Фетисов Г. В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. — Физматлит Москва, 2007. — С. 672.

Глава 4 РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НА СИ (с. 338 – 487)

Аннотация:

В главе 4 рассматриваются методы рентгеноструктурного анализа материалов и веществ с использованием уникальных возможностей синхротронного излучения (СИ). Приведенный обзор методов включает описание их главных принципов с разной степенью подробности. Более подробно излагаются те методы и возможности, которые реализуются только благодаря уникальным свойствам СИ. Методы, которые одинаково успешно работают на излучении рентгеновских трубок (например, монокристальная и порошковая дифрактометрия на монохроматическом излучении), рассмотрены тоже, но в общих чертах. Больше внимания уделено рассмотрению дифракционных методов рентгеноструктурного анализа на полихроматическом излучении (метод Лауэ и энергодисперсионная дифрактометрия), методов с использованием эффекта аномального рассеяния, дифрактометрии на микропучках и с разрешением по времени, которые могут эффективно работать только на СИ. Изложены не только принципы использования экспериментальных результатов для РСА и алгоритмы для реализации этих принципов, но и инструментальные схемы экспериментов и методики их проведения на пучках СИ.

ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ И ПРИКЛАДНАЯ ФИЗИКА

СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ методы исследования структуры вешеств

200

Г.В. Фетисов

Г.В. Фетисов

СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ методы исследования структуры веществ

Под редакцией Л.А. Асланова

Допущено УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов старших курсов, обучающихся по специальности 020101 (011000) - Химия



МОСКВА ФИЗМАТЛИТ[®] 2007

Фетисов Г. В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. / Под редакцией Л.А. Асланова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 672 с. — ISBN 978-5-9221-0805-8.

Что такое синхротронное излучение (СИ), как оно получается и какими уникальными свойствами обладает? Что нового по сравнению с рентгеновскими лучами из рентгеновских трубок могут дать рентгеновские лучи из источников СИ для исследования атомной структуры веществ? Какие генераторы СИ уже есть в настоящее время и какие могут появиться в ближайшем будущем, где их можно найти и каковы их основные характеристики? Чем отличается проведение рентгеноструктурных и рентгеновских лучей и какие специальные устройства требуются и уже существуют для таких экспериментов? Какие рентгеновские дифракционные и спектральные измерения стали возможны в последнее время только благодаря появлению доступного СИ и как их проводить, а также что принципиально нового можно узнать о веществе из результатов этих измерений? Именно об этом рассказывается в шести главах данной книги.

Допущено УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов старших курсов, обучающихся по специальности 020101 (011000) — Химия.

Рецензенты: д.ф.-м.н., профессор А.М. Балагуров, ЛНФ ОИЯИ; д.ф.-м.н., профессор А.В. Виноградов, ОКРФ ФИАН; д.ф.-м.н., В.Г. Тункин, Международный лазерный центр, МГУ

Учебное издание

ФЕТИСОВ Геннадий Владимирович

СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВ

Редактор: Ярунин В.С. Оригинал-макет: Граменицкая Е.М. Оформление переплета: Алехина А.Ю.

Подписано в печать 29.01.07 Формат 70х100/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 54,6. Уч.-изд. л. 59. Тираж 1000 экз. Заказ № 632

Издательская фирма «Физико-математическая литература» МАИК «Наука/Интерпериодика» 117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90 E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru; http://www.fml.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов в ППП «Типография «Наука» 121099, г. Москва, Шубинский пер., 6



© ФИЗМАТЛИТ, 2007 © Г.В. Фетисов, 2007

ISBN 978-5-9221-0805-8

оглавление

От редактора	7
Предисловие	9
Сокращения	10
Введение	14
Глава 1. Кое-что о рентгеноструктурном анализе, электромагнитном излучении,	
рентгеновских лучах, их свойствах и дифракции	17
1.1. Электромагнитное излучение и рентгеновские лучи	17
1.2. Свойства излучения рентгеновской трубки	20
1.3. Математическое описание бегущих волн (волновое уравнение)	27
1.4. Волновые свойства рентгеновских лучей 1.4.1. Преломление и зеркальное отражение рентгеновских лучей (33).	33
1.5. Корпускулярные свойства рентгеновских лучей	35
1.6. О дифракции света, как «родственника» рентгеновских лучей	55
1.7. Принципы рентгеновской кристаллографии	58
1.8. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей кристаллами — атомная структура 1.8.1. Рассеяние свободным электроном (74). 1.8.2. Рассеяние атомом и атомный фактор (78). 1.8.3. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом (82).	73
 1.9. Рентгеноструктурный анализ и фазы структурных факторов	87
Глава 2. Что такое синхротронное излучение?	91
2.1. Синхротронное излучение: его свойства и получение	93
2.2. Принципиальное устройство синхротрона	97
2.3. Основные параметры для характеристики источников СИ	104
2.4. Паразитическое СИ — источники 1-го поколения	109
2.5. Накопительные кольца — источники СИ 2-го поколения	111
2.6. Свойства СИ из поворотных магнитов	113

 2.7. Вставные магнитные устройства для генерирования СИ	117
 2.8. Источники СИ 3-го поколения	150 153
2.10. Действующие и строящиеся источники СИ и области их применения	193
Глава 3. Оборудование каналов СИ и экспериментальные станции	203
3.1. Каналы вывода пучков СИ	203
3.2. Средства контроля и диагностики пучков СИ	205
3.3. Устройства для управления пучками СИ	267
3.4. Транспортировка пучков СИ	324
3.5. Отбор и монохроматизация СИ для экспериментов	326
3.6. Экспериментальные станции	334
Глава 4. Рентгеноструктурный анализ на СИ	338
 4.1. Суть рентгеноструктурного анализа	340
4.2. Дифрактометрия монокристаллов на монохроматическом излучении 4.2.1. Рентгеновские дифрактометры (349). 4.2.2. Интегральная интенсивность брэгговского отражения (355).	346
4.3. Применения СИ в рентгеноструктурном анализе монокристаллов	360
 4.4. Дифрактометрия порошков 4.4.1. Основная идея рентгеновской кристаллографии порошков (456). 4.4.2. Экспериментальные методы порошкового рентгеноструктурного анализа (461). 4.4.3. Применение СИ для расшифровки новых структур по дифрактограммам порошков (473). 4.4.4. Энергодисперсионная дифрактометрия (479). 	456
Глава 5. ХАFS спектроскопия для структурного анализа	488 401
ольтринцины ллго спектросконии	ч <i>э</i> 1

	5.1.1. Измерение коэффициента поглощения (493).	
5.2.	Флуктуации спектра поглощения и нормализованная функция XAFS	495
5.3.	Причины возникновения XAFS и основы теории	497
5.4.	Методы измерения XAFS 5.4.1. Рентгеновское излучение для измерения XAFS (510). 5.4.2. Системы измерения интенсивности (512). 5.4.3. Образцы для исследования методами XAFS (513).	508
5.5.	Схемы измерения в XAFS спектроскопии 5.5.1. Метод прямого измерения ослабления интенсивности (съемка «напро- свет») (516). 5.5.2. Косвенные методы измерения (520).	515
5.6.	Измерение EXAFS в особых и экстремальных условиях	526
5.7.	Планирование и проведение экспериментов	527
5.8.	Первичная обработка экспериментальных данных	530
5.9.	Получение структурных данных из спектров EXAFS	534
5.10.	Предварительный анализ экспериментальных данных 5.10.1. Фурье-фильтрация (536).	535
5.11.	Определение структурных параметров 5.11.1. Метод наименьших квадратов (541). 5.11.2. Использование эталонов при структурном анализе (544). 5.11.3. Структурный анализ с теоретическим расчетом амплитуд и фаз рассеяния (546).	541
5.12.	Околопороговая тонкая структура спектра поглощения	549
5.13.	Тонкая структура аномальной дифракции рентгеновских лучей (DAFS)	557
5.14.	Применения спектроскопии XAFS. 5.14.1. Исследование аморфных веществ и жидкостей (562). 5.14.2. Исследование структуры расплавов (567). 5.14.3. Исследование оксидных систем и катализа- торов (568). 5.14.4. Проблемы охраны окружающей среды (569). 5.14.5. XAFS спектроскопия с разрешением по времени (570). 5.14.6. Примеры исследований методом XAFS в экстремальных условиях (573).	562
5.15.	Примеры применения метода DAFS	573
5.16.	Компьютерные программы для анализа XAFS	575
5.17.	Центры развития и применения метода спектроскопии XAFS	578
Глав	ва 6. Некоторые полезные формулы, таблицы и графики	580
6.1.	Введение	580
6.2.	Единицы измерения физических величин	581
6.3.	График преобразования λ [Å]- ε [кэВ] для фотонов	583
6.4.	Основные физические константы	583
6.5.	Прохождение быстрых электронов через вещество	585
6.6.	Прохождение рентгеновских фотонов через вещество	590

поглощения для некоторых химических элементов (596). 6.6.5. Показатель преломления (611). 6.6.6. Длина поглощения рентгеновских лучей и ее связь с показателем преломления и атомным фактором рассеяния (612).	
6.7. Энергетические характеристики пучков и импульсов рентгеновского излучения	613
 6.8. Формулы связи между рассеянием преломлением и отражением рентгеновских лучей. 6.9. Формулы для зеркал полного внешнего отражения	614 615 616 617 618
Список литературы	636 664

От редактора

Экспериментальные методы и теоретические модели исследования двух из трех аспектов химической науки — термодинамики и кинетики — уже вошли в обиход химиков-синтетиков, значительно усилив их исследовательские возможности. К сожалению, дифракционные методы структурной химии стали широко применяться в практике химико-синтетических исследований лишь с 90-х годов XX века. Такое отставание объясняется существенными отличиями дифракционных (физических) методов исследования от химических, как по сути вовлекаемой теории, так и по своеобразию эксперимента, что требует от химика специальных дополнительных знаний.

Нужда в рентгеноструктурном анализе для химиков-синтетиков особенно возросла в последнее время с приходом нанотехнологий и биотехнологий, которые реально позволяют конструировать и создавать материалы с заданными уникальными физическими и химическими свойствами. Однако химикам, интенсивно занятым гонкой за новыми материалами и технологиями в своей области, трудно уследить за не менее стремительным развитием рентгеновских методов исследования. А здесь за последние два десятилетия произошли огромные изменения, как в разработке новых источников излучения и измерительных систем, так и в развитии самих методов исследования.

Например, с приходом синхротронного излучения и координатных рентгеновских детекторов, стало реальностью решение структуры новых веществ по рентгенограммам порошков, расшифровка структуры макромолекулярных веществ, исследование структуры по образцам микронных размеров и определение структур короткоживущих состояний. Наконец, развитие методов спектроскопии поглощения (XAFS)¹) поставило их в один ряд с традиционными дифракционными методами структурного анализа и расширило поле доступных для структурного анализа объектов на аморфные, жидкие и газообразные материалы. И все это продолжает развиваться и совершенствоваться, постоянно предоставляя все новые возможности для исследования веществ и материалов. В результате возникли «ножницы» между реальными возможностями методов рентгеновского анализа структур и содержанием учебной литературы, в которой современные физические методы исследования излагались бы в достаточно доступной для химика-синтетика форме.

Представляемая читателю книга Г.В. Фетисова на ближайшие годы устраняет сложившийся разрыв. Она ориентирована на студентов химических специальностей 4–5 курсов. Химик-синтетик может, а ныне, лучше сказать, должен быть осведомлен о современных возможностях структурного анализа и должен быть готов к их использованию. Эта книга рассматривает не только существующие методы, но и те, которые еще разрабатываются и появятся в ближайшей перспективе. Тем самым неизбежное старение учебного пособия несколько отодвигается во времени.

Книга ограничивается методами, исследующими атомное и молекулярное строение веществ, т. е. работающими с очень высоким пространственным разрешением. При этом не затрагиваются более «грубые» по разрешению методы. Тем не менее, такой выбор позволил дать химикам-синтетикам достаточно полное первое представление о возможностях рентгеновских методов исследования структуры создаваемых ими веществ, не нарушая при этом целостный характер учебного пособия.

¹) XAFS — *X*-ray Absorption Fine Structure — тонкая структура спектров поглощения ренгеновских лучей.

Специфика исследований с использованием синхротронного излучения — их сосредоточение в крупных центрах коллективного пользования. Для доступа к этим методам необходимо ориентироваться в этом сложном мире услуг. Книга Г.В. Фетисова предоставляет и эту информацию. У читателя может возникнуть обманчивое впечатление недоступности для него экспериментальных установок меганауки. На самом деле, для доступа к ним достаточно найти тех специалистов, работающих на нужной ему экспериментальной станции, которые интересуются теми же проблемами или похожими объектами, и кооперироваться с ними. Интернет и электронная почта делают эту работу совсем не обременительной.

Книга Г.В. Фетисова — несомненно удачная во всех отношениях, и пусть она послужит дальнейшему расширению круга пользующихся современными дифракционными методами.

Профессор *Л. А. Асланов* Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

Предисловие

При написании этой книги предпринимались усилия для упрощения изложения, чтобы все было понятно широкому кругу читателей, среди которых могут быть и те, кто не сталкиваются с физикой и математикой ежедневно.

При чтении книги часто приходится иметь дело со свойствами рентгеновских лучей и физико-математическим описанием их взаимодействия с веществом. Эти процессы неизбежно и постоянно вовлекают понятия из физики электромагнитного излучения, причем в разной форме и с разной степенью сложности, часто выходящей за пределы физики, изучаемой в средней школе. Чтобы не заставлять читателя постоянно отвлекаться на обращение к специальной или справочной литературе за поиском объяснений тех или иных терминов и понятий, встречающихся в тексте, часть этих понятий и определений разъясняется прямо по тексту. Однако, при подготовке рукописи оказалось, что такие пояснения по свойствам волн и рентгеновского излучения приходится приводить так часто и в таких количествах, что они могут отвлекать от чтения об основном предмете — синхротронном излучении и его применениях. Чтобы не разбрасывать эти сведения по разным главам и не утруждать читателя постоянными поисками по многим параграфам и сноскам в этих параграфах, было решено собрать всю информацию о свойствах рентгеновских лучей и описании волн в одной вводной главе. Приводимая в этой главе информации относится к предметам, вынесенным в заголовок главы, и ни в коем случае не является полным изложением этих предметов. Даны лишь минимальные сведения, без которых могут возникать затруднения с пониманием материала в основных разделах.

Читатели, которые помнят университетские курсы волновой оптики и электродинамики, или уже хорошо знакомы с техникой рентгеновских исследований, могут смело пропустить первую главу, поскольку в ней не содержится ничего нового по сравнению с этими курсами. Те, кто сталкивается с рентгеновскими методами исследования структуры веществ впервые, могут найти здесь некоторые начальные сведения, достаточные для восприятия всех последующих тем.

Если кому-либо будет интересно изучить более полно и систематически вопросы, кратко рассматриваемы в этой вводной главе, то они могут сделать это самостоятельно, обратившись к любым университетским курсам электродинамики, физики твердого тела или теории и практики дифракции рентгеновских лучей. Для начала можно рекомендовать, например: Иверонова и Ревкевич (1978), Асланов (1983), Асланов и Треушников (1985), Русаков (1987) или Физическая энциклопедия (т. 4, 1994).

Автор выражает глубокую признательность тем из научного сообщества, кто любезно откликнулся на просьбу прислать для рассмотрения некоторые статьи: профессору Джону Рэру (Prof. John J. Rehr, Department of Physics, University of Washington, USA), А. Н. Попову (Dr. Alexander N. Popov, EMBL Hamburg Outstation, European Molecular Biology Laboratory, Hamburg, Germany) и А. А. Левченко (Dr. Andrey Levchenko, The Thermochemistry Facility at the University of California at Davis, USA).

Сокращения

Сокращения, сделанные автором, обозначены звездочкой (*), сокращения без обозначения являются общепринятыми.

