 120°; якщо ж структура містить тетраедричний катіон або аніон типу NMe_4^+ , SO_4^{2-} , ClO_4^- , то потрібно шукати фрагмент із відповідною геометрією та кутами, близькими до 109°.

На третьому етапі проводиться аналіз отриманої інформації для вибору моделі кристалічної сполуки. Для зручності й загального менеджменту піків/атомів структури, використовується програмна оболонка (XP), яка також зберігає новий, більш повний, файл *.ins, що завжди використовується як інструкція для повторних розрахунків. Циклічні розрахунки складаються з уточнення структури (потрібен також файл *.hkl, який використовує програма SHELXL, котра після уточнення позицій атомів та їх теплових параметрів також розраховує нові карти розподілу електронної густини, з яких знаходять атоми, котрих ще не вистачає) та аналізу отриманих даних (XP). Таким чином, ми доповнюємо нашу модель структури зі збереженням нового файлу *.ins доти, поки не будуть виявлені всі атоми і встановлені їх типи. Після цього можна уточнювати атоми з урахуванням анізотропних коливань, що суттєво покращує модель і дозволяє виявити навіть водневі атоми. Загалом теплові коливання всіх неводневих атомів прийнято уточнювати анізотропно. Винятки з цього правила можливі у випадках розупорядкованості (це розглядатиметься детальніше далі) або наявності сольватних моле-

кул розчинника, коли в особливо важких випадках можна завершити розрахунки для цієї частини атомів ізотропно. Атоми водню можна виявити та їх позиції уточнити ізотропно. Якщо водневі атоми з різних причин не виявляються (у структурі наявні важкі атоми, погана якість експерименту, розупорядкованість), то їх можна розмістити в ідеалізовані позиції, згідно з геометричними міркуваннями (для чого існують відповідні інструкції). Це також дозволяє не використовувати в розрахунках багато параметрів уточнення, що може сприяти підвищенню точності розрахунків при покращенні відношення кількості рефлексів в уточненні до кількості параметрів. Після знаходження та уточнення всіх атомів оптимізують вагову схему і перевіряють на присутність ізотропної екстинкції, а фінальні розрахунки ведуть до досягнення максимального відношення зсуву атомів із похибкою не більше 0,05 (рекомендація Міжнародного союзу кристалографів IUCr). Також слід уважно продивитися список рефлексів (у *.lst файл), які погано вкладаються в розрахунки. Причинами, з яких деякі рефлекси погано вкладаються в розрахунки, можуть бути систематичні помилки, викликані затемненням на детекторі певних зон від тримача пастки, або до кристала може бути наліплений маленький осколок іншого кристала, який теж дифрагує і може викривити інтенсивність деяких рефлексів при їх перекриванні з дифракційною картиною досліджуваного кристала. Такі окремі рефлекси можна видалити з розрахунків. У нецентросиметричних та полярних кристалах також уточнюється параметр Флака, який повинен бути близьким до нуля, а якщо наближається до одиниці, то слід інвертувати координати всіх атомів і повторити розрахунки.

Загалом файл *.ins може вміщувати багато різних команд та ключових слів, за допомогою яких можна надалі уточнювати необхідну кількість циклів структур, розраховувати карти електронної густини в пошуку необхідної кількості піків, додаючи атоми водню в розраховані позиції, обмежувати в певних інтервалах геометричні параметри тощо. Цей файл також включає координати і теплові коливання атомів та деяку іншу супутню інформацію в текстовому вигляді. Наведемо фрагмент такого файлу з поясненнями:

TITL rusanov261114 in P2(1)2(1)2(1) (код сполуки та просторова група)
 CELL 0.71073 11.197 13.536 13.635 90 90 90 (λ Mo, параметри комірки)
 ZERR 4.00 0.005 0.006 0.005 0. 0. 0. (Z, похибки параметрів комірки)
 LATT -1 (тип комірки)
 SYMM 0.5-X, -Y, 0.5+Z }
 SYMM -X, 0.5+Y, 0.5-Z } (оператори симетрії для просторової групи)
 SYMM 0.5+X, 0.5-Y, -Z }
 SFAC C H N O F Cl (типи атомів, що наявні у комірці)
 UNIT 92 76 20 12 4 4 (кількість атомів на одну комірку)
 L.S. 4 (кількість циклів уточнення)
 FMAP 2 (тип карт електронної густини, яка розраховуватиметься)
 PLAN 20 (кількість піків електронної густини, яка розраховуватиметься)
 htab N1 N3_\$1 (розрахувати міжмолекулярні водневі зв'язки)
 eqiv \$1 x-.5, 5-y, 1-z (відповідна операція симетрії \$1)
 SIZE 0.15 0.18 0.40 (розмір кристала)
 WGHT 0.037300 0.6744 (коефіцієнти вагової схеми)
 FVAR 0.543600 (шкальний фактор)

(атом)	(тип атома по порядку як у SFAC)	(x)	(y)	(z)	(заселеність)	(теплові параметри – один для ізотропного і шість для анізотропного наближення)
C11	6	0.967611 0.053220	0.183484 0.042210	0.477545 -0.003380	11.000000 0.028190	0.076120 = -0.007160
F1	5	0.577708 0.079860	0.313105 0.046020	1.062638 -0.005360	11.000000 0.032090	0.102010 = 0.015270
O1	4	0.713902 0.068250	0.028812 0.029330	0.489770 -0.001310	11.000000 0.003280	0.043150 = 0.003740
O2	4	1.056727 0.071170	0.081490 0.084960	0.751468 -0.025120	11.000000 -0.022890	0.050450 = -0.005250
O3	4	1.118673 0.094430	-0.007325 0.113380	0.631397 -0.014140	11.000000 0.013010	0.029060 = 0.005650
N1	3	0.541157 0.040000	0.067110 0.030910	0.571391 0.001510	11.000000 -0.006010	0.029660 = 0.002430
C21	1	0.625956 0.045140	0.300344 0.033260	0.971328 0.000280	11.000000 0.015740	0.057960 = -0.000390

(атом)	(тип атома по порядку як у SFAC)	(x)	(y)	(z)	(заселеність)	(теплові параметри – один для ізотропного і шість для анізотропного наближення)
C22	1	0.736475 0.056150	0.259143 0.026270	0.965099 −0.003240	11.000000 −0.002840	0.063640 = −0.003420
AFIX 43	(атом H зафіксовано в ідеалізованій позиції)					
H22	2	0.777073	0.239141	1.021189	11.000000	−1.200000
AFIX 0	(кінець списку атомів для інструкції AFIX 43 вище)					
C23	1	0.786834 0.042640	0.247779 0.042290	0.873405 −0.006850	11.000000 −0.003830	0.033570 = 0.000500
AFIX 43						
H23	2	0.862944	0.221102	0.866791	11.000000	−1.200000
AFIX 0						
H1	2	0.497424	0.078591	0.519353	11.000000	0.069410
HKLF 4	(формат *.hkl-файлу з Fo ²)					
END						
REM rusanov261114 in P2(1)2(1)2(1)						
REM R1 = 0.0451 for 2648 Fo > 4sig(Fo) and 0.0992 for all 4241 data						
REM 302 parameters refined using 0 restraints (стисла інформація про перебіг останнього уточнення структури)						

Як видно, уся інформація про склад сполуки і всі деталі її уточнення (це відомо із ключових слів, координат атомів, теплових параметрів) наведено в зрозумілому та доступному вигляді (якщо читач знайомий із базовими командами та ключовими словами), тому в будь-який момент будь-який спеціаліст може подивитись цей файл і отримати необхідну інформацію, що дуже зручно. Кількість та тип атомів водню, які можна додавати до списку атомів, може змінюватися залежно від цифрового коду після інструкцій AFIX або HFIX. Для завершення розрахунків на фінальній стадії в *.ins файл додається ще ключове слово

АСТА, після чого генерується *.cif файл із детальною кристалографічною інформацією, таблицями довжин зв'язків, кутів тощо. Цей файл зараз є обов'язковим при депонуванні структур у кристалографічних базах даних та при публікації.

Існує багато різноманітних програм або програмних оболонок, які дозволяють візуалізувати результати розрахунків (*.res або інші типи файлів) на всіх етапах, а також бачити геометричні параметри, що дозволяє одразу відсіювати та видаляти непотрібні піки, а потрібні перейменовувати на відповідні типи атомів, а потім зберігати цю інформацію у вигляді *.ins файлу з необхідними інструкціями для уточнення структури. У комплексі програм SHELXTL такою дуже зручною оболонкою є програма XP (на жаль для її використання потрібна ліцензія, хоча цю програму розроблено професором Шелдріком ще для ранніх ПК). Програма XP дозволяє проводити також повний геометричний та конформаційний аналізи структури, готувати малюнки молекули та кристалічних пакувань до публікації і має ще багато опцій для тонкого керування всіма необхідними функціями. Дуже зручними у використанні є такі програмні продукти як WinGX та Olex (ліцензію на них можна отримати для некомерційного використання) та програмні продукти, які є частинами комерційних пакетів програм різних виробників, такі як XShell, XSTEP та ін. Названі оболонки та програми для розрахунків використовують ті самі модулі й частини комплексу програм SHELXTL для розв'язання (SHELXS) та уточнення (SHELXL) структур (а також деякі інші супутні), які не потребують ліцензії і вільно поширюються професором Шелдріком для некомерційного використання.

4.4. Розупорядкованість у кристалах та її вплив на хімічний сенс структури

При уточненні кристалічних структур досить часто виникають проблеми, пов'язані з розупорядкованістю окремих атомів молекул, які входять до складу кристалів, розупорядкованістю певних груп, замісників тощо (рис. 4.7) Розрізняють декілька

основних типів розупорядкованості у кристалах – *динамічну* та *статичну (dynamic and static disorder)*.

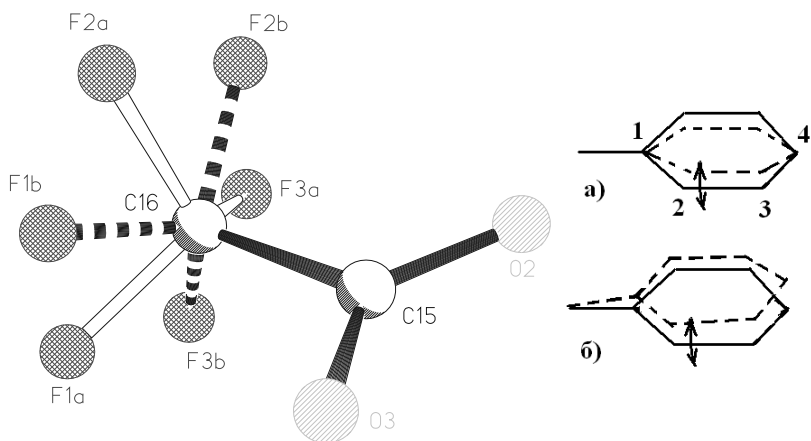


Рис. 4. 7. Ліворуч показано приклад розупорядкованого по двох позиціях (а – суцільні лінії) та (б – пунктирні лінії) трифторацетат-аніона (CF_3COO^-); праворуч схематично показано варіанти розупорядкування фенільного кільця, що може займати декілька можливих положень у кристалі: а) – із ротацією навколо зв'язку C–C, б) – коливання всього кільця в певному напрямку

Перший тип розупорядкованості стосується реальних рухів атомів/молекул або груп атомів у молекулах, обумовлених, наприклад низьким енергетичним бар'єром обертання груп у молекулах. Зменшення динамічної розупорядкованості досягають охолодженням зразка, що зменшує об'єм елементарної комірки, послаблює теплові коливання атомів та зменшує зміщення атомів із положення рівноваги. Динамічний тип розупорядкованості часто спостерігається для таких замісників, як $-\text{CF}_3$, поліфторалкільні групи, трифлат-іон, та багатьох тетраедричних або октаедричних аніонів та катіонів. Часто присутність розупорядкованості у кристалі обумовлена тим, що деякі групи або іони завдяки майже сферичній геометрії (тетра- та октаедричні іони) при довільному обертанні в будь-яких положеннях

займають один і той самий об'єм та утворюють міжмолекулярні контакти з іншими атомами практично на одних і тих самих відстанях, що дає можливість їм вільно розміщуватися в декількох позиціях одночасно в межах навіть однієї елементарної комірки. Отже, визначальним параметром у цьому випадку є значні теплові коливання атомів або груп атомів, які є досить надійним критерієм існування розупорядкованості у кристалах. Тому при аналізі теплових коливань атомів або груп атомів можна зробити висновки про присутність розупорядкованості в кристалі, а також про її тип та характер. Важливо підкреслити, що, наприклад, різні варіанти а) та б) розупорядкувань фенільного кільця (рис. 4.7) демонструватимуть значні теплові коливання для різних груп атомів. Наприклад, для типу а) теплові коливання атомів для положень 1 та 4 будуть менші ніж для положень 2, 3; водночас для розупорядкування типу б) цілком логічно очікувати на поступове збільшення теплових коливань атомів від позиції 1 до 4 в певному напрямку.