- APS Advanced Photon Source накопительное кольцо, один из трех крупнейших в мире источников СИ 3-го поколения, США).
- CCD Coupled Charge Device (см. ПЗС).
- СЕВАF Continuous Electron Beam Accelerator Facility (непрерывный линейный ускоритель электронов на энергию 12 ГэВ) в лаборатории Томаса Джефферсона, (США, Вирджиния, Ньюпорт Ньюс).
- CESR Cornel Electron Storage Ring Корнельское электронное накопительное кольцо источник СИ 2-го поколения на энергию 5 Гэв в Корнельской лаборатории CHESS, Корнельский университет, США).
- CHESS The Cornell High Energy Synchrotron Source (Лаборатория СИ в Корнельском университете, США). Лаборатория CHESS создана для организации и проведения рентгеновских исследований на излучении накопительного кольца CESR в конце 1970-х годов, а в настоящее время контролирует все имеющиеся там пучки СИ и экспериментальные станции http://www.chess.cornell.edu/aboutus/xrysrc.htm.
- СМОS complementary metal-oxide-semiconductor (см. КМОП).
- СРА Chirped Pulse Amplification метод усиления мощности лазерных импульсов с помощью специальных оптических резонаторов с дифракционными решетками (принцип см., например, в статье Mourou and Umstadter, 2002).
- CVD Chemical Vapor Deposition химическое осаждение (пленок) из газовой фазы.
- DAFS Diffraction Anomalous Fine Structure тонкая структура аномальной дифракции.
- DESY Deutsches Elektronen-Synchrotron Германский Электронный Синхротрон (исследовательский центр, Гамбург, Германия).
- DOS Плотность электронных состояний.
- ERL Energy Recovery LINAC (см. ЛУР).
- ESRF the European Synchrotron Radiation Facility Европейский источник синхротронного излучения (Гренобль, Франция).
- EXAFS Extended X-ray Absorption Fine Structure Протяженная (дальняя) тонкая структура рентгеновского спектра поглощения. (Часть спектра, расположенная выше скачка поглощения и простирающаяся в интервале приблизительно от 30 эВ и до (1500–2000) эВ относительно края поглощения).
- FEL Free-Electron Laser лазер на свободных электронах (см. ЛСЭ).
- FWHM Full Width at Half of Maximum (ширина спектральной линии на половине высоты ее максимума) мера спектрального разрешения и мера дисперсии в математической статистике.
- HASYLAB Hamburger Synchrotronstrahlungslaboratory Гамбургская Лаборатория Синхротронного Излучения. (Крупный исследовательский центр, располагающий рядом больших циклических и линейных ускорителей, Гамбург, Германия). См., например, DESY.
- ID insertion device вставное магнитное устройство для генерирования ондуляторного излучения на синхротронах или ускорителях электронов и позитронов — см. ВМУ.

IP — imaging plate — пластина с оптической памятью изображения.

INS-SOR — Institute for Nuclear Studies — Synchrotron Orbital Radiation (Япония).

- LCLS LINAC coherent light source Источник когерентного света на основе линейного ускорителя [название одного из крупнейших ускорителей заряженных частиц (электронов и позитронов), Стэнфорд, США], см. также SLAC, SSRL.
- LINAC Linear Accellerator линейный ускоритель (см. ЛИНАК).
- MARS Multy-pass Accelerator Recuperator Source Установка для генерирования когерентного УФ излучения на основе линейного ускорителя с рекуперацией энергии в ИЯФ, Новосибирск.
- NEXAFS Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения. [Часть спектра, ограниченная энергетическим интервалом ±(30–50) эВ относительно края поглощения]. То же самое, что и XANES, но для случая малого атомного номера поглотителя (например, атомов С, N, О...). Долгое время для обозначения указанной области равноправно использовались два названия NEXAFS и XANES.
- NIST National Institute of Standards and Technology Национальный институт стандартов и технологии (США).
- NSLS National Synchrotron Light Source Национальный источник синхротронного света (Брукхевенская Национальная Лаборатория, США).
- РАD Pixel Array Detector Детектор на диодной матрице.
- PDG Particle Data Group международная группа по физике частиц.
- PETRA Positron-Electron Tandem Ring Accelerator Электрон-позитронный двухкольцевой ускоритель (DESY, Гамбург, Германия).
- SASE Self-Amplified Spontaneous Emission самоусиливающееся спонтанное ондуляторное излучение (см. FEL).
- SLAC Stanford Linear Accelerator Center Стэнфордский Центр Линейных Ускорителей. (Крупный национальный исследовательский центр при Стэнфордском Университете. Стэнфорд, США).
- SPEAR Super Photon Electron Accelerator Ring Название синхротронного накопительного кольца.
- SRS Synchrotron Radiation Source Источник Синхротронного Излучения (Daresbury, Великобритания).
- SSRL Stanford Synchrotron Radiation Laboratory Стэнфордская Лаборатория Синхротронного Излучения. (Отдел национального ислледовательского центра SLAC при Стэнфордском Университете. Стэнфорд, США. Располагает двумя источниками СИ). См. также SPEAR, LCLS.
- TESLA TeV-Energy Superconducting Linear Accelerator Тера-электронволтный сверхпроводящий линейный ускоритель (DESY, Гамбург, Германия).
- TTF Tesla test facility Опытная установка ТЕСЛА (название опытной установки для отработки принципа ЛСЭ в режиме SASE в Германии).
- XAFS X-ray Absorption Fine Structure тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей.
- ПВО XAFS измерение тонкой структуры спектров поглощения методом флуоресценции при полном внешнем отражении (XAFS при полном внешнем отражении или поверхностная XAFS).
- XANES X-ray Absorption Near Edge Structure Околопороговая (ближняя) тонкая структура спектра поглощения (энергия фотоэлектронов от края поглощения и до ~ 30-50 эВ выше энергии края поглощения). В последнее время под названием XANES стали подразумевать, как область околопороговой тонкой структуры за скачком поглощения, так и область спектра поглощения

шириной порядка 25 эВ до края поглощения, включая сам скачок поглощения (см. рис. 5.21).

- XFEL X-ray free-electron laser рентгеновский лазер на свободных электронах.
- ХМСО рентгеновской спектроскопии магнитного циркулярного дихроизма.
- XMLD спектроскопия рентгеновского магнитного линейного дихроизма.
- ВМУ^{*} вставное магнитное устройство (для генерирования ондуляторного излучения на синхротронах или ускорителях электронов и позитронов) — см. ID.
- ВТСП высокотемпературный сверхпроводник.
- ВЧ высокочастотный/высокая частота.
- Γc Гаусс, единица индукции магнитного поля (1 $\Gamma c = 10^{-4}$ Тл).
- ГэВ гигаэлектрон-вольт, единица энергии (1 ГэВ = 10⁹ эВ).
- ИК-излучение инфракрасное излучение.
- ИКЧ излучение каналирующих частиц (для релятивистских заряженных частиц в каналах монокристалла, а также в нанотрубках).
- КИСИ Курчатовский Источник Синхротронного Излучения (источник СИ 2-го поколения в Курчатовском институте. См. КЦСИиНТ).
- КМОП комплементарная МОП-структура комплементарная структура металокисел-полупроводник — базовый кристалл интегральной схемы (см. СМОЅ).
- КО* кристаллический ондулятор (ондулятор из монокристалла с периодически изогнутыми кристаллографическими плоскостями, служащими каналами для каналирования заряженных частиц).
- КПД коэффициент полезного действия.
- КТИ^{*} когерентное тормозное излучение (для релятивистских заряженных частиц в потенциалах атомов в монокристаллах).
- КЦСИиНТ Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий (Москва), управляющая организация для КИСИ.
- $\kappa \to B$ килоэлектрон-вольт, единица энергии (1 $\kappa \to B = 10^3 \to B$).

ЛИНАК — линейный ускоритель (см. LINAC).

- ЛПЧД* линейный позиционно чувствительный детектор.
- ЛСЭ лазер на свободных электронах.
- ЛУР* Линейный ускоритель-рекуператор. Линейный ускоритель электронов с возвратом неизрасходованной электрической мощности пучка ускорителю при повторной проводке высокоэнергетических электронов через ЛИНАК (источник СИ 4-го поколения, см. ERL).
- ЛЭРИ* лазерно-электронный источник рентгеновского излучения (источник излучения на принципе OKP фотонов лазерного излучения на сгустках релятивистских электронов).
- МДП Металл-диэлектрик-полупроводник структура для микроэлектроники.
- МНК Метод наименьших квадратов.
- МОП базовый кристалл интегральной схемы со структурой метал-окисел-полупроводник.
- МПК многопроволочная камера.
- МППК многопроволочная пропорцаональная камера.
- МТПС многослойная тонкопленочная (синтеническая) структура.
- $M \ni B$ мегаэлектрон-вольт, единица энергии (1 $M \ni B = 10^6 \exists B$).
- нм нанометр (1 нм = 10^{-9} м = 10 Å).
- нс наносекунда (1 нс = 10^{-9} с).
- ОИЯИ Объединенный институт ядерных исследований (Дубна, Россия).
- ОКР* обратное комптоновское рассеяние (см. ОКЭ).
- ОКЭ* обратный комптон-эффект (см. ОКР).
- ПВО полное внешнее отражение (рентгеновских лучей).

ПЗС – прибор с зарядовой связью – ССD (coupled charge device) – англ.

пиксель — pixel — picture cell element — элемент ячейки изображения (в цифровом представлении изображений).

- ППД* полупроводниковый детектор.
- пс пикосекунда (10⁻¹² с).

ПЧД* — позиционно чувствительный детектор (детектор регистрирующий факт попадания фотона и пространственные координаты события регистрации).

- РЛСЭ* рентгеновский лазер на свободных электронах.
- РСА рентгеноструктурный анализ.
- СВЧ сверхвысокие частоты.
- СНЧ сверхнизкие частоты.
- СИ синхротронное излучение.
- ТИ* тормозное излучение (для релятивистских заряженных частиц в потенциалах атомов).
- Тл Тесла, единица магнитной индукции (1 Тл = 10⁴ Гс).
- $T \Rightarrow B$ тераэлектрон-вольт (1 $T \Rightarrow B = 10^{12} \Rightarrow B$).
- УКВ ультракороткие волны.
- УФ-излучение ультрафиолетовое излучение.
- ФПЗС фоточувствительный прибор с зарядовой связью.
- фс фемтосекунда (10⁻¹⁵ с).
- ФЭУ фотоэлектронный умножитель.
- ЭДД* энергодисперсионная дифрактометрия.
- ЭДС электродвижущая сила.
- ЭОП электронно-оптический преобразователь.

Введение

Данная книга дает обзор новейшего поколения источников рентгеновских лучей — источников синхротронного излучения (СИ), а также их применения для исследования атомной структуры веществ. Синхротронное излучение, которое, в узком значении этого термина, является магнитотормозным электромагнитным излучением релятивистских частиц (электронов или позитронов) в циклических ускорителях, обладает чрезвычайно высокой спектральной яркостью в широком диапазоне длин волн, импульсным характером, сильнейшей поляризацией, а в ряде случаев высокой пространственной когерентностью. Источники СИ для прикладного использования, появившиеся сравнительно недавно, стали очень существенным дополнением к генераторам рентгеновских лучей с рентгеновскими трубками, которые славно служат человечеству уже более сотни лет.

Приход чрезвычайно яркого СИ в дополнение к излучению рентгеновских трубок очень сильно расширяет область применения рентгеновских лучей и сказывается на всех методах исследования материи. Сравнивать это излучение с рентгеновскими лучами из рентгеновских трубок все равно, что сравнивать излучение оптических лазеров со светом электрической лампочки накаливания. Хотя СИ стало доступно для широкого прикладного использования лишь в 1980-х годах, уже этот сравнительно короткий опыт работы с ним полностью подтверждает приведенное выше его сравнение по степени влияния на все области человеческой деятельности с приходом оптических лазеров. Возможно, что это сравнение окажется даже слабым, поскольку еще малая часть потенциала источников СИ освоена, постоянно появляются все новые технологии генерирования этого излучения, повышающие его потребительские свойства и доступность, и пока лишь сравнительно небольшая область его возможных применений реализована.

Не очень долгая история прикладного использования СИ в разных областях исследований не только привила потребителям вкус к замене обычных рентгеновских лучей более ярким синхротронным излучением, но выявила ряд направлений, в которых результаты могут быть получены только с помощью этого излучения. Такими областями стали исследования физических и химических процессов в реальном времени и изучение структуры объектов суб-микронных размеров, а также практическое применение синхротронного излучения в технологии материалов и в приборостроении.

Благодаря синхротронному излучению фантастически возросла чувствительность и разрешающая способность большинства аналитических методов, использующих в качестве зонда рентгеновские лучи, ультрафиолетовое или инфракрасное излучение. Практически рутинными стали исследования структуры и состава тончайших поверхностных слоев, межфазных и межслойных границ раздела в кристаллических материалах. Удалось поставить на поток расшифровку структур белков и биологических молекул, решение которых либо вообще было невыполнимо, либо являлось подвигом при работе с рентгеновскими трубками. С помощью рентгеновских лучей из источников СИ стали возможны исследования магнитных структур и магнитных превращений, сечение взаимодействия которых с рентгеновскими лучами чрезвычайно мало. Все это сделало СИ очень важным подспорьем, а зачастую необходимым инструментом для развития многих высокотехнологических областей человеческой деятельности, таких как материаловедение, химия, электроника, биология и т. п.

К сожалению, последние 20 лет развития этого мощнейшего средства исследования и контроля материалов, которое все больше становится еще и прикладным

инструментом в микроприборостроении и технологии наноматериалов, прошло мимо большинства российских исследователей. Цель данной книги восполнить этот пробел для русскоязычных пользователей структурного анализа. Однако описание всех прикладных применений синхротронного излучения не может уместиться ни в какой книге разумной толщины. Например, довольно беглый обзор применения СИ для исследований только в химии занимает более 1300 страниц в коллективной монографии под редакцией К.Шама (Sham, 2002). Наш менее объемистый обзор охватывает сами источники излучения и рентгеновскую технику для работы с ними, но ограничен рассмотрением лишь одной частной проблемы его практического применения, связанной с исследованием атомного строения веществ в твердой фазе, а главным образом веществ в кристаллическом состоянии.

Данный обзор больше нацелен на читателей, которые только намереваются приспособить синхротронное излучение для своих исследований, а не на тех, кто уже с этим излучением работает. К сожалению, первых в России большинство, а литература, описывающая современное состояние этого инструмента исследования на русском языке, практически отсутствует. Такая ситуация приводит к необходимости расширения объема описаний техники, поскольку приходится рассматривать не только принципы методов и современные методики работы с ними, но делать это более подробно, указывая перспективу развития существующего инструментария и методик.

Книга состоит из 6 глав, две из которых (глава 1 и глава 6) являются вспомогательными. Первая из этих глав содержит общую информацию об электромагнитном излучении, его математическом описании и некоторых свойствах, а также минимальные сведения об основах рентгеноструктурного анализа, без которых читателю, не имеющему специальной подготовки, было бы трудно понять содержание основных глав книги. Последняя глава содержит некоторую сводку определений, современных фактических данных, формул и таблиц, которые, по мнению автора, могут быть полезны въедливым читателям. Там же содержится краткое описание наиболее интересных из существующих и строящихся источников СИ.

Первые две из основных глав полностью посвящены технике генерирования СИ и приборам для работы с ним. Глава 2 рассматривает свойства СИ и источники для его генерирования, причем, как уже существующие, так и те, которые могут появиться и появятся в ближайшее время. Здесь довольно подробно, но в виде доступном широкому кругу читателей, интересующихся методами глубокого исследования атомного строения вещества, рассмотрены свойства СИ, его природа и различные генераторы, включая синхротроны различных поколений, компактные источники СИ, комптоновские источники рентгеновских лучей, а также рентгеновские лазеры на свободных электронах.

В главе 3 даются сведения о современной технике оборудования пучков СИ для проведения собственных исследований. Здесь рассмотрены свойства, как традиционных, так и новейший рентгеновских детекторов, в том числе таких необычных для «рентгенщиков», с помощью которых можно измерять интенсивность и положение пучков СИ с огромным потоком фотонов. Описание средств формирования и контроля пучков СИ включает, как простейшие элементы рентгеновской оптики, например, заслонки, коллимирующие щели и поглощающие фильтры, так и гораздо более сложные: монокристальные монхроматоры и полихроматоры разного типа, рентгеновские зеркала полного внешнего отражения, а также появившиеся в последнее время уникальные элементы фокусирующей рентгеновской оптики — фокусирующие и преломляющие рентгеновские линзы и многослойные тонкопленочные синтетические зеркала высокоуглового отражения. Следующие две основные главы (главы 4 и 5) посвящены рассмотрению методов структурного анализа с использованием уникальных возможностей СИ, соответственно: методам рентгеноструктурного анализа (PCA), и сравнительно молодому методу экспериментального определения структуры веществ — исследованию тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (XAFS). Все эти методы в последнюю четверть века испытали очень серьезную модификацию, благодаря появлению источников СИ с уникальной яркостью и свойствами, которое сильно расширило их аналитические возможности.

Приведенный в главах 4 и 5 обзор методов включает описание их главных принципов с разной степенью подробности. Более подробно излагаются те методы и возможности, которые реализуются только благодаря уникальным свойствам СИ. Методы, которые одинаково успешно работают на излучении рентгеновских трубок (монокристальная и порошковая дифрактометрия на монохроматическом излучении), рассмотрены тоже, но в более общих чертах. Много внимания уделено рассмотрению дифракционных методов рентгеноструктурного анализа на полихроматическом излучении (метод Лауэ и энергодисперсионная дифрактометрия), методов с использованием эффекта аномального рассеяния, дифрактометрии на микропучках и с разрешением по времени, а также методов структурного анализа с помощью XAFS, которые могут эффективно работать только на СИ. Изложены не только принципы использования экспериментальных результатов для PCA и алгоритмы для реализации этих принципов, но и инструментальные схемы экспериментов и методики их проведения на пучках СИ.

Все изложение сопровождается отсылками к литературным источникам, где можно познакомиться с рассматриваемой темой подробнее. В основном это статьи обзорного характера или монографии общим числом более 500 подробных ссылок.