На рис. 4.8 зображено вигляд розупорядкованої молекули етилового спирту (атоми водню не показано). У лівій частині ми бачимо модель, в якій є один атом із дуже великим тепловим коливанням, що демонструє нам можливість його розупорядкування. Праворуч показано вже вирішену модель, в рамках якої ми розглядаємо фактично дві (позначені як PART 1 та PART 2) різні позиції для метильної групи, які розміщені на значних відстанях одна від одної. При переході від моделі з великим тепловим коливанням (ліворуч) до моделі, в якій метильна група розупорядкована (праворуч), по двох позиціях маємо поліпшену модель.

Легко бачити, що центр маси еліпсоїда, який охоплює можливі положення метильної групи у двох різних позиціях, не відповідає реальній геометрії цього фрагмента. Про можливі наслідки цього ми ще згадаємо трохи пізніше.

Статична розупорядкованість часто виникає тоді, коли для деяких груп або замісників не вистачає місця в елементарній комірці при розміщенні достатньо великих молекул таким чином, щоб вони не утворювали короткі міжмолекулярні зв'язки. Вандерваальсові сили в межах відстаней, близьких або трохи більших за суму вандерваальсових атомних радіусів, стабілізу-

ють конкретне розташування молекул. Проте навіть при незначному скороченні цих відстаней, виникають потужні сили, що призводять до відштовхування між атомами. Напруження, які при цьому виникають, знімаються шляхом просторової переорієнтації певних груп атомів у деякі з можливих позицій.

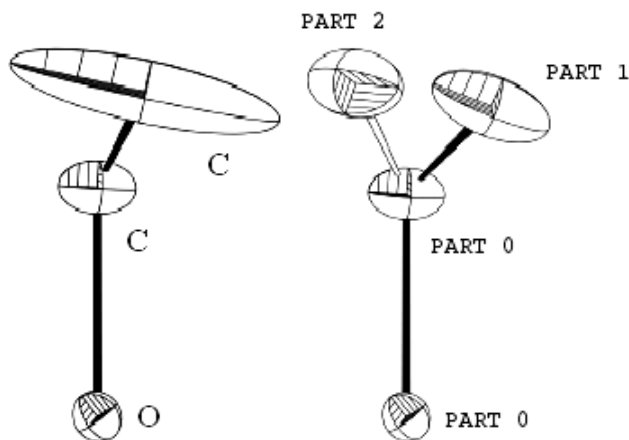


Рис. 4.8. Молекула етилового спирту (атоми водню не показано) із розупорядкованою метильною групою до розділення розупорядкованих позицій (ліворуч) та після (праворуч)

При кристалізації кожна молекула у кристалі намагається зайняти позицію з найменшим значенням енергії, при цьому більша частина молекул має однакове розташування своїх фрагментів у просторі. Тому, у силу як кінетичних, так і стеричних чинників, у кристалі також можуть бути доступними різні варіанти розташування невеликих фрагментів молекул. Частіше ними є периферійні групи, які вільно обертаються в розчині і можуть займати різні положення у кристалі не тому, що там є трохи вільного місця, а для зняття стеричних напружень, які могли б виникати за рахунок зменшених певних міжатомних відстаней. Альтернативне розміщення або орієнтація атомів/груп сусідніх молекул при розупорядкуванні може цілком звільняти молекули і кристал загалом від стеричних напружень, які б виникали при

однакових орієнтаціях. Для прикладу розглянемо випадок зі статичною розупорядкованістю (рис. 4.9), при щільному пакуванні сусідніх молекул.

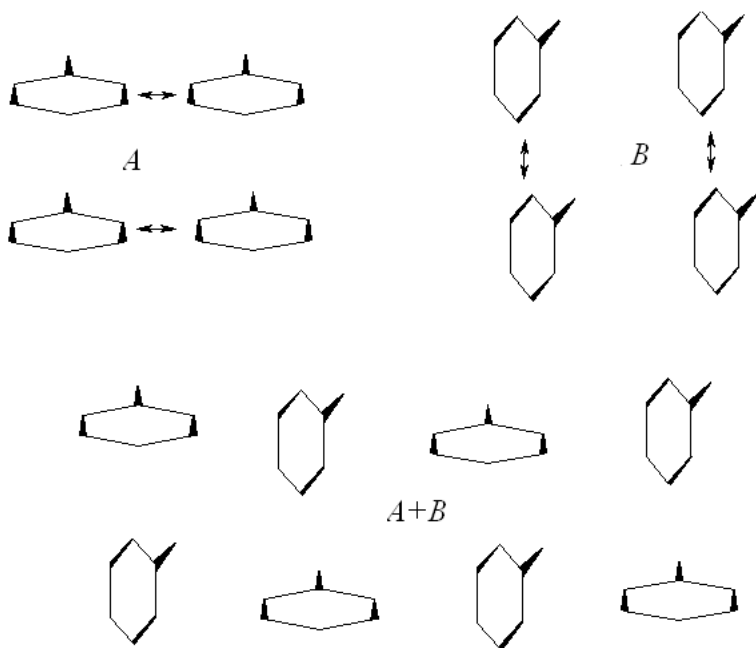


Рис. 4.9. Схема утворення статичного розупорядкування у кристалі: літерами *A* та *B* позначено лише фрагменти молекул, які нас цікавлять та мають відповідне розташування й утворюють одна з іншою скорочені міжатомні взаємодії лише через фенільний замісник (для спрощення показано лише його)

Якщо розглядати контакти між двома молекулами з однаковою орієнтацією фенільних кілець для всіх сусідніх молекул, наприклад тільки *A* або тільки *B*, то фіксуються скорочені міжмолекулярні контакти між фенільними кільцями з відповідними орієнтаціями $A \cdots A$ чи $B \cdots B$. Проте при розгляді міжмолекулярних відстаней у рамках розупорядкованої моделі кристала виявляється, що за умови існування статичної розупорядкованості, у кристалі

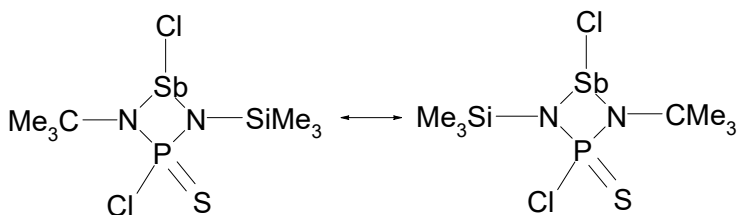
все ж таки вдається запобігти наявності неприпустимо коротких реальних контактів. Тобто, відстані в будь-якому напрямку між молекулами та атомами з орієнтаціями фенільних кілець типу $A \cdots B$ або $B \cdots A$ не будуть скороченими. Відсутність скорочених контактів у рамках розупорядкованої моделі є надійним свідомством про правильне встановлення структури сполуки.

Досить часто статична розупорядкованість спостерігається біля елементів симетрії у кристалі за наявності вільної пустоти в середині кристала. Ідеться про ситуацію, коли об'єм молекули або групи атомів менший за об'єм пустоти. Якщо об'єм пустоти в середині кристала або елементарної комірки більший, ніж потрібно для розміщення однієї молекули розчинника (наприклад води), але недостатній для розміщення двох молекул, то в цьому випадку молекула може розміститися в декількох місцях цієї пустоти. Проте це може виглядати так, наче два різні атоми розміщені на неприпустимо коротких відстанях один від одного. Насправді ж атом розташований лише в одному з можливих місць. Нагадаємо, що кристалічні матеріали зазвичай дестабілізуються та швидко руйнуються при утворенні значних за об'ємом пустот, які нічим не зайняті (наприклад, при видаленні із кристалічної ґратки молекул сольватного розчинника). Отже, молекулярні кристали, утворені органічними молекулами, тримаються за рахунок вандерваальсової взаємодії між молекулами і при порушенні балансу цих взаємодій відбувається руйнування регулярної структури кристала. Інколи немає чіткої грані між поняттями динамічної та статичної розупорядкованості. У цілому на динамічну розупорядкованість впливає зміна температури, а статична розупорядкованість спостерігається при будь-яких температурах, незважаючи на те, що зниження температури веде до зменшення амплітуди теплових коливань атомів.

Часткове заміщення одних атомів або груп атомів іншими також розглядається як розупорядкованість і називається **замішувальною** розупорядкованістю (*substitutional disorder*). Такий тип розупорядкованості статичний за своєю природою. Наприклад, якщо кристалізувати/осаджувати сульфат барію з розчину у присутності KMnO_4 , то дрібнокристалічний сульфат барію білого кольору забарвлюється в рожево-фіолетовий колір і його не вдається відмити від цього забарвлення великою кількістю роз-

чинника. Це пов'язано з тим, що перманганат-аніони MnO_4^- так само як і аніони SO_4^{2-} мають близьку тетраедричну будову і досить близькі міжатомні відстані $\text{Mn}-\text{O}$ та $\text{S}-\text{O}$, а катіони K^+ та Ba^{2+} не дуже відрізняються значеннями іонних радіусів, що призводить до сумісної кристалізації цих сполук із частковим ізоморфним заміщенням у кристалічній ґратці іонів барію на калій, а сульфат-іонів на перманганат-іони, та утворенням характерного забарвлення отриманих кристалів. У таких випадках ми фактично досліджуємо змішаний тип атома в певній точці, оскільки співвідношення $\text{Ba}(x\%) : \text{K}(100-x\%)$ може дещо змінюватися залежно від концентрацій реагентів при осадженні. У неорганічних сполуках та мінералах часто спостерігається явище заміщення у кристалічній ґратці одного металу іншим або заміщення іонів, супутніх молекул тощо. При цьому хімічний склад кристалів може безперервно змінюватися в досить великих межах. Водночас слід очікувати деяких змін у фізичних константах та параметрах кристалічних матеріалів, таких як питома густина, оптичні властивості тощо.

Значні складнощі, що викликані розупорядкованістю різних груп, інколи виникають навіть у випадку, коли розглядаємо групи атомів, які суттєво відрізняються за масою та навіть геометричними характеристиками. Наприклад, для сполуки



справедлива рівноймовірна орієнтація груп $-\text{CMe}_3$ та $-\text{SiMe}_3$, незважаючи на значні відмінності у довжинах зв'язків $\text{N}-\text{C}$ та $\text{C}-\text{C}$ порівняно зі зв'язками $\text{N}-\text{Si}$ та $\text{Si}-\text{C}$. Це веде до того, що при експериментальному дослідженні можна отримати проміжні значення довжини зв'язків, які не характерні для жодного зі зв'язків $\text{N}-\text{C}$, $\text{N}-\text{Si}$, $\text{C}-\text{C}$ та $\text{Si}-\text{C}$.

У деяких матеріалах/сполуках зі значними пустотами у кристалі спостерігається розупорядкованість розчинника, яка в англomовних виданнях називається *mess* (безлад). При такому типі

розупорядкованості частина молекул у кристалі, зазвичай це молекули розчинника, а інколи іони, розміщується у кристалічних пустотах *довільно й безсистемно* за типом аморфних сполук або "скла". При цьому різні молекули можуть взаємодіяти між собою з утворенням системи водневих зв'язків тощо. Найхарактернішим такий тип розупорядкованості є, у першу чергу, для великих макромолекул (самі вони при цьому впорядковані). Макромолекули, які організовано в певну структуру завдяки різним типам взаємодій (водневі зв'язки, вторинні атрактивні взаємодії, координаційні зв'язки), можуть мати власні достатньо великі пустоти-ємності, котрі можна розглядати як нанорозмірну молекулярну колбу або склянку, що заповнюється значно меншими молекулами води та інших розчинників, протиіонами та іншими малими молекулами. Водночас спостерігається заповнення значного вільного об'єму кристалів меншими молекулами у просторі між великими макромолекулами. Тому до 40 % макромолекулярних кристалів зазвичай заповнено малими молекулами – переважно розчинників та реагентів (регулятори кислотності, кріопротектанти), з яких вирощували кристали. Цікаво, що дослідники самі організують такий тип розупорядкованості, додаючи спеціальні добавки (антифризи або кріопротектанти), які запобігають кристалізації води в пустотах макромолекул. Це викликано тим, що в пустотах вода перебуває ніби у псевдорідкому стані, а вода, як відомо, при замерзанні (кристалізації) розширюється приблизно на 9 %, що руйнує кристал ізсередини.