Несмотря на то, что книга исходно нацелена на специалистов в структурной химии, она может быть полезна широкому кругу исследователей, работающих в области физического и химического материаловедения, молекулярной биологии, геологии и геохимии, а также студентам и аспирантам, осваивающим экспериментальные методы современного рентгеноструктурного анализа.

Глава 4

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НА СИ

Что ожидает химик от структурного анализа и что дает изобретенный главным образом физиками метод рентгеноструктурного анализа?

Предметами химической науки являются исследования строения химических веществ, а также кинетики и термодинамики химических реакций. В исследовании строения веществ химиков в основном интересует структура молекул, их электронное строение, взаимная упаковка молекул и атомов в веществах, а также тип и параметры химической связи. Достоинством методов рентгеновского анализа веществ в этом плане по сравнению с другими методами химического анализа является то, что практически все эти сведения о строении вещества можно получить с помощью одного инструмента — рентгеновских лучей, изучая результат их взаимодействия с веществами. К настоящему времени хорошо разработаны и находят широкое практическое применение такие методы экспериментальных исследований веществ с помощью рентгеновских лучей, как эмиссионная, абсорбционная и флуоресцентная рентгеновская спектроскопия, дифракционные методы рентгеновского анализа, методы малоуглового рассеяния и т.п.

Наиболее точным методом рентгеноструктурного анализа, с помощью которого расшифровано большинство известных сегодня структур, был и пока остается метод анализа рентгеновских дифрактограмм монокристаллов. Этот метод включает в себя две составляющие: рентгеновскую кристаллографию, то есть описание кристаллических структур по трехмерным наборам дифракционных данных от мононокристалла, и анализ распределения атомов в элементарной ячейке по геометрии и интенсивности рефлексов на этих дифракционных картинах, что обычно и называют рентгеноструктурным анализом (РСА). Как теоретическая, так и инструментальная составляющие данного метода, доведенные до высокой степени совершенства в последние десятилетия 20-го века, вместе с доступностью достаточно дешевой и мощной вычислительной техники сделали монокристальный рентгеноструктурный анализ одним из самых мощных средств определения атомной структуры веществ, включая распределение электронной плотности и динамику колебаний атомов. К сожалению, необходимость достаточно крупных монокристаллических образцов для монокристальной дифрактометрии серьезно ограничивает область веществ, структуру которых можно исследовать с помощью этого метода. Стремление расширить эту область выразилось в разработке методов рентгеноструктурного анализа по дифрактограммам поликристаллических образцов.

Одномерное дифракционное изображение структуры кристаллов на дифрактограмме порошка, в отличие от трехмерного изображения, получаемого с помощью монокристальной дифрактометрии, информационно значительно беднее и не показывает настолько же явно многие детали атомной структуры кристалла. Эти детали оказываются просто спрятанными из-за сложения на порошковой дифрактограмме в одну кучу множества рефлексов, которые должны были бы наблюдаться на трехмерной дифракционной картине от монокристалла, и эту кучу далеко не всегда удается разобрать, чтобы однозначно извлечь из нее структурную информацию. По этой причине рентгеновские дифрактограммы поликристаллов или кристаллических порошков вещества очень долго не удавалось использовать для расшифровки атомной структуры. Но после опубликования Ритвелдом во второй половине 1960-х годов (Rietveld, 1967; 1969) разработанного им математического подхода к анализу дифрактограмм порошков, который сегодня называют методом Ритвелда ¹), не просто вселило надежду на решение задачи восстановления кристаллических структур по порошковым дифрактограммам, но привело к реальным успехам, которые стали очевидными в начале 1990-х годов, когда по порошкам стали уточняться и даже с нуля расшифровываться структуры довольно сложных веществ. Благодаря совершенствованию методов уточнения структуры по дифрактограммам порошковых образцов, как и совершенствованию дифрактометров для их измерения (повышения разрешающей способности и точности измерения интенсивностей), стало возможно определять структуры не только тех веществ, которые можно получить в монокристаллическом состоянии, но и тех, которые доступны только в поликристаллической форме, что существенно расширило область применения рентгеноструктурного анализа вообще. Рентгеноструктурный анализ стал применим для исследования изменений структуры веществ в естественном состоянии, в динамике, при полиморфных превращениях, в экстремальных условиях и т. д.

Второе дыхание рентгеноструктурному анализу принесло появление доступных для исследователей источников синхротронного излучения рентгеновского диапазона. Эти источники дали в руки исследователей такой рентгеновский зонд, о котором можно было только мечтать: огромная яркость пучков, в миллиарды и триллионы раз превосходящая яркость доступных ранее, возможность легко настраиваться на любую длину волны и получать интенсивные пучки микронного и даже субмикронного сечения, естественная высокая коллимированность и поляризованность. Уникальные свойства СИ еще больше расширили область применения рентгеноструктурного анализа, позволив уменьшить размеры образцов для наиболее эффективного метода анализа по рентгенограммам монокристаллов до размера частиц порошка. Коллимированность пучков рентгеновских лучей из источников СИ повысило разрешающую способность, как монокристальной, так и порошковой дифрактометрии. Непрерывный хорошо определенный спектр СИ в сочетании с параллельностью лучей возродил давно заброшенный метод Лауэ, сделав его современным инструментом рентгеноструктурного анализа, а в сочетании с появлением детекторов, обладающих высоким энергетическим разрешением, также сделал реальностью энергодисперсионную дифрактометрию, которая может быть очень эффективным средством исследования структуры веществ в экстремальных условиях и при химических реакциях. Благодаря синхротронному излучению появились новые области применения рентгеноструктурного анализа, часть из которых мы постараемся рассмотреть в данной главе. Для того чтобы понять и оценить, что нового получил рентгеноструктурный анализ от синхротронного излучения, нам придется вспомнить об основных принципах и технике самого рентгеноструктурного анализа.

¹) Подробное рассмотрение метода Ритвелда и его применений приведено в коллективной монографии под редакцией профессора Р. Янга (Young, 1995).

4.1. Суть рентгеноструктурного анализа

Вся информация об атомном строении веществ, которую можно получить с помощью исследования дифракции рентгеновских лучей, извлекается из соответствия между дифракционным изображением вещества и его реальной структурой, о котором рассказывалось в первой главе данного обзора. Если резюмировать уже сказанное в главе 1, то геометрия распределения в обратном пространстве узлов обратной решетки, связанных с соответствующими кристаллографическими плоскостями в реальной элементарной ячейке кристалла, отражается в геометрии расположения дифракционных рефлексов на рентгенограмме, что позволяет определить геометрию элементарной ячейки по измеренной дифракционной картине, пользуясь системой уравнений Лауэ (1.52) или формулой Брэгга-Вульфа (1.53). Анализ интенсивности рефлексов на дифракционной картине дает возможность определить структурные амплитуды (1.81), связанные с положением атомов, т.е. с атомной структурой элементарной ячейки кристалла. Именно эта процедура называется рентгеноструктурным анализом. Принцип определения атомной структуры вещества по рентгеновским дифракционным данным проще всего объяснить на примере монокристального рентгеноструктурного анализа.

Суть структурного анализа по рентгеновским дифракционным данным, измеренным на монокристалле, может быть выражена двумя связанными друг с другом не очень сложными на вид формулами, справедливость которых подтверждена длительной практикой рентгеноструктурного анализа, а их вывод можно найти в любом учебнике по теории дифракции рентгеновских лучей (см., например, Васильев, 1977; Иверонова и Ревкевич, 1978; Асланов и Треушников, 1985). Первая из них дает связь между интегральной интенсивностью брэгговского рефлекса и амплитудой волны рентгеновского излучения рассеянной кристаллом в этот рефлекс. Эта связь в случае дифракции монохроматических рентгеновских лучей с длиной волны λ в монокристалле с объемом $V_{\rm кp}$, если пренебречь эффектами поглощения рентгеновских лучей и тепловыми колебаниями атомов в кристалле, может быть описана математическим выражением

$$I_k(hkl) = I_0 Q(hkl) V_{\rm kp} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 |F(hkl)|^2 \lambda^3 n^2 PL V_{\rm kp}.$$
(4.1)

Здесь буквами h, k, l обозначаются целочисленные индексы брэгговского рефлекса или узла обратной решетки ¹); I_0 — интенсивность первичного пучка рентгеновских лучей; Q(hkl) - удельная мощность отражения кристалла в направлении рефлекса hkl; n — число элементарных ячеек в единице объема кристалла (т.е. $n = 1/V_{\rm sry}$); множитель P учитывает влияние поляризации излучения на интенсивность отражения; а множитель L, называемый множителем Лоренца, учитывает что рассматриваемая интенсивность являет полной интегральной мощностью отражения, суммирующей всю энергию, которую способны рассеять из первичного пучка все плоскости hklмонокристалла в направлении брэгговского отражения. Дробь в круглых скобках является выражением для классического радиуса электрона и содержит соответственно заряд и массу электрона, а также скорость света. Множитель |F(hkl)| обозначает амплитуду электромагнитной волны, дающей интерференционный максимум, генерирующий брэгговский рефлекс hkl, и называется cmpykmyphoù aмплитудоù ²).

¹) Об индексах интерференции, а также прямой и обратной решеток см. §1.7.2.

²) Некоторые подробности о структурной амплитуде |F(hkl)| и структурном факторе F(hkl), и почему величину |F(hkl)|, которая входит множителем, т. е. фактором, в выражение

Главное уравнение, устанавливающее связь плотности распределения $\rho(x, y, z)$ электронов в любой точке (x, y, z) объема $V_{\rm sru}$ элементарной ячейки кристалла с амплитудами волн рассеянного этой электронной плотностью рентгеновского излучения, имеет вид

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_{\text{sq}}} \sum_{h} \sum_{k} \sum_{l} |F(hkl)| e^{2\pi i \Phi(hkl)} e^{-2\pi i (hx+ky+lz)},$$
(4.2)

где присутствует полное выражение для волны электромагнитного излучения, рассеянной данной точкой объема элементарной ячейки в направлении рефлекса hkl, включая ее относительную амплитуду $|\dot{F}(hkl)|$ и фазу $e^{2\pi i \Phi(hkl)}$. С математической точки зрения, это выражение представляет собой разложение электронной плотности $\rho(x,y,z)$ в ряд Фурье, в котором коэффициенты $|F_{hkl}|e^{2\pi i\Phi_{hkl}}$ связаны с дифракционной картиной (см. предыдущую формулу). Как и всегда в преобразовании Фурье, устанавливающем связь между реальным пространством, которым в нашем случае является элементарная ячейка кристалла, и пространством импульсов, которое в теории дифракции рентгеновских лучей называют обратным пространством, одновременно присутствуют координаты x, y, z точек прямого пространства и координаты h, k, l узлов в обратном пространстве (обратным к прямому в данном случае является пространство импульсов или волновых чисел, см. например Васильев, 1977). Электронная плотность здесь описывается трехмерной функцией в «реальном пространстве». Координатными осями этого пространства служат ребра элементарной ячейки. Известно, что рентгеновские лучи в кристалле рассеиваются лишь электронами, причем в брэгговском рассеянии принимают участие только электроны, **связанные с атомами**. Если знать распределение электронной плотности $\rho(x, y, z)$ то по положению ее сгустков можно определить положения атомов в элементарной ячейке. Из уравнения (4.1) следует, что в рентгеновских дифракционных данных присутствует величина |F(hkl)|, необходимая для вычисления по формуле (4.2) так нужной нам электронной плотности.

По виду уравнения (4.2) кажется что из величины электронной плотности можно определить сколько электронов содержится в том или ином сгустке и таким образом узнать даже тип этих атомов. Правда, видно и то, что для вычисления $\rho(x, y, z)$ надо иметь эти величины для всех возможных h, k и l, чтобы ряд Фурье (4.2) был полным. К сожалению, реально полный набор структурных амплитуд экспериментально получить не удается, поэтому количественное абсолютное измерение электронной плотности является очень трудной специальной проблемой, но ее относительное значение с точностью достаточной для определения положения атомов вполне реально измерить даже по неполным наборам структурных амплитуд. Именно это и делается в рентгеноструктурном анализе, который определяет пространственное расположение атомов в элементарной ячейке, используя достаточно точные значения структурных амплитуд, измеряемые в рентгеновских дифракционных экспериментах. Задача же рентгеновских дифракционных экспериментов состоит в том, чтобы поставлять такие данные для рентгеноструктурного анализа. Детальность и точность получаемой из РСА информации зависит от того насколько полно и точно собраны экспериментальные данные о дифракционном изображении — о пространственном положении и интенсивности дифракционных максимумов. Подробности строения вещества, которые можно выявить с помощью рентгеновского дифракционного эксперимента, также зависят от оперативности сбора информации. Это особенно важно, когда изучаются

для интенсивности отражения, называют амплитудой а не фактором, можно узнать, например, из §1.8, где также объясняется суть и других величин, входящих в выражения (4.1) и (4.2).

переходные состояния веществ, например, в процессе химических реакций, фазовых превращений и т.п.

4.1.1. Экспериментальная база для РСА. Задача сбора дифракционных данных для рентгеноструктурного анализа сегодня решается с помощью *рентгеновской дифрактометрии*. Рассмотренные в гл. 1 принципы теории дифракции и формулы (4.1) и (4.2) позволяют понять, каким образом можно получать рентгеновские дифракционные картины от кристаллических веществ и как эти данные преобразуются в атомную структуру породивших их объектов.

За почти столетнюю историю рентгеноструктурного анализа разработано множество методов измерения дифракционных картин и способов их анализа. Чтобы не заблудиться в этом множестве, его можно разбить на два семейства: методы рентгеновской дифрактометрии на монохроматическом излучении и методы дифракционных измерений на полихроматическом излучении. В свою очередь, методы монохроматической дифрактометрии делятся на методы дифрактометрии монокристаллов и поликристаллов (метод порошков). В обоих случаях измеряется угловая дисперсия рассеяния рентгеновских лучей исследуемыми образцами, но вид получающихся дифракционных картин в методах монокристалла и порошка существенно отличается, а также различны подходы к структурному анализу по этим данным.

Дифрактометрия на полихроматическом излучении приобрела актуальность для структурного анализа лишь с появлением синхротронного излучения, хотя ее принципы были известны и в «досинхротронную эпоху». Применяемые сегодня методы дифрактометрии на полихроматических рентгеновских лучах можно разделить на две сильно различающиеся между собой группы: (1) монокристальная дифарктометрия на полихроматическом излучении с дисперсией рассеянного образцом излучения по углам (метод Лауэ) и (2) энергодисперсионная дифрактометрия, измеряющая распределение интенсивности рассеяния рентгеновских фотонов по энергии при постоянном угле регистрации ¹), которая работает с поликристаллами.

Все методы рентгеновской дифрактометрии, как на монохроматическом, так и полихроматическом излучении, как монокристальные, так и порошковые объединяет одинаковость структуры измерительной установки (рентгеновского дифрактометра). Любой рентгеновский дифрактометр всегда имеет первичный пучок рентгеновских лучей из какого-либо источника, исследуемый образец, закрепленный на специальном держателе, какой-либо рентгеновский детектор, измеряющий интенсивность рассеянного образцом излучения, и специальное устройство, называемое рентгеновским гониометром, обеспечивающее точные угловые установки образца и детектора по отношению к направлению первичного пучка рентгеновских лучей. Основное различие между дифрактометрами, используемыми в разных экспериментальных методах, состоит в конструкции гониометра, а приборы для энергодисперсионной дифрактометрии еще отличаются типом детектора, который в этом методе должен иметь очень высокую разрешающую способность по энергии.

Далее будут кратко рассмотрены основные принципы этих методов, чтобы оценить их потенциал для работы на синхротронном излучении. При рассмотрении нам придется часто прибегать к помощи модели Эвальда, понятие о которой было введено в § 1.7.3.

4.1.2. Особенности дифракционных измерений при работе на СИ. При дифракционных измерениях на СИ обычно стараются использовать схемы с вер-

¹) Энергодисперсионная дифрактометрия применяется в основном для рентгеноструктурного анализа порошковых и поликристаллических образцов.

тикально расположенной дифракционной плоскостью¹). Поэтому, если измерения проводятся точечным детектором, а пучок падающих на образец рентгеновских лучей отбирается из центральной части пучка СИ, линейно поляризованной в горизонтальной плоскости, то при угле между направлением поляризации первичного пучка и дифракционной плоскостью $\phi = 90^\circ$ поляризационный фактор всегда равен единице и может не учитываться при определении интегральной интенсивности отражений. Однако при измерениях двумерными детекторами (ССD или IP), которые очень часто используются в экспериментах на СИ, для большинства отражений эта схема не работает, даже если плоскость приемного окна детектора перпендикулярна первичному пучку. В этих случаях для большинства регистрируемых рефлексов плоскость дифракции расположена под углом ϕ , отличающимся от 90° и разным для разных рефлексов. При таких измерениях необходимо вычислять и учитывать поляризационный множитель для каждого отражения. Какими выражениями следует пользоваться при этих вычислениях? Подробные пояснения и рекомендации на этот счет можно найти, например, в гл.4 книги Coppens et al. (1992), которые приведем ниже.

4.1.2.1. Поляризационный множитель. В общем случае, т.е. в произвольной точке сечения пучка на некотором расстоянии от экваториальной плоскости орбиты синхротронного кольца, синхротронное излучение обладает эллиптической поляризацией, и интенсивность отобранного пучка, используемого в дифракционных измерениях в качестве первичного, может быть выражена через интенсивность компоненты с вертикально расположенным вектором поляризации I_v и интенсивность горизонтально поляризованной составляющей I_h . Поляризацию фотонных пучков принято характеризовать величиной P', называемой степенью поляризованности

$$P' = \frac{I_h - I_v}{I_h + I_v} \tag{4.3}$$

или долей преимущественной поляризации f, которая для горизонтальной поляризации равна

$$f_h = \frac{I_h}{I_h + I_v},\tag{4.4}$$

и связана со степенью поляризованности соотношением

$$f_h = \frac{(1+P')}{2}.$$
 (4.5)

Рассмотрим интенсивность рассеяния эллиптически поляризованного первичного пучка в некоторой дифракционной плоскости наклоненной на угол ϕ к горизонтальной плоскости. При определении влияния поляризации на интенсивность рассеяния будем отдельно анализировать интенсивность компоненты первичного пучка с вектором поляризации параллельным $\partial u \phi p a \kappa u u o n n o c \kappa o c m u$ и компоненты поляризованной проскости I_{\perp} . При известных интенсивностях I_v и I_h интенсивность первичного пучка для произвольно расположенной дифракционной плоскости раском рассилации на интенсивностях I_v и I_h интенсивность первичного пучка для произвольно расположенной дифракционной плоскости раскладывается на компоненты

$$I_{||} = I_h \cos^2 \phi + I_v \sin^2 \phi \tag{4.6}$$

$$I_{\perp} = I_h \sin^2 \phi + I_v \cos^2 \phi. \tag{4.7}$$

¹) Как было определено в гл. 1, дифракционной плоскостью называют плоскость, проходящую через первичный и дифрагированный лучи. Вертикальное расположение дифракционной плоскости означает, что угол между этой плоскостью и горизонталью $\phi = 90^{\circ}$.

При рассеянии ослабление из-за поляризации испытывает только компонента поляризованная параллельно дифракционной плоскости (см. гл. 1 данной книги). Поэтому интенсивность излучения рассеянного в дифракционной плоскости можно выразить формулой

$$I_{\text{diffr}} = k(I_{\perp} + I_{||} \cos^2 2\theta) = k[I_h(\sin^2 \phi + \cos^2 \phi \, \cos^2 2\theta) + I_v(\cos^2 \phi + \sin^2 \phi \, \cos^2 2\theta)],$$
(4.8)

где множитель k включает в себя структурную амплитуду и оптические факторы процесса рассеяния (подробнее см. Coppens et al., 1992, гл. 1, 8 и 10).

Так как поляризационный множитель является коэффициентом пропорциональности между интенсивностью первичного и рассеянного пучков, учитывающим угловую зависимость интенсивности рассеяния, то для первичного пучка с долей горизонтальной поляризации f_h в общем случае выражение поляризационного множителя можно записать как

$$P = f_h(\sin^2\phi + \cos^2\phi\cos^2 2\theta) + (1 - f_h)(\cos^2\phi + \sin^2\phi\cos^2 2\theta),$$
(4.9)

или в сжатом виде

$$P = P_0(1 - P'\alpha), (4.10)$$

где множитель $P_0 = (1 + \cos^2 2\theta)/2$ является обычным поляризационным множителем (1.77), всегда появляющимся при томсоновском рассеянии неполяризованного рентгеновского излучения свободным электроном; $\alpha = \cos 2\phi \sin^2 2\theta/(1 - \cos^2 2\theta)$, а коэффициент P' равен степени поляризованности излучения (4.3).

Выражение (4.9) поляризационного множителя справедливо, как для отражения от мозаичных кристалл-монохроматоров, так и от исследуемых образцов, а также и для отражения от зеркал. Но при отражении рентгеновскими зеркалами угол θ обычно настолько мал, что эффектом поляризации можно пренебречь. Для совершенных кристаллов в выражении (4.8) величину $\cos^2 2\theta$, которая используется при рассмотрении рассеяния в рамках кинематической теории дифракции, надо заменить на величину $|\cos 2\theta|$, которая имеет место при описании рассеяния рентгеновских лучей в рамках динамической теории.

Для измерений в вертикально расположенной плоскости дифракции ($\phi = 90^{\circ}$) выражение (4.9) поляризационного множителя P упрощается до

$$P = f_h + (1 - f_h) \cos^2 2\theta , \qquad (4.11)$$

а угловая зависимость P от θ следует обычному ходу графика, показанному на рис. 1.29, но с гораздо более высоким положением минимума, так как синхротронное излучение сильно поляризовано и величина вертикально поляризованной составляющей мала. Например, на графике, показанном на рис. 4.5 в книге (Соррепs, 1992), минимум поляризационного множителя достигает лишь величины 0,9.

Как понятно из формулы Брэгга-Вульфа (1.53), при уменьшении длины волны излучения брэгговские углы уменьшаются, и часто для коротковолнового излучения рефлексы наблюдаются только при малых углах. Для подобных случаев выражение поляризационного множителя можно упростить, переписав (4.11) в форме

$$P = 1 - 4(1 - f_h)\sin^2\theta + 4(1 - f_h)\sin^4\theta.$$
(4.12)

Для случаев измерения на коротковолновом излучении, когда рефлексы появляются только под малыми углами θ , выражение для P можно аппроксимировать формулой (Coppens, 1992)

$$P = 1 - 4(1 - f_h)\sin^2\theta = \exp\left[-4(1 - f_h)\sin^2\theta\right].$$
(4.13)

При измерениях плоскими детекторами для учета поляризации должно применяться неупрощенное выражение (4.9) или (4.10).

При обработке наборов дифракционных данных неверное определение поляризационного множителя, например из-за неправильной оценки доли преимущественной поляризации f_h , проявляется в искажении температурного параметра ΔB , получаемого в процессе рентгеноструктурного анализа (Coppens, 1992). Ошибка в величине доли преимущественной поляризации δf_h приводит к ошибке в тепловом параметре равной $\Delta B = -4\delta f_h \lambda^2$.

4.1.2.2. Ошибки измерения интенсивности из-за неполной регистрации и мертвого времени детектора. Высокая интенсивность синхротронного излучения требует особого внимания к точности измерения детекторами. Счетчики квантов характеризуются определенным мертвым временем, когда они нечувствительны к излучению, так как происходит регистрация пойманного фотона и последующее восстановление регистрирующей системы. Налетающие в этот промежуток времени фотоны счетчиком игнорируются, поэтому при высокой интенсивности потока фотонов возникают систематические ошибки счета. Потери счета из-за мертвого времени счетчика при измерениях высоких интенсивностей обычно компенсируют введением поправки на мертвое время (см. §3.2.6). Такая поправка не нужна для интегрирующих детекторов, накапливающих сигнал регистрации, например, в таких как рентгеновская пленка, пластины с оптической памятью или телевизионные детекторы, в которых энергия фотонов прямо конвертируется фосфором детектора в световое изображение, а эффективность конверсии зависит от потенциала ионизации поглощающего материала фосфора. При измерениях на непрерывном потоке фотонов детектором, имеющим мертвое время τ , правильное значение интенсивности легко получить с помощью введения поправки по формуле (3.8).

Учет потерь из-за мертвого времени при измерениях на синхротронном излучении может существенно отличаться от измерений на постоянных источниках рентгеновского излучения. Пульсирующая временная структура пучков синхротронного излучения делает поток фотонов разрывным, когда за очень короткой вспышкой излучения, следует значительный промежуток времени, в котором излучение отсутствует (см. рис. 3.24), что нарушает корректность введения поправки на мертвое время с помощью формулы (3.8), и в таких случаях надо пользоваться другими формулами, многие из которых приведены в § 3.2.6.

В последнее время в рентгеноструктурных экспериментах, особенно на синхротронном излучении, очень широко применяются плоские пластины с оптической памятью (IP детекторы) и двухкоординатные CCD детекторы, которые на порядки сокращают время сбора дифракционных данных по сравнению с точечными детекторами. Однако неосторожное использование этих прекрасных приборов на легко перестраиваемом синхротронном излучении может привести к неприятным ошибкам, если не анализировать конкретные экспериментальные ситуации и не предпринимать меры для устранения этих ошибок.

Конверсия рентгеновских фотонов в регистрируемое изображение в этих детекторах происходит в сравнительно тонком слое фосфора, а квантовая эффективность регистрации зависит от полноты поглощения фотонов в этом слое. В работе Gruner et al., (1993) было показано, что эффективность регистрации телевизионных и CCD детекторов зависит от длины поглощения рентгеновских лучей, а следовательно, от энергии фотонов и угла падения рентгеновских лучей на поверхность приемного окна детектора. Оказывается, что при измерениях на коротковолновом излучении часть высокоэнергетических фотонов может проходить сквозь слой конвертирующего фосфора без поглощения, что снижает эффективность детектирования. Этот отрицательный эффект быстро возрастает с уменьшением длины волны рентгеновских лучей ниже 1 Å.

При тонком слое фосфора и жестких рентгеновских лучах неполное поглощение фотонов сильнее проявляется при перпендикулярном падении рентгеновских лучей на детектор, т.е. ближе к центру детектора, и поглощение может быть практически полным ближе к краям приемного окна детектора. В исследовании Zaleski et al., (1998) случая измерений IP детектором с пластиной Fuji BASIII и работе Wu et al. (2002) с ПЗС детектором SMART-6000 ССД установлено, что ошибки измерений интенсивности, связанные с неполным поглощением рентгеновских фотонов в слое фосфора стандартных детекторов и пластин с оптической памятью, мало заметны при длине волны 1 Å и более, но сильно проявляются при длинах волн меньше 0,7 Å (или энергиях выше 17 кэВ). Эти ошибки приводят к росту погрешности в определении параметров тепловых колебаний при рентгеноструктурном анализе, что очень неприятно, особенно при прецизионных исследованиях распределения электронной плотности. Попытка коррекции возникающих искажений счета увеличением толщины фосфора ССД детектора приводит к обратному результату, но тоже отрицательному (Tate et al., 2000), так как световые вспышки начинают поглощаться в слое фосфора, и поэтому возникают ошибки счета другого типа, сильно проявляющиеся по краям детектора, откуда свет сцинтилляций просто перестает доходить до ПЗС матрицы, и ухудшается пространственное разрешение. В связи с этим оказывается лучше работать в режиме «тонкого фосфора», а искажения интенсивности по полю детектора корректировать математически (Wu, et al., 2002).

В результате подробного исследования эффекта неполного детектирования (Zaleski et al., 1998) был предложен метод коррекции ошибок измерения интенсивности из-за неполного поглощении фотонов в слое фосфора IP пластин Fuji BASIII и пластин HR-IIIN Fuji путем пересчета всех зарегистрированных интенсивностей I_{obs} к величине I_{\perp} , которую они имели бы при перпендикулярном падении регистрируемых лучей на детектор:

$$I_{\perp} = I_{obs} \frac{1 - T_{\perp}}{1 - \exp\left(\ln(T_{\perp}) / \cos\left(\alpha\right)\right)},\tag{4.14}$$

где α угол между нормалью к плоскости детектора и направлением регистрируемого луча. Величина T_{\perp} является коэффициентом пропускания слоя фосфора при перпендикулярном падении (т.е. при $\alpha = 0^{\circ}$), который в общем случае угла падения определяется как $T = I/I_0 = \exp(-\mu d/\cos \alpha)$ и может быть легко вычислен. Эта же поправка существенно улучшает наборы данных получаемые с помощью ССD детектора (Wu et al., 2002).

4.2. Дифрактометрия монокристаллов на монохроматическом излучении

Основными областями монокристального рентгеноструктурного анализа, в которых монокристальная дифрактометрия на излучении рентгеновских трубок не способна составить конкуренцию синхротронному излучению, сегодня являются:

- рентгеноструктурный анализ белков и макромолекулярных кристаллов;
- дифрактометрия монокристаллов микронного размера;
- монокристальный рентгеноструктурный анализ с экспериментальным определением фаз брэгговских отражений по аномальному рассеянию;
- исследование фотовозбужденных состояний с наносекундным разрешением по времени.

С этими применениями мы познакомися далее в настоящей главе.

Наиболее часто в рентгеноструктурном анализе используются трехмерные наборы экспериментальных данных, полученные методами дифрактометрии монокристаллов на монохроматическом рентгеновском излучении. Подробно методы монокристальной рентгеновской дифрактометрии в русскоязычной литературе рассматриваются, например, в книгах Асланов, (1983); Асланов и др., (1989); Хейкер, (1973).

Для краткого знакомства с этими методами будем рассматривать случаи монокристаллического образца «купающегося» в пучке рентгеновских лучей, т.е. когда пучок параллельных монохроматических лучей, распространяющихся по направлению \vec{s}_0 фиксированному¹) в пространстве, падает на монокристалл с размерами меньше сечения пучка. На таких образцах выполнены почти все измерения для рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Этот способ измерений позволяет строго поддерживать постоянство рассеивающего объема для всех рефлексов, а также корректно учитывать поглощение в кристалле. Исследуемый кристалл должен быть закреплен на гониометре, который может обеспечивать изменение и измерение его угловой ориентации в пространстве. Из математики известно (см., например, Корн, 1970, с. 393-395), что любые ориентировки и повороты в трехмерном пространстве можно воспроизвести с помощью вращения вокруг трех неколлинеарных осей пересекающихся в одной точке. Если эти оси взаимно перпендикулярны, то углы поворота вокруг них называют углами Эйлера. С помощью матрицы перехода между косоугольной и прямоугольной системами координат любые вращения, определенные углами в косоугольной системе, можно также однозначно выразить через углы Эйлера.

На рис. 4.1 приведено несколько схем, поясняющих процедуру получения и регистрации дифракционной картины от монокристалла. Первая из схем рис. 4.1 *а* выдумана лишь для иллюстрации и никогда не реализуемая на практике, но она показывает в реальном пространстве возникновение лучей брэгговского отражения от удачно ориентированного монокристалла *О*. Три круга (ω , χ , φ) на этом рисунке обозначают углы поворота образца на гониометре, позволяющие определять эйлеровы координаты положения образца. Именно благодаря регулировке этих углов мы в данном случае смогли сориентировать кристалл столь удачным образом, что произошли брэгговские отражения сразу от нескольких из его кристаллографических плоскостей. Если вокруг монокристалла на этом рисунке разместить сферическую рентгеновскую пленку с центром сферы в центре образца, то на ней можно зарегистрировать следы от дифрагированных пучков (брэгговские рефлексы) и затем измерить их угловые положения относительно направления первичного пучка (брэгговские углы).

В действительности так никогда не поступают, поскольку подобную схему съемки дифракционной картины на сферическую пленку крайне сложно организовать технически. Кроме того, при измерении картин брэгговской дифракции монохроматических рентгеновских лучей от монокристаллов надеяться на случайную удачную ориентировку образца нельзя. Дело в том, что число узловых плоскостей в элементарной ячейке кристалла ограничено и сравнительно невелико (в лучшем случае

¹⁾ Есть варианты измерений, когда ориентация первичного пучка рентгеновских лучей в пространстве меняется. Например, в некоторых моделях лабораторных дифрактометров при измерениях перемещается и рентгеновская трубка. Наиболее известным примером могут служить вертикальные порошковые дифрактометры с геометрией θ/θ . Некоторые примеры использования геометрии съемки с меняющимся направлением первичного пучка в монокристальной дифрактометрии описаны в книгах Асланов и др., (1989); Aslanov et al., (1998). Очевидно, что такие схемы неприменимы для работы с синхротронным излучением, поэтому здесь мы их рассматривать не будем.



Рис. 4.1. Геометрические принципы монокристальной дифрактометрии. (а) — гипотетическая схема съемки на сферическую пленку (в прямом пространстве). (б) — получение отражения от монокристалла при поворотах (наклонная съемка в обратном пространстве). (в) — схема работы трехкружного гониометра с экваториальной геометрией, представленная в обратном пространстве. (г) — общий принцип экваториального четырехкружного дифрактометра, представленный в реальном пространстве

для сложных кристаллов оно может составлять несколько сотен). Для появления дифракционного рефлекса, который будет зафиксирован нашей пленкой, необходимо, чтобы хоть одна из этих плоскостей оказалась ориентирована к рентгеновскому лучу под брэгговским углом, величина которого определяется формулой (1.53). Из практики известно, что угловая ширина брэгговского рефлекса от монокристалла обычно не превышает 0.5° (~ 1 мрад), что для нескольких сотен отражений составляет суммарную долю полного телесного угла менее 10^{-4} %. В терминах обратной решетки и сферы ограничения, о которых говорилось в гл. 1, это означает, что суммарный объем дискретно распределенных узлов обратной решетки очень мал по сравнению с объемом сферы ограничения, а следовательно, вероятность попадания в положение брэгговского отражения хотя бы одной кристаллографической плоскости случайным образом ориентированного образца крайне мала. Поэтому рентгеновские дифрактометрические измерения монокристаллов проводят опираясь на математически строгие законы рентгеновской кристаллографии, а не рассчитывая на удачу.