Інколи цей тип розупорядкованості може зустрічатися і при роботі з малими молекулами. Наприклад, у сполуках включення, які отримують при сумісній кристалізації сечовини з довгими лінійними молекулами "гостей" (алкани та їх похідні), останні довільно розміщуються в каналах і є недоступними для дослідження їх будови, хоча б тому, що параметр елементарної комірки в напрямку розташування каналів набагато менший за довжину гостьової молекули, розміщеної в каналі.

Якщо розподіл електронів нерегулярний, то пошук максимумів електронної густини у фур'є-синтезі стає майже неможливим, навіть якщо є якийсь об'єм для розміщення молекул розчинника. При уточненні положень атомів без урахування додаткової електронної густини від молекул розчинника, які неможливо локалізувати, ми будемо отримувати невірні обчислені структурні факто-

ри для всіх рефлексів, оскільки вони не враховують повну модель електронного розподілу у кристалі. Оскільки виявлення та уточнення позицій рівномірно, але довільно розміщених, а тому найвищою мірою розупорядкованих молекул (розчинника та інших малих молекул) буває безрезультативним, то розроблено спеціальні методи для роботи з такими кристалами.

Для складних випадків, коли не вдається змоделювати розупорядкованість типу *mess*, такі прийоми дозволяють обробляти експериментальні дані та отримувати непогані результати. По-перше, це інструкція SWAT (програми родини SHELX) для уточнення дифузних атомів та молекул у пустотах макромолекулярних кристалів. Такий алгоритм просто додає в область, доступну для розміщення молекул, певну кількість атомів без спроб локалізації їх положення. Тобто, у цій області враховується деяка (додаткова) електронна густина. Однак у кристалографії малих молекул цей метод має меншу популярність, що стимулювало розробку інших алгоритмів.

Загальна проблема полягає в тому, що треба відокремити у структурних факторах інформацію про неупорядковану частину кристала від упорядкованої, відкоригувавши фазову інформацію у структурних факторах. Це виглядає так, наче ми відокремлюємо розчинник, який не можемо моделювати окремо від основної молекули, і при цьому коригуємо структурні фактори для впорядкованої частини молекули з тим, щоб піки електронної густини від атомів, які неможливо моделювати, більше не з'являлись. Для вирішення проблеми розроблено програму SQUEEZE, яка дуже допомагає у складних випадках із "важко-розупорядкованими" молекулами розчинників, а іноді катіонами, аніонами або іншими молекулами "гостей". Для роботи програми SQUEEZE потрібно довести обробку даних до рівня моделі, яка найповніше описує структуру – тобто всі важкі атоми повинні бути в анізотропному наближенні, мають бути знайдені або додані з урахуванням геометричних міркувань атоми водню, сама модель уточнена настільки, наскільки це можливо, а всі атоми, які не можна змоделювати, повинні бути вилучені зі списку атомів. Результатом обробки даних програмою SQUEEZE буде новий файл *.hkl зі скоригованими структурними факторами, використання яких для фінального розрахунку дає можли-

вість отримати набагато кращі результати ніж до обробки, а піки електронної густини від молекул, котрі не можна успішно змодельовувати, уже не будуть виявлятися у фур'є-синтезі. Сама програма видає інформацію про кількість електронів, на які було зроблено корекцію, також вона розраховує об'єм порожнини, в якій може розміщуватися розчинник у кристалі. На цьому розрахунки за допомогою SQUEEZE завершуються. Сьогодні програму SQUEEZE включено в деякі програмні продукти, що є у вільному доступі – наприклад у програмі PLATON, яка надзвичайно корисна для кристалографа набором кристалографічних інструментів, та у програмі CRYSTALS, яка є потужним та досить популярним програмним продуктом.

Як ми вже знаємо, у разі вирішення проблеми з розупорядкованими атомами та групами атомів вдається суттєво поліпшити якість структури. Якщо не брати до уваги те, що деякі атоми розупорядковані і зазнають великих теплових коливань, що помітно впливає на точність визначення довжин зв'язків та валентних кутів, то встановлення моделі розупорядкування інколи веде до зміни хімічного сенсу отриманої структурної інформації. Тобто, можливий перехід від неправильної до правильної моделі молекули зі зміною хімічного сенсу. Ідеться про те, що при розгляді моделі молекули з атомами, які зазнають значних теплових коливань, у найпростішому варіанті можна легко помилитися навіть за умови високої якості експериментальних даних та за відсутності додаткової інформації. Наприклад, у невідомій сполуці, що містить розупорядковану етильну групу $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, цю групу можна легко сплутати з вінільною $-\text{CH}=\text{CH}_2$ групою та навпаки (рис. 4.10). Зазначимо, що для вінільної групи дуже характерні значні теплові коливання та розупорядкованість із коливаннями вінільної групи з виходом її із площини.

На рисунку пунктирною лінією показано еліпси теплових сумарних коливань із центрами мас (крапки з'єднано тонкою лінією) із урахуванням обох позицій, колами показано положення реальних атомів, які розупорядковані по двох позиціях *A* та *B*. З наведеного рисунка видно, що одну й ту саму, досить просту картинку зі значними коливаннями для двох атомів можна інтерпретувати двома різними способами. Відстані між центрами маси для розупорядкованих атомів в обох випадках фактично одна-

кові або мають близькі значення, хоча при аналізі різних моделей розупорядкованості виявляються неоднакові значення довжин зв'язків та кутів між атомами. Так, для зв'язків С–С між двома sp^3 -гібридизованими атомами вуглецю типова міжатомна відстань складає (1.51–1.55) Å, а валентний кут близький до 109° ; для зв'язку С=С між двома sp^2 -гібридизованими атомами вуглецю відстань приблизно складає 1.33 Å, а типовий валентний кут близько 120° . За наявності розупорядкованості окремих атомів можуть виникати й інші ситуації, коли можна невірною встановити структуру сполуки. Такі ситуації спостерігають, наприклад у циклогексенових та деяких інших системах, які можуть одночасно мати у кристалі декілька рівноймовірних конформацій. На рис. 4.11 схематично показано, як це може відбуватися для біциклическої системи, один цикл якої спряжений та має планарну будову, а інший – непланарну. У цьому випадку атоми вуглецю С1 та С4 (позначено лише цифрами) лежать у площині спряженого циклу С2С3С7–С9N із планарною будовою.

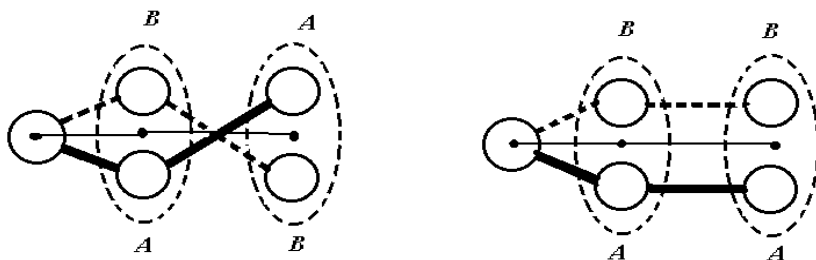


Рис. 4.10. Можливий варіант розупорядкованості по двох позиціях атомів вуглецю для етильної (ліворуч) та вінільної груп (праворуч). Атоми водню не показано

Кожен з атомів С5 та С6 зазвичай виявляється та уточнюється як один атом зі значними тепловими коливаннями (еліпси на рисунку) хоча, насправді, для обох атомів С5 та С6 є дві можливі позиції, які можуть бути реалізовані таким чином, що в одному випадку атом С5 лежить нижче, а атом С6 вище площини системи, а в іншому навпаки – С5 лежить вище, а С6 нижче площини. Суміщення обох позицій дає усереднену картину

з великими тепловими коливаннями в напрямку, перпендикулярному до площини циклу. При цьому усереднена величина теплових коливань атомів C5 та C6 значно перевищує середні значення в циклі, а центр ваги та координати атомів, розраховані в рамках такої моделі для обох позицій, розміщені посередині між істинними позиціями атомів і фактично у площині всіх інших атомів. Через це відстані між атомами C1–C6, C6–C5 та C5–C4 без урахування розупорядкованості атомів будуть визначені неправильно та матимуть дещо коротші значення порівняно з істинними, так само значення валентних кутів будуть також викривленими.

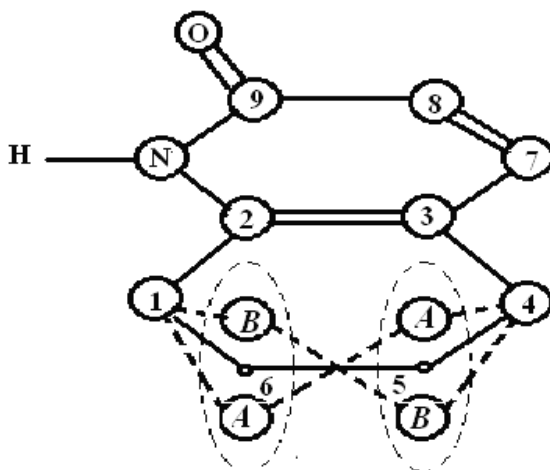


Рис. 4.11. Розупорядкованість у циклогексеновому кільці.

Атоми вуглецю позначено цифрами

Цілком зрозуміло, що при аналізі довжин зв'язків та кутів без урахування розупорядкованості атомів у структурі виникатиме помилка, яка призведе до невірного встановлення структури та природи органічної сполуки, оскільки цей циклогексеновий цикл з одним подвійним зв'язком у циклі виглядатиме як структура із двома подвійними зв'язками (другий подвійний зв'язок між атомами C5 та C6). У таких випадках дуже важливим є ретельний аналіз теплових коливань атомів із метою оцінювання

можливих варіантів структури речовини, для чого також може залучатися додаткова інформація (спектроскопічні методи) про наявність тих чи інших груп/формувань у молекулі, кількість та тип атомів водню зі спектрів ПМР.

Розглянемо основні прийоми, які використовуються фахівцями у схожих ситуаціях із розупорядкованістю, якщо треба обчислити подібні структури. Стандартні прийоми для розрахунків розупорядкованих атомів/груп/молекул передбачають виконання таких операцій:

1) аналіз теплових анізотропних коливань атомів досліджуваної молекули та міжмолекулярних відстаней у кристалі;

2) виявлення та виокремлення піків, що належать різним позиціям атомів, групам атомів або молекулам;

3) уточнення заселеностей для розупорядкованих атомів та додавання за необхідності супутніх атомів водню в належній кількості.

Дуже часто за результатами встановлення структури прямими методами або за допомогою фур'є-синтезу неможливо локалізувати декілька положень для атома/групи, а високі значення теплових коливань не дають можливості ідентифікувати положення близько розташованих атомів. У разі виникнення сумнівів щодо наявності розупорядкованості у кристалі досліджуваної речовини слід використовувати такий прийом. По-перше, при моделюванні цих структур для розупорядкованих атомів доречно використовувати ізотропне наближення, а по-друге, штучно знизити в цьому місці простору, де розташовуються розупорядковані атоми/групи, значення електронної густини. Найпростіше це забезпечити, указавши, що заселеність атома в позиції, де очікується розупорядкованість, рівна не одиниці, а, наприклад, половині атома. Врахуємо, що атоми мають досить значні радіуси і фактично електронна густина зосереджена не в точці, а міститься в достатньо великому об'ємі. Тому, якщо відстань між різними можливими положеннями розупорядкованих атомів невелика (десяті частини ангстрема), то їх важко розділити, оскільки електронна густина кожної з позицій атомів помітно перекривається у просторі із сусідньою. Штучне заниження електронної густини дозволяє в області з дефіцитом електронної густини, легко виявити з фур'є-синтезу недостачу електронів та локалізувати положення інших позицій для розупорядкованих

атомів. Після цього уточнюють позиції атомів та аналізують можливі варіанти розупорядкованості у кристалі. Користуючись міркуваннями хімічного сенсу та коригуючи, за необхідності, за допомогою геометричних обмежень спотворену геометрію розупорядкованого фрагмента, отримані положення розупорядкованих атомів додають до основного списку атомів. У різних комплектах програм для кристалографічних обчислень можна знайти багато корисних можливостей для розрахунків молекул із геометричними обмеженнями. Саме для "важкорозупорядкованих" фрагментів молекул геометричні обмеження найкорисніші. Наприклад, можна в певних рамках обмежувати довжини зв'язків або навіть ідеалізувати, за необхідності, геометрію цілих фрагментів із добре відомою будовою, таких як бензольний або циклопентадієновий цикли. Далі уточнюють положення виявлених піків, а також їх порівняльну заселеність.

Розглянемо на прикладі, як можна уточнити позиції атомів для розупорядкованої, по двох позиціях **A** та **B**, сольватної молекули хлороформу (рис. 4.12):

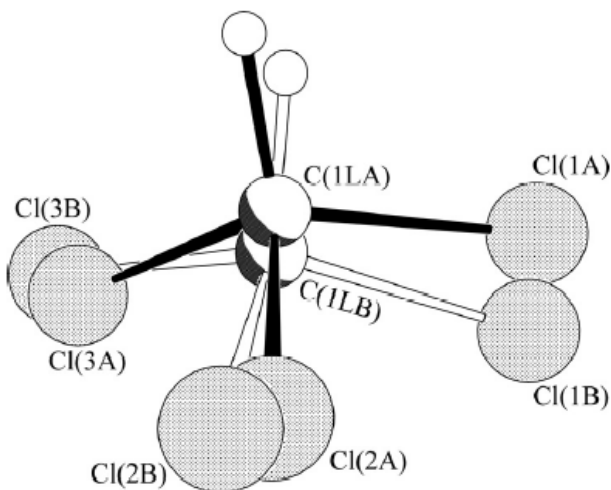


Рис. 4.12. Розупорядкована по двох позиціях (A та B) сольватна молекула хлороформу

Для уточнення заселеності позицій атомів у комплекті програм SHELXTL використовують інструкцію PART, яка застосовується у файлі *.ins, де вона описує певні розупорядковані частини молекули. Далі наведено фрагмент файлу, який стосується розупорядкованої частини:

HFIX 31 C1LA C1LB

PART 1

CL3A 5 0.44041 1.34268 0.10794 21.00000 0.04071

CL2A 5 0.56492 1.32917 0.15934 21.00000 0.04854

CL1A 5 0.49462 1.12655 0.18555 21.00000 0.03912

C1LA 1 0.34310 1.03632 0.15297 21.00000 0.04523

PART 2

CL3B 5 0.44047 1.30954 0.12583 -21.00000 0.03099

CL2B 5 0.56011 1.31123 0.14314 -21.00000 0.04221

CL1B 5 0.50002 1.12043 0.18033 -21.00000 0.04673

C1LB 1 0.34250 1.03521 0.15204 -21.00000 0.04942

PART 0

Після інструкцій PART 1 та PART 2 знаходяться відповідні орієнтації **A** та **B** сольватної молекули хлороформу. Інструкція PART 0 свідчить про те, що список розупорядкованих атомів закінчився. Замість фіксованої заселеності атомів (якщо вона дорівнює одиниці, то позначається як 11.00000) для кожного розупорядкованого атома/групи заселеність кожного атома може вільно уточнюватись або уточнюватись разом із заселеністю іншої позиції. В останньому випадку заселеність редагується на 21.00000 для позиції **A**, та -21.00000 для позиції **B**. Якщо є декілька розупорядкованих груп/атомів з іншою заселеністю, яку потрібно уточнювати, окремо використовують позначки для заселеностей: 31.00000 та -31.00000; 41.00000 та -41.00000 і т. д. Потім після інструкції, зі шкальним коефіцієнтом FVAR xxxx додають стартові коефіцієнти K2, K3, K4,... для відповідних розупорядкованих груп. Після процедури уточнення ці коефіцієнти фактично дорівнюють заселеності для кожної розупорядкованої групи позицій **A** ($21.00000 = K2$, $31.00000 = K3$, $41.00000 = K4$,...), а заселеність позицій **B** (-21.00000 , -31.00000 ,...) дорівнює $1 - K2$ ($K3$, $K4$,...). Таким чином досягають одночасного уточнення не тільки позицій атомів, але й їх заселеності. За наявності

розупорядкованості у структурі для атомів, що оточені атомами водню, останні додаються, із геометричних міркувань в ідеалізовані позиції, оскільки при значних теплових коливаннях атомів із заселеністю менше 1 виникають складнощі при спробі експериментально знайти позиції атомів водню. Загалом низька якість експерименту або наявність у кристалі важких сильнопоглинаючих атомів не завжди дають можливість ідентифікувати атоми водню в досліджуваній структурі. Тому в даному випадку це реалізовано за допомогою інструкції HFIX 31, яка додає до атомів вуглецю C1LA C1LB, які мають sp^3 -гібридизацію, атом водню (по одному для кожної позиції) в ідеалізовані розраховані положення з урахуванням заселеності атомів, до яких вони додаються.

4.5. Двійникування кристалів

Деякі кристалічні матеріали утворюють агрегати, що складаються з окремих монокристалів, з'єднаних однією або більше додатковими операціями симетрії. Такі сукупні кристали відомі як двійники (twin crystals). Додаткові операції симетрії означають, що двійники мають більш високу кристалографічну симетрію ніж індивідуальний кристал. Два емпіричні факти є центральними у кристалографії двійників. По-перше, матеріал двійників складається із двох або більше доменів, орієнтації яких пов'язані однією або декількома елементами симетрії і які не є частиною просторової групи симетрії монокристала. По-друге, додатковий елемент симетрії повинен бути одним із тих типів, що зустрічаються в морфології кристалів. Тобто, центр симетрії, дзеркальна площина або осі обертання 2-, 3-, 4- або 6-го порядку. Якщо додатковим елементом симетрії є дзеркальна площина (вона ще називається площиною двійникування (twin plane)), то ця площина повинна бути паралельна площині ґратки обох доменів. Якщо додаткова симетрія – вісь обертання або двійникування (twin axes), то ця вісь має бути паралельна ряду ґратки. Ця вісь є загальною для обох доменів. Якщо двійник містить домени з більш ніж двома наборами орієнтації,

то набори доменів повинні бути пов'язані попарно за допомогою додаткового елемента симетрії. Часто двійники ростуть швидше і вони бувають більшого розміру, ніж звичайні кристали, тому інколи доводиться працювати навіть із декількома типами кристалів (рис. 4.13), які регулярно зрощуються.

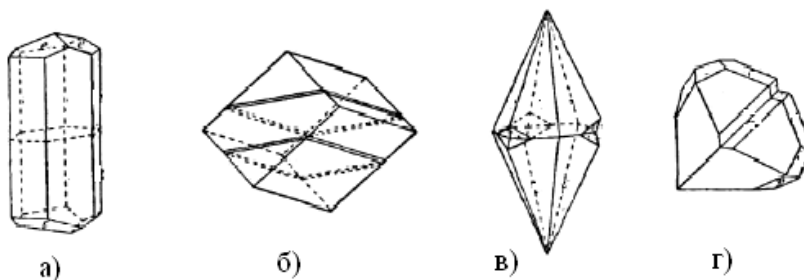


Рис. 4.13. Схеми можливого двійникування для кристалів кальциту

Часто двійникування кристалів може виникати у випадках, коли два параметри елементарної комірки дуже близькі (це може імітувати більш високу симетрію) або кут близький до 90° (рис. 4.14), або ж у випадку, коли один із них близький до подвоєного або потроєного значення іншого параметра комірки.

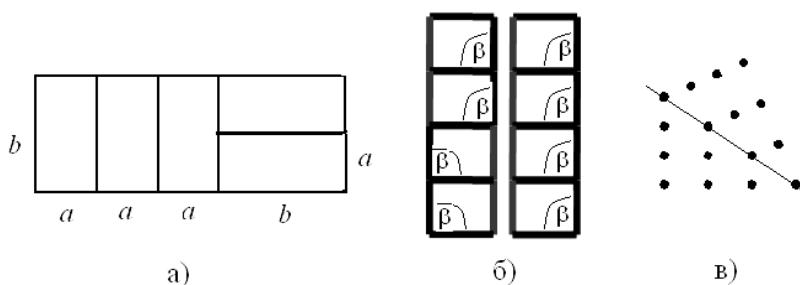


Рис. 4.14. Характерні типи двійникування кристалів:

- а) – параметр $2a \sim b$ (псевдотетрагональні кристали);
- б) – $\beta \sim 90^\circ$ (псевдоромбічні кристали); в) – утворення додаткової дзеркальної площини або осі

Це приводить до появи дифракційної картини, яка є кооперативним результатом дифракції та взаємодії декількох дифракційних картин від різних кристалів або доменів, що характеризує та імітує іншу просторову групу та навіть сингонію кристала. Для прикладу (рис. 4.15), розглянемо двійникування моноклінних кристалів із кутом β , що близький до 120° . У цьому випадку видно, як суміщення дифракційної картини від різних кристалів при перекриванні дифракційних максимумів може давати симетричнішу картину, яка за характеристиками схожа на більш високосиметричну гексагональну.

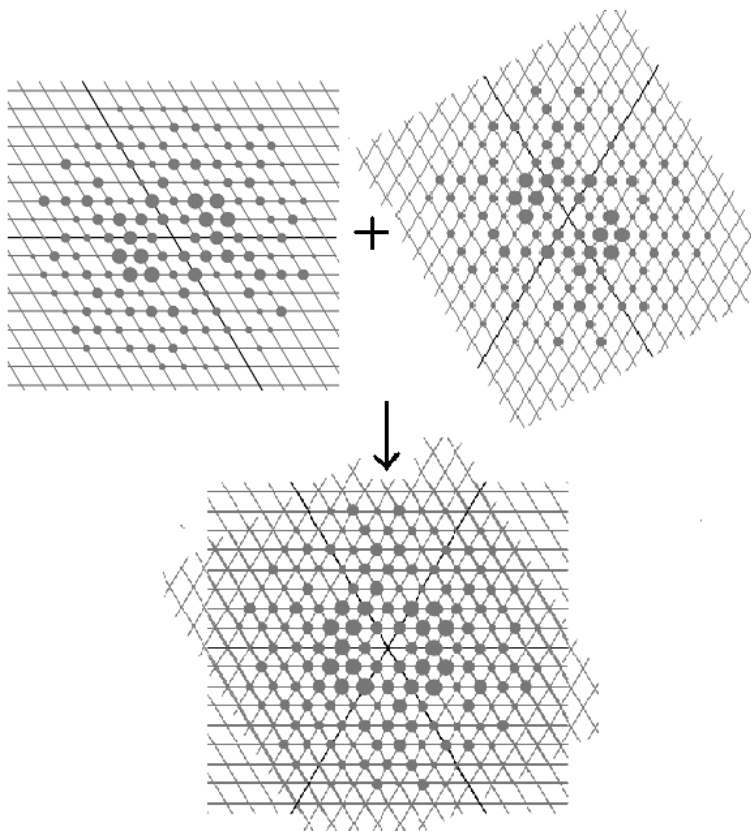


Рис. 4.15. Накладання дифракційних картин від двійників із різною просторовою орієнтацією

Зазначимо, що проблеми, які пов'язані з двійникуванням кристалів, не завжди легко вирішуються і навіть після знаходження закону двійникування не завжди вдається отримати хороші результати. Найчастіше це пов'язано саме з накладанням дифракційної картини від різних доменів кристала з перекриттям. Це означає, що в багатьох випадках інтенсивності дифракційних піків складені кооперативно від різних доменів різної орієнтації та навіть різних рефлексів із різними амплітудами. Через це виникають складнощі з розділенням рефлексу, який ми аналізуємо, на два та більше рефлексів, які насправді належать різним доменам із різною орієнтацією та мають певну амплітуду. Навіть за умови аналізування великої кількості симетрично залежних рефлексів значна частина рентгендифракційних даних залишається недостовірною або втрачається, що призводить до зниження якості та точності даних. Кристалографами розроблено спеціальні програми, які допомагають знайти додаткові елементи симетрії в масиві даних при двійникуванні, що дозволяє більш-менш успішно обробляти структурні дані. Прикладами програм для обробки двійників є такі популярні програмні продукти: CELL_NOW, ROTAX, TWINDEX, TWINLAWS, спеціальні модулі для обробки двійників у програмних комплексах CRYSTALS та PLATON.

При знаходженні додаткового елемента симетрії у кристалі він додається у файл *.ins у вигляді відповідних інструкцій. Також належність рефлексів до певного кристала-двійника помічають в одному *.hkl файлі або інформацію зберігають у декількох різних файлах, що дає можливість проводити всі кристалохімічні обчислення по різних доменах та обрати кращий за якістю.