Наибольшее распространение в рентгеноструктурном анализе получили методы автоматической рентгеновской дифрактометрии, в которых используется сложное вращение и ориентация монокристалла под управлением компьютера и измерение брэгговских рефлексов с помощью фотонных детекторов. В этих методах систематическим сканированием небольшой области обратного пространства отыскиваются несколько узлов обратной решетки кристалла не лежащих в одной плоскости и по ним определяется элементарная ячейка обратной решетки, а следовательно, и связанной с ней ячейки кристалла (см., например, Асланов, 1983). По параметрам этой ячейки с довольно хорошей точностью можно рассчитать положение всех узлов обратной решетки, попадающих в сферу ограничения, а затем, поворачивая кристалл, а вместе с ним обратную решетку, выводить эти расчетные точки на сферу отражения, подводить к соответствующему направлению вектора рассеяния $ec{s}$ детектор и точно определять фактическое положение узла и связанную с ним интегральнию интенсивность брэгговского отражения. Следует обратить внимание на тот факт, что в рентгеновской дифрактометрии, измеряются исключительно угловые координаты лучей и нет линейных измерений. Однако переход от угловых координат к линейным размерам в прямом и обратном пространствах легко осуществляется с помощью интерференционного уравнения (1.40) при последующей обработке дифрактометрических данных. Есть несколько схем, традиционно, используемых в конструкции монокристальных рентгеновских дифрактометров, которые мы кратко рассмотрим далее.

4.2.1. Рентгеновские дифрактометры. В первой главе с помощью графической модели Эвальда (или интерференционного уравнения) было показано, что для возникновения рефлекса дифракционного изображения монокристалла, требуется чтобы хотя бы один узел обратной решетки (кроме нулевого) попал на сферу отражения. Мы уже изображали это условие графически в обратном пространстве с помощью сечения модели Эвальда (рис. 1.20) для плоского случая.

4.2.1.1. Наклонные дифрактометры. На рис. 4.1, б приведена схема, показывающая как можно добиться брэгговского отражения от монокристалла в достаточно общем трехмерном случае. Данный метод измерения называется методом наклонного дифрактометра¹) и применяется на практике. При измерениях в этой геометрии направление пучка первичных лучей \vec{s}_0 наклонено под фиксированным углом μ к горизонтальной плоскости, в которой расположен кристалл. Кристалл, а значит и связанная с ним обратная решетка, на гониометре имеет вращательную степень свободы относительно вертикальной оси ω . Поворотом кристалла можно вывести любой узел обратной решетки (в данном примере точку F_1), расположенный в пределах сферы ограничения, на поверхность сферы Эвальда и получить соответствующее ему брэгговское отражение в направлении вектора рассеяния з. Для регистрации возникшего отражения надо точечный детектор переместить из нулевого положения D поворотами на углы γ и ν и направить его навстречу вектору рассеяния. Таким образом можно последовательно измерить интенсивность и угловые координаты всех узлов обратной решетки в пределах сферы ограничения, которые доступны для данной геометрии. Из приведенной схемы видно, что в данной геометрии съемки недоступными оказываются узлы, лежащие в пределах сферы ограничения, но расположенные вне слоя обратного пространства между верхним и нижним полюсами сферы отражения. Эти узлы тоже можно будет измерить с помощью наклонного дифрактометра, если дать образцу еще одну горизонтальную ось вращения перпендикулярную к оси ω . Тогда после поворота обратной решетки на $\pi/2$ вокруг этой оси можно будет провести измерение пропущенных вначале узлов.

Наклонные дифрактометры с точечными детекторами не очень удобны, поскольку в них приходится перемещать детектор вокруг двух осей, что требует довольно мощ-

¹) Подробное описание устройства наклонного дифрактометра и особенности работы с ним можно найти в книге Хейкер, (1978).

ной прецизионной механики и много времени тратится на перемещение детектора. Однако их эффективность и быстродействие резко увеличивается при использовании двухкоординатных детекторов, которые могут одновременно измерять интенсивность и координаты рефлексов в довольно широком диапазоне телесных углов без перемещения детектора. Более того, при работе с двухкоординатным детектором схема наклонного дифрактометра обладает тем достоинством, что позволяет направлять пучок рентгеновских лучей под углом превышающем приемную апертуру детектора, когда первичные лучи не будут попадать на детектор и создавать в нем вредный фон. Геометрия наклонного дифрактометра также привлекательна для работы с пучками синхротронного излучения, направление которых при монохроматизации и фокусировке рентгеновскими зеркалами отклоняется от горизонтального, и где требуются дополнительные оптические устройства, чтобы перевести пучок в горизонтальную плоскость. В таких случаях наклонный дифрактометр с двумерным координатным детектором позволяет избежать использования дополнительных рентгенооптических элементов, которые отнюдь не повышают светосилу прибора.

4.2.1.2. Экваториальные дифрактометры. Чаще всего в монокристальной дифрактометрии используются *дифрактометры с экваториальной геометрией* (см. схемы на рис. 4.1, в и г), в которых дифракционная плоскость фиксирована в пространстве, исследуемому кристаллу предоставлено большинство степеней свободы, а детектор может поворачиваться только вокруг одной оси, направленной перпендикулярно дифракционной плоскости, где расположены падающий и дифрагированный лучи. Существует несколько вариантов геометрии экваториальных монокристальных дифрактометров, которые объединяет то, что геометрия измерения во всех этих приборах в конечном счете сводится к простейшему случаю, изображенному на графической модели рис. 1.20, когда исследуемый образец, первичный и дифрагированный плоскости. При интерпретации в обратном пространстве это означает измерение всех брэгговских отражений в одной и той же плоскости экваториального сечения сферы Эвальда.

Трехкружные дифрактометры. Простейшим вариантом монокристального дифрактометра с экваториальной геометрией является так называемый трехкружный дифрактометр, принцип действия которого изображен в обратном пространстве на модели рис. 4.1, в. На этой схеме обратная решетка (образец) может поворачиваться вокруг двух взаимно перпендикулярных осей ω и φ , одна из которых (ось ω) перпендикулярна дифракционной плоскости. Детектор может перемещаться по окружности вокруг оси heta перпендикулярной дифракционной плоскости и проходящей через центр исследуемого образца. В реальном пространстве оси ω и θ колинеарны, так как точка распространения А дифрагированной волны совпадает с центром кристалла. Двух осей поворота для кристалла достаточно, чтобы вывести любой узел обратной решетки (на схеме в качестве примера выбрана произвольная точка M) из пределов сферы ограничения в экваториальную плоскость, а затем на сферу Эвальда (например в точку *P*). Чтобы измерить интенсивность отражения, соответствующего этому узлу, надо повернуть детектор из нулевого положения на угол 20, чтобы дифрагированный луч \vec{s} попал в приемное окно детектора. Экспериментально измеренные углы ω, φ и θ при известном радиусе сферы отражения (т.е. при известной длине волны излучения λ) однозначно определяют координаты узла обратной решетки.

Четырехкружные дифрактометры с эйлеровым кольцом. Трехкружные дифрактометры с экваториальной геометрией применялись лишь в начале истории развития монокристальной дифрактометрии. Опыт показал, что для решения ряда задач, например, связанных с анизотропией свойств кристалла или минимизацией поглощения в нем и т.п., желательно иметь «избыточные» вращательные степени свободы для кристалла. Поэтому в последствии трехкружные дифрактометры усовершенствовали, добавив возможность наклона оси φ на углы χ относительно плоскости экватора. Таким образом трехкружные дифрактометры стали четырехкружными. Дополнительная вращательная степень свободы делает экваториальный монокристальный дифрактометр более гибким инструментом, позволяя выбирать оптимальные пути вывода узлов обратной решетки в отражающее положение, обходить и сужать теневые области, создаваемые механическими частями гониометра. Очень важным результатом введения дополнительной оси поворота образца стало появление возможности измерений с вращением обратной решетки вокруг дифракционного вектора $\vec{S} = \vec{H}$ без нарушения условия дифракции для измеряемого узла. В реальном пространстве такое вращение, называемое ψ -сканированием, можно представить, как поворот отражающей кристаллографической плоскости вокруг вектора нормали с помощью одновременного изменения углов ω , φ , χ , при котором направление нормали остается неизменным и условие Брэгга–Вульфа (1.30) для наблюдаемой кристаллографической плоскости образца продолжает выполняться. Возможность ψ -сканирования часто оказывается очень полезной для решения проблем, связанных с анизотропией или неизометричностью образца, позволяет устранять нежелательные при дифрактометрии эффекты многократного отражения, а также просто необходима при исследовании эффекта анизотропии аномального рассеяния рентгеновских лучей на линейно поляризованном синхротронном излучении.

Технически идея классического экваториального четырехкружного дифрактометра реализуется с помощью гониометра, имеющего эйлерово кольцо χ , в центре которого располагается исследуемый образец (схема рис. 4.1, г). Образец (монокристалл размером не более 0,3 мм) жестко связан с осью φ , которая может вращаться бесконечно или по крайней мере на 360°. Блок, обеспечивающий φ -вращение, монтируется на кольце χ и с помощью специального механизма может перемещаться в пределах по меньшей мере $\pm 180^{\circ}$ по кругу χ , обеспечивая нужный наклон оси φ относительно горизонтальной (экваториальной) плоскости. Центр образца располагается в центре круга χ . Круг χ имеет геометрическую ось параллельную экваториальной плоскости, но физической оси не имеет. Внешний цилиндр кольца χ закреплен на валу оси ω и поворачивается вместе с ним относительно вертикальной оси. Из-за размеров χ -кольца поворот ω в классическом дифрактометре ограничен, в лучшем случае, диапазоном 160°. Все три оси ω , φ , χ геометрически пересекаются в одной точке, совпадающей с центром образца (обычно точность изготовления рентгеновских гониометров такова, что отклонение осей от геометрической точки пересечения не больше 0,01 мм, т.е. «сфера пересечения» осей имеет диаметр меньше 20 мкм). Установленное на оси ω кольцо χ вместе с осью φ полностью воспроизводят Эйлерову систему угловых координат. Детекор рентгеновских лучей устанавливается на кронштейне, имеющем ось вращения θ , геометрически совпадающую с осью ω . Центр приемного окна детектора должен лежать в горизонтальной плоскости, в которой расположен центр пересечения всех осей гониометра, и детектор всегда смотрит в эту точку, откуда исходят дифрагированные лучи. В принципе, повороты вокруг всех осей независимы друг от друга и каждая ось имеет свой механизм поворота и свой датчик углов. Измерение углов в рентгеновской дифрактометрии требует точности не хуже 0,01°, но обычно стараются использовать более точные датчики углов (часто точность измерения и установки углов в рентгеновских дифрактометрах на порядок выше). Все сказанное относится к дифрактометрам с рентгеновскими трубками, но те же самые рентгеновские гониометры часто используют для дифрактометрии на синхротронном излучении.

Четырехкружные каппа-дифрактометры. Кольцо «Хи» в четырехкружном дифрактометре часто оказывается механической помехой для исследования кристаллов в специальных условиях, например, при высоких или низких температурах, воздействиях лазерного излучения и т. п. Для обеспечения открытого доступа к образцу были разработаны трех/четырех кружные гониометры без кольца χ , но воспроизводящие все угловые ориентировки, которые возможны на дифрактометрах с эйлеровым кольцом. Наиболее удачной конструкцией такого типа оказался каппа-гониометр, запатентованный голландской фирмой Нониус, серийное производство которого эта фирма начала в 1970-х годах. Доступ к образцу на таком гониометре открыт сверху, поэтому образец легко поместить в криостат или нагреватель довольно больших размеров без существенного ограничения области возможных ориентировок. Каппа-гониометры с успехом применяются для дифрактометрии монокристаллов, как в лабораторных условиях с рентгеновскими трубками, так и на синхротронном излучении, и сегодня производятся рядом компаний, среди которых следует отметить Bruker AXS ¹), Oxford Diffraction ²) и ADC ³).

Принцип устройства каппа-гониометра изображен на рис.4.2 и основан на упомянутом выше математическом факте, что любые вращения в трехмерном пространстве могут быть полностью воспроизведены с помощью поворотов вокруг любых трех неколлинеарных осей, пересекающихся в одной точке.



Рис. 4.2. Схема каппа-гониометра и ее соответствие с эйлеровой геометрией

В каппа-гониометре такими осями являются оси омега, фи и каппа. Угловые ориентировки, которые в гониометре с эйлеровым кольцом выполняются поворотом оси φ перемещением фи-блока по кольцу, здесь могут быть смоделированы одновременным поворотом блока каппа вокруг оси \varkappa и вокруг оси ω . Все ориентировки кристалла, определенные в координатах углов на каппа-гониометре, с помощью матрицы перехода могут быть однозначно выражены в эйлеровой системе координат, которая главным образом применяется для описания углов в кристаллографии.

Изюминкой изобретения, запатентованного фирмой Нониус, является то, что наибольшую эффективность данная геометрия приобретает, если ось каппа составляет угол 50° с вертикальной осью. При угле $\alpha = 50^{\circ}$ каппа гониометр может воспроизво-

¹) Bruker AXS — «Bruker Advanced X-ray Solutions». Отделение в Голландии Bruker AXS B.V. Oostsingel 209, 2612 HL Delft http://www.bruker-axs.nl/ .

²) Oxford Diffraction Ltd, 68 Milton Park, Abingdon, Oxfordshire. OX14 4RX. UK. http://www.oxford-diffraction.com/km6-4.htm .

³) ADC — Advanced Design Consulting USA, Inc. 126 Ridge Road P.O. Box 187 Lansing, NY 14882. www.adc9001.com .

дить углы, соответствующие поворотам по кольцу χ в пределах $\pm 100^{\circ}$, т.е. перекрывает полную сферу. Это условие сохраняется во всех каппа-гониометрах, производимых сегодня. Обычно каппа-гониометры для рентгеноструктурного анализа, как и гониометры с эйлеровым кольцом, имеют кронштейн для установки детектора и ось θ для его поворота, и поэтому являются четырехкружными гониометрами. Они также обеспечивают возможность пси-сканирования и способны выполнять все измерения, которые можно проводить на классическом четырехкружном дифрактометре.

Специальные многоосные дифрактометры. В некоторых случаях дифрактометрии монокристаллов, например, при различных воздействиях на кристалл, приходится прибегать к еще более сложным способам ориентировки образца, чем те которые обеспечивает четырехкружный дифрактометр, и даже к переходу от экваториальной геометрии к наклонной, и тогда оказывается полезно дополнительное увеличение числа вращательных степеней свободы кристалла или детектора. Поэтому бывают специальные монокристальные дифрактометры с числом осей вращения больше четырех. В последнее время находят распространение шестикружные гониометры, которые позволяют выполнять съемку не только в экваториальной геометрии, но и в геометрии наклонного дифрактометра, а также поворачивать дифракционную плоскость вокруг оси первичного пучка, ориентируя ее различным образом к направлению поляризации падающего излучения, что оказывается очень полезным для экспериментального определения фаз структурных факторов с использованием эффекта аномального рассеяния ¹). Примером такого гониометра может быть каппагониометр КМ-6 с шестью осями, выпускаемый компанией «Оксфорд Инструментс» для дифрактометрии монокристаллов на пучках СИ²).

Четырехкружные дифрактометры с двумерным детектором. При дифракционный измерениях на синхротронном излучении возникают две серьезные проблемы: (1) высокая стоимость времени работы на пучке, которая требует минимизации длительности эксперимента; (2) высокая яркость излучения ускоряет дифракционные измерения, но часто приводит к быстрому радиационному разрушению исследуемого кристалла, особенно в случае органических веществ и биологических объектов, что также требует ускорить эксперимент, чтобы успеть собрать нужные для структурного анализа данные, пока кристалл еще «жив». Преодолению этих проблем, с одной стороны, помогает сама высокая яркость СИ, которая хоть и разрушает образец, но позволяет проводить измерения быстрее, а с другой стороны, многократное ускорение сбора дифракционных данных возможно при измерениях координатными детекторами, которые способны проводить регистрацию рефлексов одновременно в широком угловом интервале рассеяния рентгеновских лучей. По этой причине в рентгеноструктурном анализе на синхротронном излучении очень часто измерения проводятся двухкоординатными рентгеновскими детекторами (см. разд. 3.2.2 и 3.2.3), которые не только определяют интенсивности регистрируемых рефлексов, но и их угловые координаты, а главное, ускоряют сбор данных в сотни и тысячи раз. Применение этих детекторов особенно актуально при исследовании струкутуры макромолекул и белков, набор дифракционных данных от которых может содержать сотни тысяч рефлексов, а радиационная стойкость кристаллов низка. Однако их применение не ограничивается только этими объектами, они, особенно пластины с оптической памятью, обладающие высоким пространственным разрешением и оптической чув-

¹) В очередной раз надо напомнить, что дифракционнй плоскостью мы называем геометрическую плоскость, в которой лежат направления первичного и дифрагированного лучей.

²) Подробную документацию на синхротронный дифрактометр КМ-6 можно получить по адресу http://www.oxford-diffraction.com/product_documents.asp.