Залежно від особливостей загальної дифракційної картини кристали-двійники згруповано у три основні категорії. Перша категорія випадкових двійників (Non-merohedral twins) має два або більше кристалічних доменів, рефлекси яких або не перекриваються, або перекриваються частково. Другий тип – законмірні двійники (Merohedral twins), мають домени з дифракційною картиною, яка повністю перекривається. Для цього типу двійників операції симетрії зв'язують інший домен як частину групи Лауе зразка, але не частину просторової групи. Третій тип

– псевдозакonomірні двійники (Pseudo-merohedral twins) також мають домени з повним перекриттям дифракційних картин, але операція симетрії, що зв'язує домени, не є частиною групи Лауе зразка. Також для двох або більше кристалів можливе формування агрегатів або зростків, в яких орієнтації кристалів не пов'язані з додатковою симетрією. Ці зростки також часто називають двійниками, хоча вони не строго підходять під визначення двійника. Якщо для таких зростків зібрано дані, то вони зазвичай обробляються, як для першого типу двійників. Також існує тип двійників, який виникає в нецентросиметричних просторових групах – це так звані інверсійні або рацемічні двійники (inversion or racemic twin). Вони детектуються при розрахунках параметра Флака, який займає проміжні значення між 0 та 1 для структур, в яких можливим було б визначення абсолютної конфігурації.

Випадкові двійники, як правило, визначаються в момент збору даних через труднощі з індексацією або через наявність декількох наборів кристалічних ґраток із різною орієнтацією у просторі. Таким чином часто зрощуються багато кристалів. Якщо є плями, що повністю перекриваються в дифракційній картині, то вони зазвичай містяться в зонах або на лініях, перпендикулярних до елемента симетрії двійника. Якщо більша частина кристала-двійника складається з одного домену, то іноді можна збирати дифракційні дані з цього домену і продовжити визначення структури так, начебто це був монокристал (фінальний R -фактор у цьому випадку не може бути настільки низьким, як це могло б бути, якби насправді він був монокристалом).

При використанні дифрактометрів із точковим детектором виникають значні труднощі щодо індексації двійників або генерування елементарної комірки з одним або декількома дуже великими параметрами елементарної комірки. До того, залежно від вихідного набору дифракційних рефлексів (на старих типах дифрактометрів він був обмеженим), параметри комірки навіть можуть змінюватися. Зазначимо, що значна частина рефлексів може не вкладатися в основну дифракційну картину навіть для комірки з великими параметрами. З цієї причини такі рефлекси випадають із загального збору даних на дифрактометрах із точковими детекторами і не можуть бути в подальшому проаналізовані. Тому не дуже часто вдавалося отримати повні дані висо-

кої якості від двійників на дифрактометрах із точковими детекторами. Дифрактометри із 2D-детекторами дозволяють швидко збирати повні дані від кристалів-двійників, а також мають інструменти для аналізу дифракційної картини в оберненому просторі та навіть для розділення дифракційної картини від різних доменів. Тому аналіз двійників на дифрактометрах із 2D-детекторами став більш поширеним, а відповідна програмна підтримка швидко розвивалась.

Якщо можливо, у дифракційному експерименті слід уникати роботи з кристалами-двійниками, тому що в багатьох випадках кристалограф при цьому має певною мірою обмежений набір рефлексів. Це зазвичай викликано частковим або повним перекриванням дифракційної картини від різних кристалів (доменів) зі спотворенням інтенсивностей для рефлексів, що викликає необхідність не враховувати значну частину даних у розрахунках. Хоча в разі, коли ми досліджуємо випадкових двійників, часто без проблем вдається відокремити дифракційні картини від сусідніх кристалів без втрати значної кількості даних. У багатьох випадках можливе завчасне розпізнавання кристалів-двійників оптичними методами. По-перше, деякі із кристалів-двійників мають заглиблення на поверхні, наприклад, як показано на рис. 4.13, в, г. Часто вирощені кристали мають незвичну форму (рис. 4.16).



Рис. 4.16. Зліва направо: двійники проростання піриту, колінчастий двійник рутилу та двійник зростання "хвіст ластівки" кристала гіпсу

По-друге, якщо кристали зразка прозорі, то їх можна перевірити оптично на двійникування за допомогою мікроскопа зі

схрещеними поляризаторами. При обертанні кристала між схрещеними поляризаторами він перестає пропускати світло і стає темним при певному куті, однак при подальшому обертанні знову стає прозорим. Кристал-двійник стає темним лише в деяких частинах і пропускає світло в інших частинах. Щоб уникнути двійників, таке тестування має проводитися, принаймні, для двох поверхонь кристала, проте його важко виконати на кристалах, що мають форму тонких пластинок або голок. Окрім цього, є цілий ряд факторів, які можуть свідчити про наявність двійникування у кристалі. Наприклад, незвичні систематичні погасання, складнощі з отриманням моделі, сильно розупорядкована модель сполуки, значні відхилення розрахованих від спостережених структурних факторів для моделі тощо.

4.6. Робота з монокристалічними зразками та вирощування кристалів

Вирощування монокристалів хорошої якості та потрібного розміру є досить важливим завданням рентгеноструктурного дослідження/аналізу (РСД/РСА). Якість кристала безпосередньо впливає на якість даних, які отримують з дифракційного експерименту. Розмір кристала обмежений розміром рентгенівського пучка і не повинен його перевищувати. На сучасних дифрактометрах зазвичай встановлюють коліматори діаметром 0,5 мм, звідки очевидно, що максимально допустимим розміром кристала треба вважати не більше ніж 0,5 мм. Оптимальним розміром монокристалів для РСА є приблизно декілька десятих міліметра (0,1–0,4 мм) у кожному напрямку. Слід пам'ятати, що на сучасних дифрактометрах із мікрофокусними джерелами та спеціальною оптикою, а також синхротронах, зазвичай використовуються більш яскраві пучки випромінювання меншого розміру (0,1–0,3 мм та менше), тому експериментаторам часто доводиться працювати із кристалами ще меншого розміру – декілька сотих міліметра. Часто кристали ростуть у вигляді тонких пластинок або навіть голок. У цьому випадку доводиться мати справу з великою анізотропією поглинання та дифракції, обумо-

влених тим, що пучок рентгенівського первинного та дифрагованого випромінювань, залежно від орієнтації кристала та напрямку дифракції, проходить різний шлях через кристал. Отже, для отримання коректних даних високої якості знадобиться докласти більше уваги та зусиль при дифракційному експерименті, а під час обробки даних необхідно проводити корекцію на поглинання. Особливо помітні такі ефекти для речовин, що містять елементи з великою масою та значним поглинанням/розсіюванням рентгенівських променів. Для отримання дифракційних даних максимально високої якості (прецизійних вимірювань, досліджень електронної густини) кристали великого розміру піддають попередній обробці – їх закладають у спеціальну машинку для обкатування. У цій машинці кристали, за допомогою повітря (або інертного газу) від компресора, рухаються у спеціальній камері по кільцевій траєкторії, де під дією відцентрової сили вони котяться по абразивній поверхні обточувальної камери, поступово набираючи форму, близьку до сферичної. Повітря з камери видаляється через велику кількість малих отворів. Через деякий час обточені кристали стають такого розміру, що вилітають через отвори з камери, після чого можуть бути використані. Проте не всі кристали можна обробляти в цій машинці. Голчасті та пластинчасті кристали бувають непридатними до такої процедури, оскільки розколюються і кульки отримати не вдається. Для підбору та контролю якості кристалів у кристалографічних лабораторіях використовують бінокулярні мікроскопи зі змінним коефіцієнтом збільшення. Зручно користуватися оптичним збільшенням у межах від 10–20 разів і до 50–80 разів та великою фокусною відстанню. Дуже корисним буває підбір кристалів на мікроскопі з використанням поляризаційних фільтрів, які дають змогу побачити зростки кристалів та їх двійниковування в поляризованому світлі.

Для препарування кристалів зручно користуватись звичайною голкою, закріпленою в цанговому олівці. Якщо виникає необхідність відокремити невеликі за розмірами кристали від більших, зручно користуватися лезами для гоління. Слід пам'ятати, що краще ріжуться кристали, якщо ставити лезо паралельно до граней. У деяких випадках корисно препарувати кристали в краплі вазелінової чи силіконової олії, оскільки при цьому вони

не розлітаються при розколюванні та розтріскуванні. Доцільно використовувати олію і при роботі зі сполуками, чутливими до вологи або кисню повітря. Під шаром олії чутливі до повітря кристали можуть досить довго препаруватися та зберігатися. Деякі кристали, особливо пластинчасті та голчасті, мають тенденцію до розшарування вздовж одного напрямку: перші наче слюда розділяються на ще тонші шари, а другі розщеплюються на тонкі волокна. Це зв'язано з тим, що при значних відмінностях у швидкості росту граней кристалів виникає і значна різниця в міцності кристала в різних напрямках, що призводить до селективного механічного руйнування кристалів у певних напрямках. Установлено, що більша міцність реалізується вздовж поверхонь, котрі ростуть швидше. Для пластинчастих кристалів, що швидко ростуть у двох напрямках, міцність у напрямку, перпендикулярному до площини пластинки, буває набагато меншою, що призводить до розшарування кристала саме в цьому напрямку. Можна вважати, що для розглянутих випадків будь-який механічний вплив на кристал є небажаним, оскільки призводить до погіршення його якості.

При проведенні РСА кристали найчастіше монтують на кінці тонкого скляного волоска за допомогою різних клеїв, що достатньо швидко тверднуть. Дуже поширеним є використання 2-компонентних епоксидних клеїв із часом застигання 5–10 хвилин. Вони набирають густину та тверднуть протягом декількох хвилин, що дуже зручно і дає можливість коригувати необхідне положення кристала. Проте синтетичні клеї інколи можуть реагувати з деякими сполуками або навіть розчиняти їх (якщо клей не набрав відповідної в'язкості) і до того ж клеї не витримують високих температур. Останнім часом багато досліджень проводиться при низьких температурах (зразок охолоджується струменем холодного азоту або навіть гелію), що дозволяє не тільки стабілізувати малостійкі за звичайних умов сполуки та підвищити якість експерименту за рахунок зниження теплових коливань атомів у кристалічній ґратці, але й просто та надійно фіксувати кристали під час експерименту. Наприклад, поширеними стали методики фіксування кристалів при охолодженні в маленькій краплині вазелінової олії (або маточного розчину за необхідності), яка міститься в невеликій петлі, зробленій із нейлонової волосіні, або ж

кристал просто налипає та потім фіксується при охолодженні на кінці скляного або полімерного волоска за допомогою звичайного вакуумного мастила (рис. 4.17). Користуватися кріопетлею може бути складно у випадку, коли доводиться працювати з безбарвними кристалами, особливо, якщо вони мають коефіцієнт оптичного заломлення, що близький до коефіцієнта олії – їх погано видно в середині краплини і важко центрувати в оптичному центрі дифрактометра. Ще один корисний метод полягає у фіксації кристала без клею в середині спеціального тонкостінного капіляра в місті звуження. Капіляр може бути запааний та містити краплину маточного розчину.

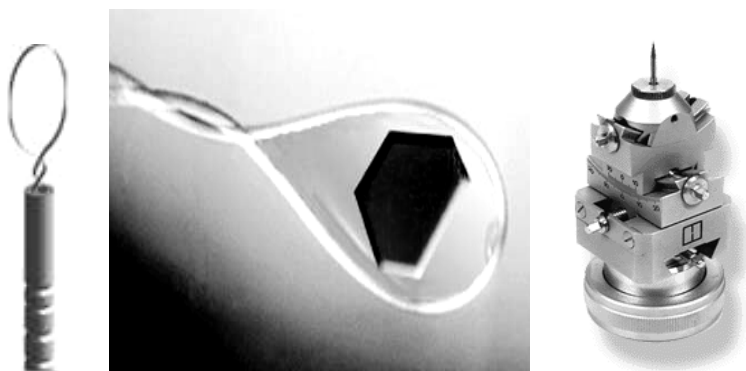


Рис. 4.17. Нейлонова кріопетля та кольоровий кристал у краплині вазелінової олії. Гоніометрична головка для юстування кристала

Цей спосіб фіксації кристалів дуже корисний для речовин, які нестійкі до повітря або втрачають молекули кристалізаційного розчинника, особливо у випадку, коли необхідно проводити експеримент при кімнатній температурі. Лід має меншу густину ніж вода, тому при замерзанні води об'єм краплини збільшується, через що при заморожуванні кристала у присутності водних маточних розчинів, слід користуватися кріопротектантами, які попереджають кристалізацію води в розчині та руйнування або погіршення якості кристалів. З цієї ж причини кристали макромолекул перед охолодженням вирощують та/або витримують у

розчині кріопротектанту для попередження розтріскування при замерзанні води після заморожування кристала. У капілярі можна запаювати рідини та конденсувати гази з наступним вирощуванням монокристала з рідини, шляхом поступового охолодження та часткового плавлення зразка, безпосередньо на дифрактометрі і там же контролювати процес кристалізації. Отриманий зразок фіксується в гоніометричній головці, котра встановлюється на дифрактометр. Далі виконується точне юстування положення кристала в тривимірному просторі.

4.7. Підготовка порошкових зразків для рентгендифракційних експериментів

При рентгенодифракційних експериментах якість отриманих даних не може бути кращою за якість досліджуваних зразків. Тому і результативність порошкових дифракційних експериментів також цілком залежить від природи зразка та експериментальних умов. Основним критерієм тут є гомогенність зразка, що забезпечує повторюваність експериментальних даних.

Залежно від мети дифракційного експерименту (ідентифікація фаз, фазовий якісний та кількісний аналізи, індексування, уточнення параметрів елементарної комірки, визначення структури) необхідний рівень підготовки зразка, вартість та затрати часу на збір даних можуть значно змінюватись. Оптимальні умови, які роблять зразок придатним для дифракційного експерименту, визначаються відтворюваністю отриманих даних незалежно від методу підготовки зразка.

Більшість зразків для порошкової дифрактометрії, як то руди, мінерали, конгломерати, метали, хімічні сполуки тощо, перебувають у непридатному для дослідження стані та потребують переведення в порошкоподібний стан шляхом подрібнення до оптимального розміру. У лабораторіях для цього застосовують ступки зі сталі, фарфору або агату (рис. 4.18) для більш твердих матеріалів. Для автоматизації процесу широко використовують кульові млини з агатовими або твердосплавними кулями (карбід вольфраму) для надтвердих матеріалів.



**Рис. 4.18. Агатові ступка (ліворуч)
та кульові млини (праворуч)**

При всій простоті методу механічного подрібнення шляхом перетирання у ступці, для деяких матеріалів можуть виникати труднощі, обумовлені, наприклад їх високою пластичністю, що, у першу чергу, стосується металів та їх сплавів. У цьому випадку корисним може бути приготування зразків у певному інтервалі температур або ж при низьких температурах, оскільки багато металів та матеріалів при температурі рідкого азоту та нижче стають крихкими.

Високотемпературна обробка перетертого зразка, при температурах не вищих за половину температури плавлення, знижує кількість дефектів, що робить зразок більш гомогенним. Для попередження кластеризації частинок у процесі їх отримання ефективним є використання інертних рідин (олія, парафін, вазелін, силіконова олія). Необхідно пам'ятати, що тривалий час перетирання (подрібнення) зразка також може приводити до небажаних результатів у вигляді зниження ступеня кристалічності (часткова аморфізація); фазових переходів; хімічних реакцій, ініційованих теплотою, що при цьому виділяється. Окрім того, розміри кристалітів не повинні бути занадто великими, оскільки це негативно впливає на розподіл інтенсивності дифракційних піків. Задовільна статистика кристалічності досягається лише за умови формування дифракційної картини зразка від значної кількості кристалітів. Для приготування конкретних зразків використовують оптимізовані та стандартизовані методики, що дозволяє отримувати стабільні результати. У деяких порошко-

вих дифрактометрах для зменшення негативного впливу від пріоритетної орієнтації кристалітів зразок обертається у вертикальній площині вздовж осі гоніометра. Слід враховувати й те, що деякі кристалічні зразки під впливом різних чинників можуть поляризуватися та частково орієнтуватися, що також впливає на якість отриманих результатів.

На практиці в основному використовують такі прийоми підготовки порошкових зразків для рентгенодифракційних досліджень:

- 1) нанесення сухих порошків на поверхню;
- 2) нанесення порошків, диспергованих в олії, вазеліні або рідких розчинниках;
- 3) змішування з інертними порошками (борошно, Carbosil);
- 4) нанесення зразків у вигляді плівок (суспензія порошку в розчині 5%-ї нітроцелюлози в амілацетаті).

Досить часто найкращим матеріалом, який можна використати як основу (поверхні) для нанесення порошкового зразка є монокристалічний кремній або кварц, оскільки при цьому вдається позбавитися фону та шумів. Якщо зразок нестабільний на повітрі (реагує з киснем, вологою або втрачає розчинник і разом із тим кристалічність), то дослідження зразків виконують у скляному капілярі. При цьому зразок можна поміщати разом із маточним розчином або у вигляді пасти в олії чи вазеліні. У деяких випадках, особливо при малій кількості, зразок напiliaють або ж наносять у вигляді порошку на внутрішню або зовнішню поверхню капіляра.

4.8. Методи отримання кристалів

Кристалізація – це процес просторового розміщення атомів або молекул певним чином із рідини або розчину з отриманням упорядкованого матеріалу. При кристалізації зазвичай виділяють дві стадії – утворення атомних (молекулярних) зародків та їх ріст. Агрегація може виникати у кристалічних зародках або ж на частинках пилу та дефектах поверхні посудини, в якій ростуть кристали. На початковій стадії процес кристалізації є енергозатратним, через що можуть виникати проблеми з утворенням

кристалів навіть із пересичених розчинів. У таких випадках потрібно застосувати прості прийоми, як наприклад, потерти скляною паличкою стінки посудини, в якій знаходиться розчин, або ж додати в нього ініціатор у вигляді кристала сполуки, що кристалізується. Форма кристалів залежить від їх симетрії та швидкості росту окремих граней кристала. Усі кристалізаційні методи ведуть до зміни фізичного стану матеріалів шляхом трансформації системи із нерівноважного в рівноважний стан.

Для зручності у кристалізаційних методах розрізняють дві основні категорії – методи *концентраційного* та *термального градієнтів*. Методи *концентраційного градієнта* базуються на зміні концентрації зразка шляхом видалення розчинника або транспорту речовини в інший розчинник, в якому речовина малорозчинна. У методах *термального градієнта* використано факт формування кристалів при охолодженні матеріалів.

Вибір методу кристалізації сполуки для конкретного зразка залежить від її фізико-хімічних властивостей. Правильний вибір розчинника, агентів та умов кристалізації дуже важливий для отримання високоякісних кристалів.

Наведемо декілька загальних зауважень щодо використання кристалізаційних методів:

- 1) зразок матеріалу, а також розчинник для кристалізації повинні бути якомога чистими;
- 2) якщо обраний кристалізаційний метод дозволяє отримати лише маленькі кристали, то слід зменшити швидкість кристалізації, для чого зазвичай потрібно просто модифікувати метод кристалізації, проте інколи виникає необхідність і в заміні самого методу;
- 3) потрібно проводити кристалізацію подалі від місць, в яких можлива будь-яка вібрація, різкі зміни температури або навіть вплив прямого сонячного світла;
- 4) при використанні методів концентраційного градієнта необхідно розчинити сполуку в найменшій кількості розчинника;
- 5) не поспішайте! Інколи можна отримати кристали досить швидко (декілька годин, інколи хвилин), проте деякі методи, наприклад дифузійні, потребують набагато більшого часу (тижні та навіть місяці).

Усі ці чинники безпосередньо впливають на хід кристалізаційних процесів.

4.8.1. Методи термального градієнта

Методи термального градієнта часто дають можливість отримати кристали дуже високої якості, використовуючи такі підходи: повільне охолодження насичених розчинів – найпростіший та найпоширеніший метод кристалізації, сублімація та зонна плавка. Методом зонної плавки часто отримують кристали сполук із високою температурою плавлення, цей метод також використовують для очищення сполук від домішок. Наприклад, методом зонної плавки з розплаву вирощують високоякісні монокристалічні зразки кремнію високої чистоти для потреб електронної промисловості та синтетичні дорогоцінні камені (рубін, сапфір) або оптичні матеріали (ітрій-алюмінієві гранати для лазерів тощо).

При кип'ятінні насичених розчинів, в яких містяться малі кристали, можна спостерігати збільшення розмірів кристалів, що викликано температурним градієнтом усередині посудини та покращенням ентропії системи.

Процеси сублімації проводять у різних трубках та посудинах. Великі кристали можна отримати при зменшенні температурного градієнта та/або чергуванням нагрівання/охолодження зразка. Навіть малолеткі сполуки часто можна кристалізувати (рис. 4.19) методом сублімації у вакуумі при температурах набагато нижчих температури плавлення.

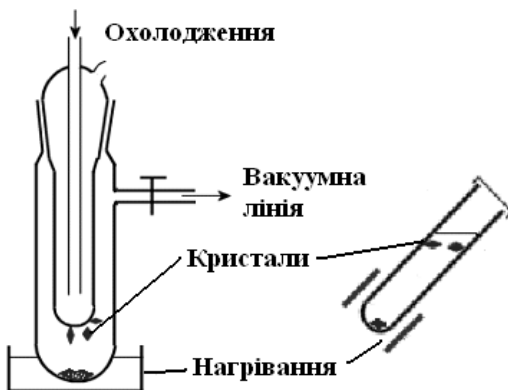


Рис. 4.19. Отримання кристалів за допомогою сублімації та кип'ятіння насиченого розчину

Широко використовуються також деякі модифікації процесу сублімації, наприклад метод транспортних реакцій, за допомогою якого можна очищати та вирощувати кристалічні зразки деяких тугоплавких металів, котрі легко утворюють леткі сполуки, які розкладаються при вищих температурах, а саме – цирконію, танталу, молібдену та вольфраму.

Для уповільнення охолодження при кристалізації насичених розчинів можна використовувати програмовані термостати, ємності Дьюара або звичайні термоси. При охолодженні невеликої ємності з розчином просто на повітрі вона досить швидко охолоне, але при використанні великої ємності, наповненої гарячою водою, та ще й розміщеній разом із розчином для кристалізації в термостаті або теплоізолюючому пристрої, можна сповільнити процеси охолодження та кристалізації до декількох діб або навіть тижнів.

Відомо, що розчинність речовин зазвичай зменшується при охолодженні та збільшується при нагріванні розчину. Однак, при атмосферному тиску максимальна температура, при якій можна розчиняти речовину, обмежена температурою кипіння розчинника. Водночас при високому тиску є можливість зберігати рідкий стан розчинників до його критичних параметрів – критичної температури та тиску, та, за необхідності, використовувати навіть екзотичні розчинники, наприклад, рідка вуглекислота (CO_2), діоксид азоту та інші. Найпоширенішим та найуніверсальнішим розчинником у природі є вода. Вона може перебувати в рідкому стані до температури $T_{\text{кр}} = 374,2^\circ\text{C}$ при тиску $P_{\text{кр}} = 221,3$ бар, що відповідає її критичному стану. Відомо, що багато малорозчинних або практично нерозчинних у воді речовин при температурах приблизно $150\text{--}180^\circ\text{C}$ та тиску в межах $15\text{--}20$ бар мають набагато більшу (на порядки) розчинність у воді. Ця методика під назвою "*гідротермальний синтез*" іноді є досить ефективним, а інколи єдиним способом вирощування кристалів, у тому числі з багатокомпонентних та багатофазних систем. Цей метод реалізується у природі при рості кристалів мінералів глибоко в надрах Землі за умов високих тиску та температури. При високих температурах навіть компоненти звичайного скла помітно розчиняються у воді, тому краще користуватися ємностями, виготовленими з кварцу (ампули), тефлону

або зі стійких до корозії металів/сплавів, таких як нержавіюча сталь, нікель, благородні метали.

Для проведення гідротермального синтезу необхідно мати професійні навички та устаткування для роботи в умовах високих тиску та температури. Дуже важливо користуватися спеціальним обладнанням, що витримує підвищений тиск з необхідним запасом міцності, та захисним обладнанням при суворому дотриманні правил техніки безпеки, оскільки ємності високого тиску є вибухонебезпечними, а перегріта водяна пара викликає важкі опіки.

4.8.2. Методи концентраційного градієнта

Випаровування розчину – один із найпростіших методів отримання кристалічних сполук. Достатньо просто розчинити сполуку в розчиннику та дати можливість розчиннику випаровуватись. Вибір розчинника дуже важливий, оскільки його полярність, в'язкість, гідрофільні або гідрофобні властивості безпосередньо впливають на процеси кристалізації. Окрім цього, у процесі кристалізації може відбуватися входження молекул розчинника у кристали речовини шляхом заповнення пустот кристалічної ґратки або утворення водневих зв'язків із певними групами атомів. Незважаючи на простоту методу, інколи доводиться витратити досить багато часу на підбір розчинника. Швидкістю росту кристалів можна керувати, сповільнюючи швидкість випаровування розчинника.