ствительностью, очень часто применяются и для исследования кристаллов с малыми элементарными ячейками.

Для сбора дифракционных данных с помощью двухкоординатных детекторов используется безэкранные методы вращения или качания монокристалла, которые были давно разработаны для съемок монокристаллов с регистрацией дифракционных картин на цилиндрическую или плоскую фотопленку. Подрбно с этим методами можно познакомиться, например, в книгах Arndt & Wonacott (1977) или Асланов (1983). Съемка с помощью двухкоординатного ССД детектора полностью аналогична съемке рентгенограмм качания или прециссионных рентгенограмм монокристаллов на плоскую пленку. Если приемное окно детектора ориентировано перпендикулярно первичному пучку монохроматических рентгеновских лучей, а кристалл ориентирован так, что одна из осей его элементарной ячейки совпадает с осью вращения перпендикулярной первичному пучку, то на дифрактограмме регистрируются дифракционные рефлексы располагающиеся по слоевым линиям. Если кристалл установлен произвольным образом, или если ось его вращения не перпендикулярна первичному пучку, то на дифрактограмме вращения (прециссионной рентгенограмме) рефлексы располагаются по зональным кольцам, подобным тем, которые получаются на лауэграммах, о которых будет более подробно рассказано в § 4.4. Диапазон брэгговских углов, захватываемый приемной апертурой плоского детектора не очень широк, но оказывается достаточным, чтобы зарегистрировать большинство рефлексов от макромолекулярных кристаллов с периодами элементарной ячейки порядка 100 Å и более. Если снять три набора данных при ориентациях кристалла по трем его осевым направлениям, то можно получить достаточно полный трехмерный набор дифракционных данных для полного рентгеноструктурного анализа. Диапазон брэгговских углов, охватываемых двумерным детектором, можно расширить, если есть возможность поворачивать детектор вокруг оси, проходящей через центр образца. Кристалл можно ориентировать по оси вращения вручную, переклеивая его на держателе перед каждой съемкой. Но этой трудоемкой работы можно избежать, и сегодня поступают именно таким образом, если использовать трехкружный автоматический гониометр, с помощью которого при известной матрице ориентации можно реализовать любыте заданные ористрации образца относительно оси вращения и относительно направления первичного пучка рентгеновских лучей.

Двухкоординатные детекторы в монокристальной дифрактометрии стали широко применяться с конца 1980-х годов, когда стали изготавливаться телевизионные детекторы с высоким пространственным разрешением и хорошим динамическим диапазоном. Одним из первых таких приборов был дифрактометр FAST с телевизионным детектором, выпускавшийся голландской компанией Enraf-Nonius. Способ реализации монокристальной съемки на СИ с использованием классического четырехкружного дифрактометра с двумерным детектором показан на рис.4.3.

Метод дифрактометрии монокристаллов с регистрацией трехмерного набора дифракционных данных двумерным координатным детектором является современным воспроизведением давно известного метода вращения монокристалла с фотографической регистрацией дифракционной картины на плоскую пленку. Разные модификации этого метода для рентгеноструктурного анализа, а также обработка дифракционных данных, получаемых этим методом подробно изложены, например, в книгах (Arndt & Wonacott, 1977 или Асланов, 1983).

Поскольку источники СИ являются уникальными установками, каждая из которых обладает свойственными только ей характеристиками, то серийно синхротронные дифрактометры не производятся, а каждый раз создается уникальная экспериментальная станция, основанная однако на общепринятых принципах. Но все части, необходимые для самостоятельного создания рентгеновского дифрактометра на пучке



Рис. 4.3. Универсальная схема измерений на синхротронном излучении с двумерным координатным детектором. Формирование пучка параллельных рентгеновских лучей проводится с помощью монохроматора, обеспечивающего возможность фокусировки лучей в двух плоскостях. Наиболее сильная фокусировка пучка из поворотного магнита требуется в горизонтальной плоскости. Возможность установки двухкоординатного детектора на разные углы θ позволяет расширить диапазон доступных для измерения брэгговских углов. В рентгеноструктурном анализе белков на специализированных дифрактометрах иногда применяют гораздо более простые схемы, в которых образец устанавливается на гониостате с одной осью ϕ врацения, а детектор установлен перпендикулярно первичному пучку и не имеет вращательных степеней свободы. В более универсальных дифрактометрах применяются многоосные гониометры, обеспечивающие большее число степеней свободы для обследования обратного пространства и дающие возможности реализовать разные методы измерения

СИ, включая гониостаты, многокружные гониометры, двухкоординатные детекторы, а также приспособления для их монтажа, включая оптические столы и программное обеспечение для автоматического управления и обработки данных сегодня поставляются многими специализированными фирмами. Информацию о некоторых из таких фирм можно найти в гл. 3.

4.2.2. Интегральная интенсивность брэгговского отражения. Интегральная интенсивность брэгговских отражений является главным результатом рентгеноструктрного эксперимента, который нужен кристаллографу для определения структурных амплитуд по уравнению (4.1). Эту интенсивность, характеризующую отражательную способность кристалла (1.82), измеряют сканированием, при котором в некотором диапазоне углов поворачивают образец, а иногда образец и детектор одновременно, чтобы зарегистрировать рассеяние всеми блоками мозаики, если говорить терминами модели мозаичного кристалла, которая используется кинематической теорией дифракции рентгеновских лучей ¹).

Сканирование является необходимой процедурой для однозначного измерения интегральной отражательной способности мозаичных монокристаллов на квазимонохроматическом излучении с непараллельными лучами в первичном пучке, поскольку позволяет каждому блоку мозаики исследуемого образца отразить все лучи, включая и те из них, направления которых отклоняются от точного направления $\vec{s_0}$, и все длины волн первичного пучка, заключенные в полосе $\Delta\lambda$ квазимонохроматического излучения, и таким образом обеспечивает одинаковые условия для измерения части

¹) О дарвиновской модели мозаичного кристалла и отражательной способности см. § 1.8.3.2.
энергии первичного пучка, рассеянной в любой брэгговский рефлекс. При этом поворот кристалла на угол $\Delta\omega$ должен обеспечивать взаимодействие всех блоков мозаики со всеми лучами первичного пучка, а ширина приемной щели детектора или ее перемещение в диапазоне углов $\Delta\theta$ должны охватить все длины волн спектральной линии первичного пучка. Для правильного определения интенгральной интенсивности рефлекса область измерения должна охватывать интервал, в котором интенсивность брэгговского отражения превосходит интенсивность фона, а также часть участка фона с обеих сторон от рефлекса, чтобы можно было провести аппроксимацию и вычитание интенсивности фона из суммарной наблюдаемой интенсивности отражения. При измерения была одинаковым образом определена для всех рефлексов набора. Существует большое число методов определения этой области и способов вычитания фона, с которыми подробно можно ознакомиться, например, в (Aslanov et al., 1998, §2.2 и §5.6; Асланов, Фетисов и др. 1989, темы 2 и 3).

Из опыта известно, что реально регистрируемые на фотопленке или на двухкоординатном детекторе дифракционные рефлексы даже от совершенных кристаллов большого размера имеют значительные размеры, а при регистрации точечным детектором наблюдаются в некотором угловом диапазоне качания кристалла¹). Взаимодействие таких параметров дифракционного эксперимента, как расходимость пучка рентгеновских лучей, разориентация блоков мозаики, ширина линии квазимонохроматического спектра и размер образца, при измерении интегральной интенсивности методом вращения монокристалла приводит к взаимному сканированию этих параметров, а результат выражается интегралом свертки инструментальной функции с собственной функцией отражательной способности кристалла. Область интегрирования при этом расширяется, складываясь из областей определения (ширины) инструментальной функции и функции отражетельной способности. Этот эффект уширения экспериментально наблюдаемого рефлекса можно наглядно представить с помощью медели Эвальда рис. 4.4 (подробнее см. Асланов, Фетисов и др., 1989; Aslanov et al., 1998).

В результате взаимодействия параметров эксперимента узел в обратном (дифракционном) пространстве превращается в объем, экваториальное сечение которого условно ограничено многоугольником BCDEFG на рис. 4.4, *г*, и по этому объему распределяется интенсивность дифракции. Соответствующим образом расширяется и дифракционный рефлекс в прямом пространстве (см. Асланов, Фетисов и др., 1989). Очевидно, что при изменении параметров $\Delta\lambda$, $\Delta\mu$, $\Delta\sigma$ рефлекс будет уширяться или сужаться в направлении каждого из этих параметров. Например, увеличение ширины спектральной линии первичных рентгеновских лучей рефлекс будет вытягиваться в направлении вектора обратной решетки, а при уменьшении угла расходимости лучей в первичном пучке рефлекс будет сужаться перпендикулярно направлению пучка.

Для получения правильных неискаженных значений интегральных интенсивностей важно правильно выбирать параметры сканирования, или, по крайней мере, знать функции влияния параметров эксперимента на ширину рефлесков. Формулы

¹) Чаще всего ширина брэгговских рефлексов от монокристаллов не превышает 0,5°, хотя в случае плохих кристаллов может достигать и одного градуса. Однако от таких кристаллов трудно ожидать результатов, пригодных для высококачественного рентгеноструктурного анализа, поэтому они, как правило отбраковываются, а в крайних случаях предпринимаются попытки уменьшить ширину рефлексов путем охлаждения кристаллов при измерениях до криогенных температур, при которых уменьшаются тепловые колебания молекул и атомов.

для учета вклада параметров эксперимента в ширину брэгговского рефлекса приведены в табл. 4.1, и их вывод можно найти в работах Alexander and Smith, (1962); Mathieson, (1984); Mathieson and Stevenson, (1996); Асланов, Фетисов и др., (1989).

В этих формулах использованы следующие обозначения: $a_{\lambda} = (\Delta \lambda / \lambda) \operatorname{tg} \theta$ — формальное представление спектральной полосы падающего «монохроматического»



Рис. 4.4. Расширение дифракционного рефлекса, измеряемого методом качания монокристалла — представление с помощью модели Эвальда. «Размытие» $\Delta \omega$ точки обратного пространства за счет мозаичности (*a*), измеряемой угловой шириной $\Delta \mu$ разориентации блоков мозаики; уширение ΔS за счет спектральной ширины $\Delta \lambda$ квази-монохроматического падющего излучения (*b*); расширение P_1P_2 за счет расходимости лучей $\Delta \sigma$ в первичном пучке (*b*). На рисунке (*c*) с помощью сферы Эвальда единичного радиуса изобржен суммарный эффект размытия точечного узла обратной решетки за счет интегральной свертки всех перечисленных факторов, превращающий узел в объем, экваториальное сечение которого представлено «коробочкой Д. М. Хейкера»¹⁾ ВСDEFG. Направления воздействия трех рассматриваемых факторов ($\Delta \lambda$, $\Delta \mu$, $\Delta \sigma$) в обратном пространстве указаны на рисунке (*c*)

¹) Модель геометрического представления дифракционного рефлекса в обратном пространстве с помощью объема с сечением BCDEFG была предложена Д. М. Хейкером в работе Kheiker, (1969) и подробно рассматривается в его книге (Хейкер, 1973).

Таблица 4.1. Формулы, определяющие область интегрирования рефлекса при измерении интегральной интенсивности сканированием

Способ сканирования	Угловая ширина апертуры детектора	Интервал сканирования
ω — кристалл вращается, а детектор не подвижен	$a_{\sigma} + 2a_{\lambda} + a_c \cos 2\theta + 1 $	$a_{\mu} + a_{\sigma} + a_{\lambda} + a_{c}$
ω/θ — детектор поворачивается вместе с кристаллом	$ a_{\mu} + a_{\lambda} + a_c \cos 2\theta $	$a_{\mu} + a_{\sigma} + a_{\lambda} + a_c$
<i>ω/2θ</i> — детектор поворачивается вдвое быстрее кристалла	$ 2a_{\mu} + a_{\sigma} + a_c \cos 2\theta - 1 $	$a_{\mu} + a_{\sigma} + a_{\lambda} + a_c$

излучения, являющейся его естественным свойством, зависящим от природы источника; a_c — угловой размер образца, измеряемый от центра приемного окна детектора; a_{σ} обозначает угловой размер источника излучения в сечении экваториальной плоскостью дифрактометра, который можно рассматривать как угловую расходимость пучка рентгеновских лучей в этой плоскости; a_{μ} представляет угловую ширину распределения мозаичности.

Для всех рассматриваемых методов интервал сканирования можно представить одной и той же функцией

$$S = S_0 + b \operatorname{tg} \theta, \tag{4.15}$$

в которой *b* для случая изотропного кристалла определяется спектральной дисперсией $\Delta\lambda/\lambda$, где $\Delta\lambda$ является спектральной шириной «монохроматического» рентгеновского излучения, применяемого в измерениях ¹). Член S_0 в этой формуле зависит только от физических свойств ислледуемого кристалла, и его можно рассматривать как константу, но только в случае сферического образца, а для образцов в форме полиэдров этот член становится переменным. Что касается апертуры детектора, то при «омега-сканировании» она сильно зависит от спектральной дисперсии, но не зависит от мозаичности образца. И наоборот, при «омега-два тета» апертура сильно зависит от спектральной полосы. Указанные интервалы будут также проявлятся в ширине рефлексов, регистрируемых

¹) Величина дисперсионного уширения $b \, \mathrm{tg} \, heta$ области сканирования сильно зависит от типа используемого излучения. Надо отметить, что поправка на спектральную дисперсию может быть почти пренебрежима при измерениях на синхротронных дифрактометрах высокого резрешения, в которых рентгено-оптическая система обеспечивает степень монохроматичности излучения $\Delta \lambda / \lambda$ порядка $2 \cdot 10^{-4}$. То же самое может быть в лабораторных дифрактометрах, например в камерах Гинье, в которых измерения проводятся на одной лини $K\alpha_1$ излучения рентгеновской трубки (например, для этих спектральных линий трубок с анодами Си и Мо значения $\Delta\lambda/\lambda$ соответственно равны $3\cdot 10^{-4}$ и $3,7\cdot 10^{-4}$). В обоих случаях для отражения, измеряемого, например, под брэгговским углом 60° (это очень большой угол в рентгеновской кристаллографии, выше которого большинство кристаллов не отражает, по крайней мере на излучении Мо $K\alpha$), добавка к ширине интрвала сканирования составит лишь около 0,01° и при ширине рефлексов от реальных кристаллов порядка нескольких десятых градуса сравнима с экспериментальной погрешностью эксперимента. Совсем другая ситуация при измерении на дублетном $K\alpha_{1,2}$ рентгеновской трубки. Пользуясь данными таблиц эмиссионных рентгеновских линий, например, Bearden, 1967 или http://wwwastro.msfc.nasa.gov/xray/xraycal/linewidths.html#Ref30, можно определить, что значения b приблизительно рвны 0,0025 и 0,006 для излучения рентгеновских трубок соответственно с медным и молибденовым анодом, т.е. на порядок больше. В этом случае дисперсионное уширение при том же угле 60° в десять раз больше чем в предыдущем примере, и сравнимо с собственной шириной рефлекса, так что поправку $b \, \mathrm{tg} \, \theta$ игнорировать нельзя.

неподвижными двумерными детекторами при вращении монокристалла — метод дифракционных измерений, который в последнее время очень широко применяется при рентгеноструктурных исследованиях на синхротронном излучении.

Интегральная интенсивность, измеряемая экспериментально, может заметно отличаться от теоретической интенсивности $I_k(hkl)$, которая дается кинематической теорией дифракции рентгеновских лучей в кристаллах (4.1). Теоретическая интенсивность $I_k(hkl)$ является кинематическим пределом, который никогда не достигается в реальных измерениях, потому что теория рассматривает идеальный случай жесткого кристалла без поглощения и пренебрегает эффектами второго порядка. Для установления соответствия между экспериментом и теорией в рентгеновской дифрактометрии применяют целый ряд мультипликативных и аддитивных поправок к теоретической интенсивности. В результате экспериментально измеренное значение интегральной интенсивности $I_m(hkl)$ выражается через теоретический предел, как

$$I_m(hkl) = I_k(hkl)A(1+\alpha)y\exp(-2M) + B,$$
(4.16)

где $(A\mu)$ фактор пропускания, связанный с коэффициентом поглощения μ рентгеновских лучей; коэффициент α учитывает тепловое диффузное рассеяние, а yявляется экстинкционным множителем, учитывающим взаимодействие падающей и отраженной волн, которое в кинематическом приближении игнорируется. Множитель $\exp(-2M)$ учитывает тепловые колебания атомов и молекул в кристалле, а величина M в нем описывает дисперсию распределения теплового разупорядочения положения атомов и называется динамическим фактором Дебая–Уоллера.

Слагаемое *В* в формуле (4.16) описывает непрерывный рентгеновский фон, который обусловлен разными причинами и практически всегда в большей или меньшей степени присутствует в реальных измерениях. При определении экспериментального значения интенсивности брэгговского рефлекса это слагаемое должно из измерения вычитаться. Если измерения проводятся точечным детктором, то обычно вычитание производится путем вычисления фона как площади под брэгговским рефлексом, полученной линейной аппроксимацией между точками, измеренным и справа и слева от брэгговского рефлекса. Иногда применяются более сложные способы аппароксимации и вычитания фона (см. Асланов, Фетисов и др. 1989, тема 3). При измерениях двумерным детектором перед вычитанием фон аппроксимируется сплайном. Проблема определения условных границ существования брэгговского рефлекса, за пределами которых интенсивность можно считать принадлежащей фону, обычно решается статистическими методами.

Регистрация дифракционных рефлексов с помощью двухкоординатных детекторов (например IP детекторов) и метода вращения монокристалла по сравнению с измерениями с помощью сканирования точечным детектором (кроме более сложного способа вычитания фона) имеет еще одну особенность в плане определения интегральных интенсивностей. Очевидно, что поворотом кристалла на 180° с постоянной скоростью можно зарегистрировать половину доступных для измерения брэгговских рефлексов, что в случае центросимметричной структуры фактически дает информацию об интенсивности всех рефлексов. Но при таком измерении на одной рентгенограмме будет зарегистрировано большое число рефлексов, которые могут перекрываться и сильно затруднять определение их интенсивностей, особенно в случае кристаллов с большой элементарной ячейкой. Чтобы устранить эту проблему, обычно в методе вращения дифракционную картину измеряют кусками на разные рентгенограммы, на каждую из которых регистрируют рефлексы возникающие при повороте кристалла на 10-15 градусов. Платой за это оказывается то, что некоторые узлы обратной решетки в начале и конце этого интервала вращения могут не полностью пересекать сферу Эвальда и не будут проявлять всю свою отражательную способность, т.е. оказываются измеренными лишь частично. Такие рефлексы должны выявляться и удаляться при формировании полного набора данных для рентгеноструктурного анализа.

Еще одной проблемой, возникающей при одновременной съемке большого числа рефлексов, является переполнение детектора, будь то CCD детектор или IP пластина, в сильных рефлексах, если экспозиция или скорость вращения кристалла выбрана так, чтобы хорошо измерялись слабые рефлексы. Такие рефлексы должны также выявляться и удаляться из набора, а затем измеряться с такой экспозицией, которая не приводит к перекрытию диапазона регистрации детектора. Правда, в этом случае необходимо приведение их к одному масштабу с другими рефлексами набора данных для рентгеноструктурного анализа. Процедура приведения к одному масштабу содержится во всех пакетах программ для рентгеноструктурного анализа.

4.3. Применения СИ в рентгеноструктурном анализе монокристаллов

Какие области структурного анализа требуют применения синхротронного излучения, а где можно обойтись без него?

Если есть монокристаллы хорошего качества с размерами порядка нескольких сотен микрон и не очень большим числом атомов в элементарной ячейке, чтобы не растянуть процесс дифракционных измерений на месяцы, то структуру этих объектов можно успешно исследовать на лабораторных дифрактометрах с рентгеновскими трубками и изучать статические структурные состояния кристаллов, как при нормальных условиях, так и при экстремальных воздействиях, например, высокими (криогенными) или низкими температурами, высокими и сверхвысокими давлениями, и т. д. Такие исследования, как правило, не требуют спешки и гораздо дешевле, чем эксперименты на синхротронном излучении. Хорошо разработанная современная лабораторная техника и теория подобных исследований позволяют проводить рентгеноструктурный анализ почти автоматически и с высокой точностью.

Но есть области кристаллографии, где рентгеноструктурный анализ на лабораторных дифрактометрах бессилен или не способен конкурировать с дифрактометрией на синхротронном излучении. Применительно к химии, главными объектами рентгеноструктурных исследований, которые лучше проводить с помощью синхротронного излучения, а в некоторых случаях можно выполнить лишь благодаря уникальным свойствам этого излучения, являются: кристаллография объектов микронного и субмикронного размера; кристаллография макромолекулярных кристаллов, в частности биологических веществ; кристаллография веществ в переходных короткоживущих состояниях, например, в процессах сложных химических реакций разного типа. Кроме того есть еще большое число случаев исследования структуры конденсированных состояний под внешними воздействиями, например, динамика распространения полей деформации в кристаллах или магнитное упорядочение, для изучения которых также СИ является наиболее эффективным зондом, но они скорее относятся к области физики.

4.3.1. Рентгеноструктурный анализ с разрешением по времени. Наиболее ярким примером уникальных структурных исследований, которые стали возможны только благодаря СИ, являются исследования строения промежуточных и возбужденных структур в различных химических реакциях. Особый интерес подобные исследования представляют для биологических объектов и процессов каталитических реакций. Эти исследования относятся к разряду экспериментов с разрешением по времени и несколько отличаются от обычного рентгеноструктурного анализа моно-

кристаллов в статике. В них приходится иметь дело со смесью состояний: структурой исходного состояния и структурой переходного или возбужденного состояния, а процесс измерения должен быть синхронизирован с периодом существования исследуемой промежуточной структуры или моментом запуска реакции.

Хотя процесс рассеяния рентгеновских лучей происходит очень быстро (около 10^{-18} с), измерение этого процесса занимает намного больше времени, что связано с ограниченной скоростью счета детектора, недостаточно высокой яркостью первичного пучка рентгеновских лучей или недостаточной радиационной стойкостью исследуемого кристалла, чтобы проводить измерения на сверх-ярких пучках рентгеновских лучей, а также с необходимостью накапливать статистику для обеспечения нужной точности измерения интегральных интенсивностей брэгговских рефлексов. Поэтому измеряемый результат представляет усреднение свойств кристалла не только в пространстве, но и во времени. Сегодня, благодаря высокой яркости источников синхротронного излучения, стало возможно исследовать объекты гораздо меньшего размера, чем прежде, а дифракционные картины получаются намного быстрее, поэтому удается существенно уменьшить интервалы временного усреднения и исследовать промежуточные структуры, возникающие в химических реакциях.

Если попытаться экспериментально определить структуру вещества в некоторый момент процесса реакции или превращения, то потребуется очень быстрый способ измерения, позволяющий наблюдать вещество в очень короткий и строго определенный промежуток времени, пока эта структура существует, причем должно быть известно временное расстояние этого промежутка от момента старта процесса. Такое измерение мы будем называть измерением с разрешением по времени. Процессы, для изучения которых требуются измерения с разрешением по времени, можно разделить на обратимые и необратимые. Обратимыми мы называем процессы, в которых возбуждаемая система через некоторое время возвращается в исходное состояние, хотя при этом может наблюдаться и некоторый гистерезис, т.е. при релаксации система может проходить через другие точки состояния, чем при возбуждении. Полностью обратимые процессы можно инициировать много раз, например, с определенной частотой повторяя воздействие на вещество, и исследовать их с помощью импульсного рентгеновского излучения на одном образце. В отличие от этого, необратимый процесс на одном образце можно проследить только один раз, и если измерения не удается полностью выполнить в течение времени жизни возбужденного состояния, то для их повторения нужен новый свежий образец.

В исследованиях с разрешением по времени могут решаться существенно разные задачи. Есть эксперименты, задачей которых является определение структуры вещества в переходном состоянии (абсолютные измерения), а могут быть эксперименты нацеленные на слежение за динамикой процесса во времени (относительные измерения). Разница между этими случаями состоит в том, что в первом требуется найти конкретную структуру вещества в некотором состоянии, т.е. нужен структурный анализ данных полученных от образца в строго определенный и часто очень короткий период его существования, следовательно, измерения должны иметь абсолютный характер. Во втором случае требуется сравнение двух следующих друг за другом состояний, т.е. достаточно иметь характеристики двух состояний, измеренные в произвольной, но одинаковой шкале, и рассматривать их разность. Характеристикой вещества, измеряемой в рентгеноструктурном анализе, является структурный фактор F(hkl), связанный с пространственным распределением электронной плотности (4.2). Для определения этой характеристики в статике проводится экспериментальное и аналитическое (теоретическое) трехмерное «сканирование» кристаллического или обратного пространства, поэтому в классическом рентгеноструктурном анализе огромное внимание уделяется точности пространственных измерений с помощью прецизионных гониометров, а также точности измерения интенсивности брэгговских отражений. Если в веществе происходят структурные превращения, то структурный фактор начинает меняться со временем, и для характеристики структуры вещества необходимо сканирование не только в пространстве hkl, но и во времени t, чтобы получить величины F(hkl,t). Очевидно, что для таких измерений требуется средство не только точного позиционирования в пространстве, но и во времени. Рассмотрим как можно проводить подобные измерения на практике и что с их помощью можно получить.

Измерения для изучения структуры промежуточных или возбужденных состояний с разрешением по времени проводятся в режиме «возбуждение-измерение» ¹), причем во всех случаях сравниваются результаты измерений в исходном и промежуточном или возбужденном состояниях. Исследуемые процессы можно предварительно разделить на две категории: короткоживущие и долгоживущие состояния. Подходы к экспериментальному исследованию структуры в этих процессах сильно различаются. Но в обоих случаях критическим моментом эксперимента является запуск динамического процесса, который должен исследоваться. Запуск реакции должен происходить быстро, однородно по всему объему и без разрушения исследуемого образца или его молекул. Сложность этой задачи состоит в том, что из-за вероятностного характера химических и физических явлений в принципе невозможно получить стопроцентное возбуждение всех молекул и атомов даже в одном кристалле, а возникающие практически при любых способах запуска реакции термические градиенты и механические напряжения могут приводить к разрушению образца, вплоть до его теплового взрыва.

Для запуска реакции годится любой физический или химический параметр, от которого зависит структура. Например, для этого можно использовать изменение концентрации реагентов (например, путем диффузии реагентов в кристалл по каналам растворителя, присутствующего во многих органических макромолекулярных кристаллах); скачки температуры или давления; облучение рентгеновскими лучами (когда продукты радиолиза обладают высокой реакционной способностью); или световое облучение (в случаях светочувствительных реакций).

Проще всего оказывается запуск фоточувствительных процессов с помощью световой активации, для которой требуется лазерное излучение или излучение мощной лампы. Эксперименты с фотовозбуждением привлекательны еще тем, что их можно с высокой точностью контролировать во времени. По этой причине пока еще находящиеся в начальной стадии развития методы рентгеноструктурных исследований с временным разрешением отрабатывались и испытывались чаще всего на фоточувствительных веществах ²). Хотя фотовозбуждаемые реакции представляют лишь

¹) В англоязычной литературе этот режим называется «pump-probe», что буквально означает «накачка-зондирование». «Накачка» образца для создания в нем возбужденного состояния или запуска реакции может осуществляться разными способами, в зависимости от физического свойства, которое приводит к возбуждению. Например, возбуждение фоточувствительных кристаллов может проводиться с помощью облучением образца лазером, и в этом случае накачивающим «насосом» является лазер. Измерение, т. е. зондирование, полученного состояния проводится с помощью регистрации рассеяния рентгеновских лучей, и зондом в этом случае является пучок рентгеновских лучей.

²) Конечно, вместе с этим были и продолжаются попытки исследования промежуточных структур в процессах, инициируемых совсем другими характеристиками состояния. Например, в биохимии довольно часто рентгеноструктурные исследования динамики развития и изменения структуры проводились и при химической активации реакций (см., например, обзоры Moffat, 2001; Moffat, 2002; Rajagopal et al., 2004).

небольшую часть химических реакций, они являются причиной множества практически важных явлений. Исследование фотовозбуждаемых состояний крайне важно для понимания многих фотоактивируемых химических процессов и физических свойств, связанных с такими явлениями, как фотоизомерия, фотоиндуцированные химические реакции, индуцированные светом спиновые переходы и возбужденные состояния молекул, которые ответственны за многие типы флуоресценции и фосфоресценции.

Среди фотоактивируемых процессов могут встречаться такие, которые сильно меняют структуру вещества, например, процессы фотоизомеризации. Получающиеся при этом структуры, вероятнее всего, должны быть либо долгоживущими, либо метастабильными, так как для возвращения обширного возмущения структуры в исходное состояние требуется довольно много времени. Во многих случаях для такой релаксации может потребоваться даже некоторая дополнительная энергия активации, чтобы преодолеть энергетический барьер между двумя состояниями. Но чаще, как в неорганической, так и органической химии или биохимии, встречаются обратимые фотоиндуцированные процессы, в которых время жизни фотовозбужденного состояния τ_0 лежит в области от пикосекунд до микросекунд, после чего структура возвращается в исходное состояние.

Структура долгоживущих или метастабильных фотоизомерических состояний обычно выявляется в процессе двухступенчатого эксперимента. Во-первых, определяется структура основного состояния материала с помощью обычного метода монокристального рентегноструктурного анализа, типа того, который используется для исследования кристаллов с малыми молекулами. Затем тот же самый кристалл прямо на дифрактометре подвергается накачке соответствующим источником свет в течение нескольких часов, например, лазером. Затем источник света выключается и получается новый набор дифракционных данных, соответствующий новой структуре, полученной после фотонакачки. Получающаяся при этом структура обычно состоит из смеси структур возбужденного и основного состояния. Полностью возбужденную структуру получить практически нельзя, хотя бы потому, что из-за вероятностной природы процесса возбуждения атомов и молекул и поглощения света в кристалле не удается добиться 100% возбуждения всех элементов кристалла. Поэтому в экспериментах такого рода стараются добиться хотя бы 20–30% фотоконверсии вдобавок к той, которая естественным образом присутствует в кристалле. При измерениях возбужденной структуры в данном случае есть две главные проблемы: (1) получить как можно большую конверсию, чтобы она дала достаточно сильный вклад в дифракцию и дольше продержалась; (2) провести дифракционные измерения настолько быстро, чтобы успеть получить набор данных до того, как произойдет почти полная релаксация фотоиндуцированного состояния. Первая из них решается выбором наиболее эффективного инструмента для возбуждения кристалла, а вторая выбором наиболее оптимальной стратегии сбора данных, применением наиболее яркого источника рентгеновского излучения, подбором оптимальной длины волны и применением двухкоординатных детекторов с высокой эффективностью, и широким динамическим диапазоном.

Структурный фотоизомеризм, как и большинство других возбужденных состояний, существующих одновременно в смеси с основными состояниями, обычно проявляется в эксперименте таким же образом, как и статическое разупорядочение структуры кристалла. При многоступенчатом измерении фотоизомеризованная (миноритарная) компонента локализуется на картах Фурье второго набора данных, моделируется и уточняется, как структура с фактором заселенности 1 - X, где X обозначает коэффициент заселенности доминирующей нефотоактивированной струкутуры, которая определена из первого набора данных. Например, если рассматривать η^1 и η^2 изомеризацию лиганда SO₂ в соединении Ru(SO₂)(NH₃)₄Cl·Cl, то при длине волны возбуждающего света $\lambda = 355$ нм фотоизомеризация достигает ~ 7%, и при этом на разностной карте Фурье моделей (фотовозбужденное + основное состояние) — (основное состояние) нормированной на параметры ячейки фотовозбужденного состояния проявляется лиганд η^2 –SO₂ (Cole, 2004). Следовательно разностная карта Фурье может использоваться для локализации позиций атомов в этом η^2 –SO₂ лиганде и их уточнения, как вклада миноритарных компонент от SO₂ в общую структуру кристалла. Довольно подробное описание анализа «фоторазностных» карт приведено в статье Carducci et al. (1997).

В принципе, исследование долгоживущих состояний рассмотренного типа можно проводить на обычном лабораторном дифрактометре, если время жизни возбужденного состояния больше времени, необходимого для получения набора дифракционных данных. Если сбор данных на лабораторном дирфактометре проходит дольше, чем живет возбужденное состояние, то придется перейти к более яркому синхротронному излучению. Но в любом случае подобные эксперименты не являются действительно экспериментами с разрешением во времени, как мы их будем понимать дальше, и в которых проявляются достоинства синхротронного излучения.

Более сложным объектом для структурных исследований являются короткоживущие обратимые фотоиндуцированные процессы, в которых время жизни возбужденного состояния τ_0 лежит в области от пикосекунд до микросекунд. Такие фотоструктурные изменения выявляются с помощью монокристального рентгеноструктурного анализа, но уже по результатам высокоскоростных дифракционных измерений с разрешением по времени.

Для исследования короткоживущих обратимых фотовозбуждаемых состояний интуитивно можно предложить два возможных подхода. Первый: непрерывным воздействием на исследуемый образец в течение достаточно длительного времени создавать в нем возбужденные состояния и одновременно с этим проводить рентгеновское дифракционное измерение. Затем прекратить возбуждение и повторить те же самые измерения и вычесть второй результат из первого. В этом случае не требуется быстрый или какой-либо специальный метод дифракционных измерений, и все можно сделать с помощью, например, обычной монокристальной дифрактометрии. Малая перспективность успеха при таких исследованиях очевидна. Процент заселенности возбужденных состояний даже при сильном возбуждающем импульсе намного меньше 100%, и сигнал от возбужденного состояния слаб. В случае короткоживущих возбужденных состояний непрерывно следуют процессы возбуждение-релаксация, и длительные измерения с постоянно действующим источником рентгеновских лучей одновременно регистрируют структуру полностью возбужденного состояния, структуру стабильного состояния и целый ряд структур, соответствующих промежуточным состояниям, когда возбужденная молекула или атом релаксируют. Таким образом на дифракционной картине каждый брэгговский рефлекс содержит смешанную информацию о непрерывном ряде структур, возникающих на пути стабильное состояние-возбуждение-релаксация-стабильное состояние. Разделить ее при обработке экспериментальных данных крайне трудно, а, скорее, точно вообще невозможно, учитывая, что возбуждение и релаксация могут проходить различными путями.