Можливі такі варіанти регулювання швидкості випаровування:

- 1) використати розчинник із великою температурою кипіння (із малою леткістю);
- 2) сповільнити випаровування легкого розчинника охолодженням;
- 3) ускладнити випаровування розчинника, частково прикривши посудину з розчином шаром (або кількома шарами) фільтрувального паперу чи іншого матеріалу, або ж нещільно закрити кришку, поклавши між нею та посудиною нитку/папірець.

Незважаючи на можливість деяких ускладнень, інколи дуже корисною є кристалізація деяких сполук із суміші розчинників. Наприклад, якщо сполука легко кристалізується з хлороформу, тетрахлориду вуглецю або дихлоретану. Однак названі розчин-

ники мають значну густину і вона може перевищувати густину речовини, яку ми хочемо кристалізувати, тому кристалізація відбувається здебільшого на поверхні розчину та стінках у вигляді полікристалічних плівок або корок, що унеможливило отримання кристалів хорошої якості. У цих випадках поступають таким чином: підбирають два розчинники, в одному з яких сполука розчинна (або дуже добре розчинна), а в іншому нерозчинна або малорозчинна. При цьому леткість розчинника, в якому сполука розчиняється, повинна бути більшою і він має видалятися першим. Отже, якщо розчинити сполуку в суміші таких розчинників, то один розчинник буде випаровуватись швидше, що приведе до зменшення його концентрації і поступової кристалізації сполуки з більш розбавленого розчину меншої густини. У прикладі зі сполукою, що добре розчиняється у хлороформі та не розчиняється у вуглеводнях, відбувається не поверхнева кристалізація, а ріст кристалів з усього об'єму розчину значно меншої питомої густини.

Висока розчинність сполуки теж може бути шкідливою, оскільки з такого в'язкого "сиропу" важко отримати кристали задовільної якості. У цьому випадку проблему вирішують, охолоджуючи розчин до низьких температур у морозильнику або за допомогою сухого льоду (тверда вуглекислота) при $-(70-78)^\circ\text{C}$. Наприклад, деякі сполуки, які дуже добре розчиняються при кімнатній температурі (1–5 г на 1 мл розчинника), при охолодженні до температур $-(30-50)$ або навіть -70°C можуть зменшувати розчинність у десятки та навіть сотні разів, що значно покращує ситуацію і дозволяє з легкістю отримувати кристали хорошої якості навіть дуже добре розчинних за звичайних умов сполук. Для низькотемпературної кристалізації може знадобитися обладнання для відокремлення та фільтрування кристалів при низьких температурах. Окрім цього, не так багато рідин можна охолодити до низьких температур без замерзання, до того ж при цьому виникає ще одна проблема – збільшення в'язкості розчину зі зниженням температури. Для низькотемпературної кристалізації придатні такі розчинники: метанол, етанол, ацетон, диетиловий ефір, дихлорметан, пентан та гексан.

4.8.3. Дифузійні методи

Методи дифузійної кристалізації часто та ефективно використовуються, якщо метод випаровування не дає бажаних результатів. Для успішного застосування дифузійних методів часто необхідно підбирати декілька розчинників, що розчиняються один в одному (хоча взагалі дифузійним методом можна вирощувати кристали на межах фаз, якщо використовувати розчинники, котрі на змішуються один з іншим), причому в одному з них сполука розчинна, а інший є висолуючим реагентом і в ньому сполука нерозчинна.

Загальна ідея методу полягає в тому, що один розчинник із більшою питомою вагою розміщують у нижньому шарі, а зверху, дуже обережно і повільно, наносять шар легшого розчинника з меншою питомою густиною (рис. 4.20).

Речовина, яку потрібно кристалізувати, може перебувати в будь-якому розчиннику. Важливо, щоб розчини на цій стадії якнайменше перемішувались. Можливе також використання буферного шару із суміші цих розчинників.

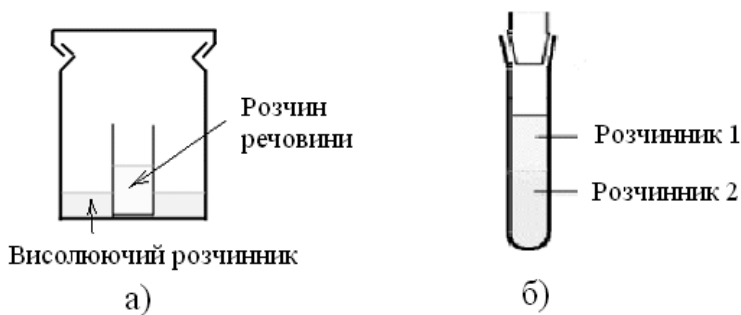


Рис. 4.20. Вирощування кристалів за допомогою дифузії через газову фазу (а) та взаємної дифузії двох розчинників із різною питомою вагою (б)

Потім посудину обережно зачиняють для того, щоб розчинники не випаровувались та залишають у такому місці (подалі від прямого сонячного світла, джерел теплоти, вібрацій), де можна,

не торкаючись до посудини, спостерігати за кристалізацією протягом багатьох діб та тижнів. Початок кристалізації зазвичай починається близько до межі поділу розчинників. У вузькій та високій посудинах значної довжини (пробірки або запаяні з одного боку трубки малого діаметра) дифузія йде повільніше. Паралельна кристалізація з використанням різних розчинників та концентрації речовини значно підвищує шанси отримати якісні кристали. Цим методом можна вирощувати кристали сполук, чутливих до компонентів повітря, наприклад кисню та вологи, тобто працювати зі спеціально підготовленими розчинниками в анаеробних умовах.

Розчинену в розчиннику речовину також можна висолювати дифузією через газову фазу. Наприклад, в екзикатор або склянку з широкою шийкою наливають на дно висолюючий розчинник, усередину якого поміщають відчинену посудину з розчищеною сполукою і прикривають екзикатор або склянку (рис. 4.20). Поступово відбувається взаємна дифузія розчинників, що згодом приводить до кристалізації речовини. Методом дифузії можна синтезувати речовини з декількох компонентів, кожний з яких розчиняється в одному з типів розчинників. При цьому навіть не обов'язково, щоб розчинники змішувались один з одним. Реакція може відбуватись на межі поділу фаз.

Дифузія через гель (рис. 4.21) може бути дуже корисною за необхідності суттєвого сповільнення процесів дифузії та росту кристалів. Наприклад, цей метод вирощування кристалів із розчину є майже незамінним, якщо речовина, яку потрібно кристалізувати, практично нерозчинна в жодному з відомих розчинників. При використанні цього методу у водному середовищі за допомогою хімічних реакцій можна отримати кристали таких малорозчинних у воді сполук: BaSO_4 , AgBr , $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ та багато інших. Наприклад, реакцією обміну між K_2CrO_4 та BaCl_2 у водному гелі або желатині можна отримати жовті малорозчинні у воді кристали хромату барію.

У найпростішому випадку, для проведення кристалізації з використанням дифузії через гель, до гарячого розчину однієї солі додають трохи желатину, перемішують до повного розчинення компонентів і охолоджують розчин. Розчин солі у воді у

присутності желатину загусає і стає подібним до мармеладу. Потім зверху додають розчин іншої солі, закривають посудину, щоб розчинник не випаровувався, та залишають на тривалий час. Через декілька місяців, унаслідок повільної дифузії, в об'ємі гелю можна знайти невеликі кристали малорозчинних сполук, що можуть бути цілком придатні для структурних досліджень.

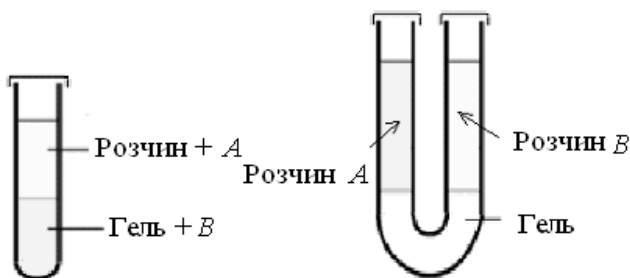


Рис. 4.21. Вирощування кристалів у гелі

4.8.4. Вплив різних факторів на кристалізацію сполук

Якщо при кристалізації замість кристалів утворюється олієподібна речовина, то зразок міг бути недостатньо чистим. Аналогічний результат може виникати, якщо молекула сполуки, яку планується кристалізувати, має декілька конформацій та орієнтацій замісників і вони вільно обертаються в розчині, або ж навпаки, у результаті реакції отримано декілька сполук-конформерів. Кристалізація таких олієподібних сполук у чистому вигляді може виникати спонтанно та тривати багато місяців або навіть роками. Деякі сполуки мають такі геометричні параметри, що вони не можуть упакуватися в регулярну кристалічну ґратку без утворення значних за об'ємом пустот. Здебільшого у кристалічних матеріалах наявність значних пустот неприпустима і тому в таких структурах просто виникає колапс, що приводить до втрати порядку при організації молекул у кристалі та, як наслідок, кристалічності матеріалу. Отже, для отримання крис-

талів подібних структур та їх стабілізації потрібно підібрати "гостьові" молекули (наприклад, розчинника) потрібного розміру для розміщення у кристалі та заповнення пустот. Зазначимо, що кристали з великою кількістю сольватних молекул розчинника часто мають дуже низьку стабільність (лічені секунди) і швидко руйнуються за звичайних умов. Зауважимо, що є не так багато прикладів структур (зазвичай жорстких каркасних), які можуть існувати у вигляді кристалів зі значним вільним об'ємом пор усередині. Проте такі кристали існують і викликають велику зацікавленість фахівців, тому що вони можуть використовуватись як контейнери для зберігання або транспортування газів за умов відносно низького тиску, для розділення газів, як каталізатори для проведення реакцій тощо.

Цікаво, що структуру деяких сполук краще досліджувати у вигляді продуктів сумісної кристалізації. Якщо кристали деяких сполук не вдається отримати в чистому вигляді, то хіміки інколи кристалізують такі сполуки разом з іншими, котрі здатні утворювати молекулярні комплекси або водневі зв'язки. Однією з таких сполук є трифенілфосфіноксид, який є досить об'ємною молекулою та за допомогою водневих зв'язків часто утворює молекулярні співкристали, що добре кристалізуються. Дуже характерною рисою для деяких сполук є здатність до формування молекулярних співкристалів з утворенням кристалічних ґраток певної будови, в які можуть бути інкорпоровані молекули "гостей" із певними геометричними властивостями. Тому можна відокремлювати сполуки з лінійними довгими молекулами від усіх інших (ароматичних, вторинних, третинних вуглеводнів тощо), що може бути корисним у деяких випадках. Наприклад, така проста і поширена у природі речовина як сечовина (карбамід (NH_2)₂CO) у присутності довгих лінійних органічних молекул добре утворює молекулярні кристали включення гексагональної сингонії. У кристалічному каркасі, утвореному молекулами карбаміду з водневими зв'язками між ними, розміщуються тільки лінійні "гостьові" молекули (вуглеводні, кислоти та їх прості похідні) із довжиною вуглецевого ланцюга від C8, а будь-які інші молекули у кристал не входять.

Гази залежно від умов (тиск + знижена температура) можуть утворювати так звані клатрати – продукти сумісної кристалізації

газів із молекулами води. Уперше клатрати газів (хлору та сірчистого газу) спостерігали та вивчали приблизно 200 років тому. Цікаво, що метан у магістральних трубопроводах за наявності водяної пари досить легко утворює клатрати з поступовою закупоркою магістралей. За певних умов (високий тиск та невисока температура), стійкість таких клатратів може бути досить високою. Також відомі досить великі поклади природного газу у вигляді клатратів під дном морів та океанів. Особливо багато таких покладів міститься в зонах вічної мерзлоти і на сьогодні вони майже не використовуються, тому що клатрати за означених умов цілком стабільні.

Досить важливим при кристалізації сполук може бути не лише вибір розчинника, але й протиіона. Наприклад, аніон перхлорату ClO_4^- утворює дуже малорозчинні солі з об'ємними катіонами, чим користуються при кристалізації добре розчинних солей та комплексів. Окрім цього, можна варіювати об'єм протиіона й отримувати кристалічні продукти не підбором розміру молекул "гостьового" розчинника, а розміром самого протиіона, яким також можна заповнювати пустоти у кристалі. Проте багато аніонів, таких як тозилат, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , або катіонів (NR_4^+ , PR_4^+ та інші), бувають розупорядкованими, що викликає певні труднощі при обробці даних дифракційного експерименту, і це потрібно враховувати. Присутність у кристалі молекул розупорядкованих розчинників та розупорядкованих груп атомів призводить до збідніння та ослаблення дифракції від кристалів на великих кутах, що, у свою чергу, зменшує точність отриманих даних.

4.9. Порівняння різних дифракційних методів

Описані принципи використовують як у рентгеноструктурних дослідженнях (РСА), так і в методі нейтронографії (НСА) або електронографії (ЕСА). Усі три методи базуються на одному загальному принципі – дифракції, яка виникає на регулярно роз-

ташованих атомних площинах кристалів, і в геометричному аспекті розрізняються несуттєво. Водночас фізична природа взаємодії нейтронів та електронів із речовиною відрізняється, що вимагає специфічного підходу до кожного з методів. Рентгенівське випромінювання розсіюється електронами атомів, при цьому ядра практично не дають внеску в розсіяння, у той час як потік електронів, не здатен глибоко проникати в середину щільних матеріалів (більшість матеріалів уже при товщині шару близько 0,1 мм практично повністю затримує пучок електронів) і розсіюється в електромагнітному полі атомів, тобто на електростатичному потенціалі, утвореному ядрами та електронами. Особливий характер взаємодії нейтронів з ядрами призводить до того, що атомна амплітуда розсіяння нейтронів для різних елементів (на відміну від рентгенівських променів) несистематичним чином залежить від порядкового номера елемента в Періодичній системі. На відміну від дифракції рентгенівських променів здатність розсіювати нейтрони для легких і важких елементів має один і той самий порядок. Так нейтронографічне визначення положення атомів водню не складніше, ніж більшості інших елементів. На жаль, щільність потоку нейтронів у пучках найпотужніших реакторів на кілька порядків менша щільності потоку квантів звичайної рентгенівської трубки, тому нейтронографічна апаратура і сам експеримент складні. Потік нейтронів слабо взаємодіє з речовиною, тому що розсіюється лише ядрами атомів, які займають дуже незначний об'єм атомів і молекул, через що розсіяння нейтронів слабо залежить від атомного номера, хоча в цілому метод чутливий до ізотопного складу речовини. Магнітний момент, що виникає в нейтронах, уможливило унікальні дослідження магнітної структури зразків. Усі названі фактори, з одного боку, дозволяють максимально точно визначити положення ядер та центри мас атомів у кристалі, а з іншого, викликають необхідність використовувати для нейтронодифракційних експериментів великі за розміром та об'ємом/масою зразки. Відповідно, метод РСА чутливий до тонкого розподілу електронної густини у кристалі і не чутливий до ізотопного складу речовини. За нейтронографічним методом можна визначати позиції ядер елементів, хоча цей метод і чутливий до ізотопного

складу. Тому як технічні, так і принципові можливості зазначених методів неоднакові. На рис. 4.22 показано загальне порівняння цих трьох дифракційних методів. Як видно з наведених залежностей, інформативність та точність електронографічного методу невисока порівняно з іншими в силу обмеження дифракційних кутів та значної розмитості дифракційних максимумів.

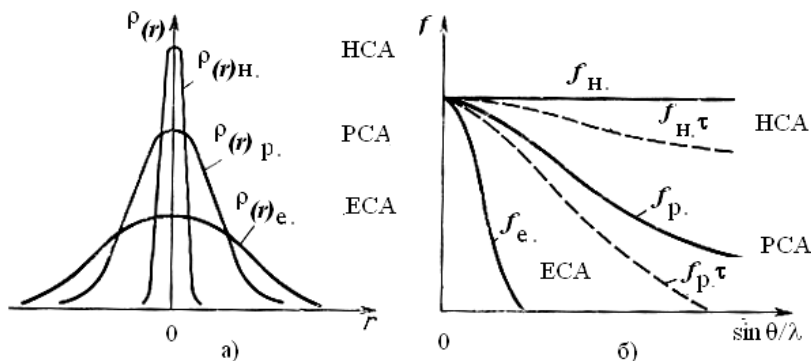


Рис. 4.22. Порівняння дифракційних методів
РСА, НСА та ЕСА: а – ступінь розмитості максимумів густини, що відповідають положенням атомів у кристалі; б – ослаблення амплітуди розсіяння атомів зі збільшенням $\sin \theta / \lambda$ (пунктиром показано залежності з урахуванням теплових коливань атомів)

У методі нейтронографії тривалий час експозиції та необхідність працювати з великими за об'ємом зразками значною мірою нівелює переваги низької розмитості дифракційних піків. До того ж необхідно мати потужне джерело нейтронів (ядерний реактор) високої щільності, що робить метод дорогим на фоні малої доступності таких досліджень, а переваги цього методу перед іншими стають уже не такими переконливими. Зручність отримання рентгенівського випромінювання в лабораторних умовах та висока чутливість рентгенодифракційних експериментів на фоні достатньо високої точності, роблять ці методи досить універсальними, дешевими і легкодоступними для дослідників, що забезпечує його пріоритетність та поширеність у наукових дослідженнях.

Цікаво, що базові принципи дифракції працюють не тільки щодо кристалічних матеріалів, а й у випадку розсіювання рентгенівських променів, наприклад газами (парами), рідинами, плівками. Однак, зважаючи на в цілому нерегулярну будову та розташування молекул (атомів) у зазначених станах, інформативність та точність отриманих даних порівняно невисока. Узагалі важко переоцінити роль дифракційних методів дослідження речовини в сучасній науці, техніці та всіх можливих галузях, де потрібні знання про будову речовини, оскільки вони розкривають нові можливості пізнання всесвіту, основ і механізмів функціонування живих організмів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. – М., 1982.
2. Липсон Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г. Липсон, Г. Стипл. – М., 1972.
3. Русаков А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М., 1977.
4. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М., 1970.
5. Гинье А. Рентгенграфия кристаллов / А. Гинье. – М., 1961.
6. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа / М. А. Порай-Кошиц. – М., 1960.
7. Ковба Л. М. Рентгенография в неорганической химии / Л. М. Ковба. – М., 1991.
8. Шаскольская М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М., 1976.
9. Мильбурн Г. Рентгеновская кристаллография / Г. Мильбурн. – М., 1975.
10. Пенкаля Г. Очерки кристаллохимии / Г. Пенкаля. – Л., 1974.
11. Баррет Ч. С. Структура металлов / Ч. С. Баррет, Т. В. Массальский. – М., 1984.
12. Warren B. E. X-Ray Diffraction / B. E. Warren. – Massachusetts, Menlo Park, 1969.
13. Рентгенография. Спецпрактикум. / В. М. Авдюхина, Д. Батсурь, В. В. Зубенко и др. – М., 1980.
14. Современная кристаллография. В 4 т. Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии / Б. К. Вайнштейн та ін. – М., 1979.
15. Glusker J. P. Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists. / J. P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi. – VCH Publishers : N. Y., 1994.

16. *Schenk H.* An Introduction to Direct Methods. The Most Important Phase Relationships and their Application in Solving the Phase Problem / H. Schenk. – Cardiff, 1984.
17. *Massa W.* Crystal Structure Determination / W. Massa // Springer-Verlag : N. Y., 2004.
18. *Sheldrick G. M.* SHELXTL Reference Manual – Bruker-AXS, Inc., Madison, 1997.
19. *Giacovazzo C.* Fundamentals of Crystalsallography / C. Giacovazzo. – Oxford Univ. Press : N. Y., 1992.
20. *Hahn Th.* International Tables for Crystallography, Space-Group Symmetry / Th. Hahn. Vol. A. – N. Y., 1983.

ЗМІСТ

ВСТУП.....

Розділ 1. ПРИРОДА РЕНТГЕНІВСЬКОГО

ВИПРОМІНЮВАННЯ

- 1.1. Одержання рентгенівських променів
 - 1.1.1. Рентгенівські трубки
 - 1.1.2. Мікрофокусні джерела рентгенівського випромінювання з полікапілярною рентгенівською оптикою
 - 1.1.3. Синхротронне випромінювання.....
- 1.2. Рентгенівські апарати та типи гоніометрів
- 1.3. Ресстрація рентгенівських променів. Детектори.....
 - 1.3.1. Фотографічний метод.....
 - 1.3.2. Іонізаційний метод
 - 1.3.3. Сцинтиляційний лічильник
 - 1.3.4. Напівпровідникові детектори.....
 - 1.3.5. Двокоординатні або 2D-детектори (Area Detectors).....
 - 1.3.5.1. IP (Image Plate) детектори на основі запам'ятовуючих екранів
 - 1.3.5.2. CCD та CMOS детектори.....
 - 1.3.5.3. Flat Panel детектори.....
 - 1.3.5.4. Pilatus детектори.....

Розділ 2. СТРУКТУРА ТА СИМЕТРІЯ КРИСТАЛІВ.....

- 2.1. Елементарна комірка
- 2.2. Симетрія кристалів.....
- 2.3. Точкові групи симетрії
- 2.4. Елементи симетрії континууму.....

Розділ 3. ВЗАЄМОДІЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ

ПРОМЕНІВ ІЗ МАТЕРІАЛАМИ.....

- 3.1. Рентгенівські спектри
- 3.1.1. Суцільний (неперервний) спектр
- 3.1.2. Характеристичний спектр.....
- 3.2. Розсіяння рентгенівських променів.....
 - 3.2.1. Когерентне та некогерентне розсіяння.....
 - 3.2.2. Інтерференція.....

3.2.3. Рівняння Брега	
3.2.4. Сім'я площин кристалічної ґратки	
3.2.5. Оборнена ґратка	
3.2.6. Сфера Евальда.....	
3.2.7. Квадратичні форми.....	
3.2.8. Загальна теорія розсіяння	
3.2.8.1. Розсіяння рентгенівських променів вільним електроном	
3.2.8.2. Когерентне розсіяння рентгенівських променів атомом. Атомний фактор розсіяння.....	
3.2.8.3. Молекулярне розсіяння.....	
3.2.8.4. Розсіяння на малих кристалах	
3.2.8.5. Розмір вузла оборненої ґратки	
3.2.9. Умови погасання	
3.2.10. Формула інтенсивності для дифрагованих рентгенівських променів.....	
3.2.11. Тепловий фактор.....	
3.2.12. Аномальне розсіяння та його використання	
3.3. Поглинання у кристалі.....	
3.3.1. Флуоресцентне поглинання.....	
3.3.2. Основи рентгеноспектрального аналізу	

Розділ 4. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ТА УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР.

ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ ДО ДОСЛІДЖЕНЬ

4.1. Методи визначення кристалічних структур	
4.1.1. Метод важкого атома (метод Паттерсона)	
4.1.2. Прямі методи визначення кристалічних структур	
4.1.3. Вирішення макромолекулярних структур.....	
4.1.3.1. Метод молекулярного заміщення (MR, Molecular Replacement).....	
4.1.3.2. Метод ізоморфного заміщення SIR та MIR (SIR/MIR = Single/Multiple Isomorphous Replacement).....	
4.1.3.3. Фазування за допомогою аномальної дисперсії. Методи SAD та MAD. (SAD/MAD – Single/Multiple Anomalous Dispersion).....	
4.2. Уточнення та загальна стратегія визначення молекулярних структур	
4.3. Основні етапи рентгеноструктурного дослідження монокристалів	

4.4. Розупорядкованість у кристалах та її вплив на хімічний сенс структури	
4.5 Двійникування кристалів.....	
4.6. Робота з монокристалічними зразками та вирощування кристалів	
4.7. Підготовка порошкових зразків для рентгенодифракційних експериментів	
4.8. Методи отримання кристалів	
4.8.1. Методи термального градієнта.....	
4.8.2. Методи концентраційного градієнта	
4.8.3. Дифузійні методи	
4.8.4. Вплив різних факторів на кристалізацію сполук.....	
4.9. Порівняння різних дифракційних методів	
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	

Навчальне видання

КАЗІМІРОВ Володимир Петрович
РУСАНОВ Едуард Борисович

РЕНТГЕНОГРАФІЯ КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Навчальний посібник

Редактор *Л. Магда*

Оригінал-макет виготовлено ВПЦ "Київський університет"
Виконавець В. Гаркуша



Формат 60х84^{1/16}. Ум. друк. арк. 16,7. Наклад 50. Зам. № 216-8001. Вид. № X2.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний. Друк офсетний.
Підписано до друку 30.12.15

Видавець і виготовлювач
ВПК "Київський університет",
б-р Т. Шевченка, 14, м. Київ, 01601
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 72; тел./факс (38044) 239 31 28
e-mail: vpc@univ.kiev.ua
http: vpc.univ.kiev.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02

This image shows a single sheet of white paper with horizontal black ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

[illegible]