Второй подход требует более изощренного эксперимента, но, как показывает практика, приводит к успеху, несмотря на слабость сигнала от возбужденных состояний. Этот подход состоит в том, чтобы дать короткий импульс возбуждения (по длительности сравнимый или меньше времени жизни возбужденного состояния) и сразу после этого с помощью короткого импульса рентгеновского излучения провести измерение, которое захватит момент наибольшей заселенности возбужденных состояний и небольшую часть времени начала их релаксации. При таком измерении длительность рентгеновского импульса должна быть значительно меньше времени полной релаксации индуцированного светом возбужденного состояния, поскольку в противном случае будет измеряться преимущественно структура основного, а не возбужденного состояния. Кроме того, импульс возбуждения и импульс рентгеновского излучения должны быть точно согласованы между собой по времени. Идеализированную картину возбуждения и релаксации возбужденных состояний можно изобразить графически с помощью временного графика, показанного на рис. 4.5 слева вверху.

Если говорить о состояниях с временем жизни порядка микро- или пикосекунд, то в импульсе СИ, который должен быть в несколько раз короче, будет недостаточно фотонов, чтобы точно измерить брэгговскую отражательную способность (интегральную интенсивность брэгговского рефлекса). Однако в случае полностью обратимого процесса измерение с возбуждением можно повторять еще и еще раз, до тех пор, пока дифракционное измерение не будет проведено с нужной точностью. Такие дифракционные измерения возбужденных состояний с помощью ряда согласованных (следующих с высокой частотой) импульсов возбуждения и зондирования, называемые стробоскопическими измерениями, сегодня широко применяют для изучения фотовозбуждаемых полностью обратимых возбужденных состояний с временем жизни от миллисекунд до десятых долей пикосекунды. Еще в семидесятых годах 20-го века о подобных экспериментах можно было бы говорить как о научной фантастике. Но уже в начале 90-х годов, благодаря появлению новейших импульсных лазеров, быстрых двухкоординатных рентгеновских детекторов и сверхкоротких следующих с высокой частотой импульсов яркого рентгеновского излучения от источников СИ такие эксперименты стали реальностью.

Ультраскоростные измерения с разрешением по времени обычно проводятся стробоскопически в режиме накачка-измерение: короткие лазерные импульсы, являющиеся насосом, инициируют возбуждаемую светом структурную реакцию в кристалле, а затем ее протекание с некоторой временной задержкой t контролируется с помощью рентгеновского импульса синхротронного излучения, который является зондом. В случае полностью обратимых процессов такие измерения можно повторять много раз, поэтому сбор дифракционных данных может проводиться даже с помощью точечного детектора. Но для ускорения эксперимента сегодня чаще используются двумерные координатные детекторы (ССD или IP). Процесс стробоскопических дифракционных измерений фотовозбужденных состояний с разрешением по времени можно изобразить графически с помощью следующей схемы:

Число импульсов накачки и соответствующих зондирующих импульсов может быть больше одного (в примере рис. 4.5 показан цуг из пяти таких импульсов), чтобы получить достаточную статистику в интенсивностях регистрируемых брэгговских рефлексов¹). Затем накачка выключается и проводится считывание накопленных данных с детектора. Кристалл в это время «отдыхает». После релаксации возбужденных состояний есть возможность провести измерение интенсивности тех же рефлексов кристалла в стабильном состоянии. Для этого на образец подается такой же цуг импульсов зондирующего рентгеновского излучения, как и при измерении возбужденного состояния, но измерения проводятся без лазерного облучения. Затем кристалл поворачивается в новое положение и процедура накачка-измерение-считывание-релаксация повторяется уже с новыми рефлексами. Таким образом можно получить полный набор дифракционных данных для структурного анализа, как

¹) В стробоскопически возбуждаемых процессах фотоструктурные изменения еще более слабы, чем при фотовозбуждении метастабильных фотоизомерических состояний, и вряд ли можно ожидать степени фотоконверсии более 10–20% (Cole, 2004). Поэтому для выявления этих слабых эффектов на картах электронной плотности или разностных картах Фурье требуется высокая точность измерения интенсивности брэгговских отражений.



Рис. 4.5. Временная структура стробоскопических дифракционных измерений при исследовании фотовозбуждаемых лазером состояний в монокристалле (Coppens et al., 2005). Графики слева вверху показывают временную структуру накачивающих лазерных импульсов, релаксации фотовозбужденных состояний и зондирующих импульсов рентгеновского излучения. Импульсы накачки и рентгеновского зонда повторяются с частотой 5000–25000 раз в секунду. В реальных экспериментах импульсы рентгеновского излучения могут следовать, как одновремению с дазеринии импульсы рентгеновского излучения с постора запержкой остосительно иму

менно с лазерными импульсами, так и с некоторой задержкой относительно них

возбужденного, так и исходного состояния кристалла. Огромным достоинством подобных стробоскопических экспериментов является то, что оба набора получаются практически одновременно и могут сравниваться между собой.

При измерениях двухкоординатным детектором съемка проводится покадрово (или выражаясь научно, отдельными фреймами). Каждый фрейм рентгеновских дифракционных данных собирается, когда кристалл, находящийся под воздействием ряда импульсов лазерного излучения, поворачивается в узкой угловой области (обычно около 0,3°). Затем тот же самый кадр снимается повторно, с некоторой задержкой после выключения лазера. Такие измерения с включенным и выключенным лазером следуют друг за другом с очень коротким временным интервалом, который необходим для считывания данных с детектора. Минимальный временной промежуток между последовательными включениями лазера должен быть достаточным для устранения в кристалле искажений дальнего порядка и тепловых искажений вызванных лазерным излучением. Последовательность возбуждений и релаксаций кристалла продолжается до получения всех фреймов, содержащих полный набор дифракционных рефлексов, позволяющих полностью расшифровать структуру кристалла.

Понятно, что в стробоскопических дифракционных экспериментах пульсации накачивающего кристалл лазерного излучения должны быть синхронизированы по времени с зондирующими рентгеновскими импульсами. Длительность каждого рентгеновского импульса должна быть меньше времени жизни индуцированного светом возбужденного состояния, но значительно длиннее, чем импульс лазерного излучения, чтобы было достаточно времени для регистрации структурных изменений, созданных возбуждающим лазерным импульсом. Но, вместе с тем, длительность измерения не должна превышать времени жизни возбужденного состояния, поскольку тогда будет измеряться преимущественно структура основного, а не возбужденного состояния. Поскольку при исследовании обратимых процессов измерения обычно проводятся на одном образце, то кристалл должен быть достаточно прочным и радиационностойким. Стробоскопические дифракционные эксперименты могут проводиться с высокой частотой, давая возможность постепенно набирать достаточную интенсивность для каждого брэгговского отражения даже при съемке на монохроматическом излучении. Однако частота повторения возбуждающих импульсов лазера лимитируется рядом условий:

1. В каждом лазерном импульсе содержится примерно такое же число фотонов, как и число молекул в кристалле, и это число для типичных кристаллов размером 40–80 мкм составляет $10^{13}-10^{15}$. Так как мощность лазерного импульса является убывающей функцией от частоты повторения импульсов, то нельзя повышать частоту без риска получить число возбуждающих фотонов меньшее числа молекул в кристалле и уменьшить концентрацию возбужденных состояний.

2. После каждого импульса облучения тепло, поглощенное кристаллом должно успевать рассеиваться, иначе кристалл нагреется лазерными импульсами до разрушения.

3. Кристалл должен сохранять свое совершенство достаточно длительное время, чтобы можно было успеть собрать нужное для рентгеноструктурного анализа число рефлексов, причем измерить их интенсивность с достаточной точностью, т.е. набрать нужную статистику рассеянных фотонов.

Из приведенных соображений следует, что для стробоскопических экспериментов надо использовать маленький кристалл, и криогенно охлаждать его потоком испаряющегося из жидкого состояния газа, желательно гелия. Но и при выполнении этих условий опасно бесконечно увеличивать частоту возбуждающих импульсов. Криогенное охлаждение кристалла не является лучшим дополнением к эксперименту, поскольку служит дополнительным воздействием на исследуемое вещество. Оно способно вызывать термические удары и градиенты, которые будут создавать в кристалле новые ненужные для исследования эффекты, «затуманивающие» дифракционную картину от фотовозбужденных состояний. Максимальный размер кристалла ограничивается также возможностями внешнего воздействия гомогенно создавать в нем возбужденные состояния и проникающей способностью зондирующих рентгеновских лучей. Для каждого материала и каждой длины волны рентгеновских лучей и оптического излучения есть некоторый предельный размер кристалла, который можно рассчитать. Для оптически прозрачных образцов этот размер главным образом определяется длиной поглощения рентгеновских лучей. Но в случае образцов с высокой оптической плотностью возбуждающее излучение проникает в образец лишь на несколько микрон, тогда как глубина дифракции рентгеновских лучей с длиной волны порядка 1 Å составляет сотни микрон, и размер образца определяется оптической плотностью материала. Пример оценки оптимального размера образца для исследований методом лазерная накачка — стробоскопическое дифракционное измерение можно найти, например, в статье Davaasambuu et al. (2004).

При рентгеноструктурных исследованиях возбужденных состояний в материалах, где время жизни фотоинуцированного состояния длиннее микросекунды, накачивающие импульсы можно создавать прямо с помощью импульсного лазера, а цуги импульсов рентгеновского излучения необходимых для стробоскопических дифракционных экспериментов можно получать с помощью быстрой механической заслонки, называемой «чоппер», которая изготавливается в виде колеса с узкими прорезями и вращается с большой скоростью (обычно от 4000 до 25000 об/мин). Описание подобных устройств можно найти, например, в статьях LeGrand et al., 1989; Ozawa et al. (1998); Fullagar et al., (2000), а внешний вид дисковых чопперов показан на фотографии рис. 4.6. Конструкции чопперов могут быть самыми разными, если они выполняют свое предназначение — очень быстро перекрывать и открывать пучок излучения, формируя цуги импульсов с нужной длительностью и частотой повторения. Кроме



Рис. 4.6. Механические дисковые чопперы, используемые для вырезания импульсов рентгеновского излучения из синхротронного пучка в экспериментах с разрешением по времени (Coppens et al., 2005)

чопперов дискового типа бывают цилиндрические чопперы с диаметральным (McPherson каналом et al., 2000), работа которого рентгенооптическом В блоке пучка синхротронного излучения уже рассматривалась нами (см. рис. 3.68), и даже чопперы форме вращающегося R треугольника (Wulff et al., 2003, см. также рис. 4.8, а). Более того, прорези в дисковых чопперах могут

иметь сложную форму (Fullagar et al., 2000), образуя щели переменной ширины, позволяющие смещением оси чоппера оперативно регулировать длительность вырезаемых импульсов зондирующего излучения.

Проблема согласования чоппера с временной структурой источника синхротронного излучения в стробоскопических экспериментах связана с техническими возможностями импульсных лазеров, которые применяются в качестве средства накачки фотовозбужденных состояний, а также с требованием эксперимента к частоте повторяемости импульсов накачки. Дело в том, что частота вращения электронных банчей по накопительному кольцу обычно в десять раз выше, чем частота импульсов излучения имеющихся в наши дни мощных импульсных лазеров. Поэтому часто чоппер выполняет, на первый взгляд, странную задачу — снижать частоту рентгеновских импульсов накопительного кольца до частоты импульсов лазерного излучения, пропуская цуг импульсов через каждую из своих щелей. Например, в накопительном кольце APS время пролета электронного банча по кольцу составляет 3,68 мкс, что соответствует частоте импульсов излучения ~ 272 кГц при работе накопительного кольца в односгустковом режиме. С помощью чоппера можно понизить эту частоту до 1-25 кГц, которая используется в экспериментах с разрешением по времени. Но во всех случаях необходима высочайшая механическая точность, чтобы согласовать временную структуру накопительного кольца со скоростью вращения и положением чоппера при каждом открытии пучка рентгеновских лучей.

Способ встраивания чоппера в экспериментальную установку для стробоскопических дифракционных измерений на синхротронном излучении схематически представлен на рис. 4.7. Естественно, что в стробоскопических экспериментах с разрешением по времени моменты открытия рентгеновского пучка, частота и длительность вырезаемых чоппером импульсов рентгеновского излучения должны быть строго согласованы с накачивающими лазерными импульсами. Для согласования лазерных импульсов с зондирующими рентгеновскими импульсами и рентгеновским детектором используется специальное устройство автоматического контроля и управления, действующее по командам от фотодиодного датчика положений щели чоппера и быстрого монитора интенсивности первичного пучка (см. рис. 4.7).

Системы формирования коротких импульсов рентгеновского излучения из пучка СИ с помощью чоппера, в которых источник излучения может рассматриваться как непрерывный, а длительность импульса излучения измеряется временем раскрытия



Рис. 4.7. Схема экспериментальной станции для дифракционных измерений фотовозбужденных кристаллов с разрешением по времени, использовавшаяся на пучке 15-ID накопительного кольца APS (Coppens et al., 2005). Точное временное и угловое позиционирование щелей чоппера проводится по измерениям лазерно-фотодиодного датчика. Дифракционная картина от исследуемого кристалла измеряется двумерным позиционно чувствительным детектором, моменты считывания данных с которого согласованы через устройство согласования с включением и выключением основного накачивающего лазера

щели, хорошо работают и применяются до минимальной длительности импульсов порядка нескольких микросекунд. Время раскрытия щели чоппера в этом методе не должно быть меньше периода орбиты синхротрона, в противном случае начнет проявляться временная структура синхротронного излучения, и это будет уже совсем другой случай. Этот период составляет, например, 2,82 мкс для накопительного кольца ESRF; 3,68 мкс для APS и 4,78 мкс для SPring-8, крупнейших из действующих источников СИ на сегодняшний день. Если требуются импульсы с длительностью микросекунды или меньше, то для их получения можно воспользоваться временной структурой пучка синхротронного излучения. Здесь опять же применяется чоппер, но его раскрытие синхронизируется с прохождением определенного банча или некоторой группы банчей накопительного кольца через точку излучения в используемый канал. Для того чтобы легче понять, что можно сделать с помощью чоппера в сочетании с временным распределением излучающих банчей в накопительном кольце, рассмотрим простой пример из статьи (Coppens et al., 2005).

На экспериментальной станции, действующей на пучке 15-ID/APS используется дисковый чоппер с эффективным диаметром D = 135 мм, который имеет 240 прорезей шириной 300 мкм. Когда он вращается со скоростью 4000 об/мин, то время раскрытия щели равно 10,6 мкс. Если этот чоппер будет вращаться в семь раз быстрее, т. е. со скоростью 28000 об/мин, то время раскрытия будет около 1,5 мкс. Как было показано в гл. 2, накопительные кольца чаще всего работают в многосгустковом режиме. Число сгустков, циркулирующих в накопительном кольце может быть разных накопительных кольцах, и их число можно менять даже в одном и том же кольце. Например, накопительное кольцо APS в максимальном режиме работает с 24 сгустками, и в этом случае импульсы излучения в один и тот же канал

разделены промежутками около 153 нс. Механика не позволяет разделить с помощью чоппера так близко расположенные импульсы, при любой практически реализуемой скорости вращения колеса они будут для него сливаться в непрерывный поток. Однако накопительное кольцо можно заставить работать в специальном режиме, когда сгустки по кольцу распределяются неравномерно. Например, накопительное кольцо APS может устойчиво работать в нескольких специальных режимах, один из которых, режим SOM1 с девятью сгустками, причем один сгусток с током 5 мА отделен от остальных восьми спереди и сзади временными промежутками 1,59 мкс. Остальные сгустки, с током 12 мА каждый, образуют супер-банч и расположены тесно друг к другу с промежутками 2,84 нс. В этом режиме суммарный ток позитронного пучка данного накопительного кольца составляет около 100 мА и оно продолжает выдавать СИ высокой яркости, которое можно обычным образом использовать на многих экспериментальных станциях, работающих на этом накопительном кольце, если в них временная структура пучка не важна, например в обычных рентгеновских дифракционных или спектроскопических измерениях и т.п. Но вместе с тем временной промежуток между сгустком выделенным специальным режимом и остальными сгустками накопительного кольца достаточно велик, чтобы с помощью щели чоппера с раскрытием 1,5 мкс отобрать из всего потока фотонов излучение только от этого сгустка. Чтобы не пропускать излучение от супер-банча, щели рассматриваемого чоппера надо расположить на таком расстоянии друг от друга, чтобы временной промежуток между прохождением двух соседних щелей через направление пучка СИ было равно времени кольца (4,78 мкс для APS). Длительность получаемого таким образом импульса излучения равна временной длине банча и в данном случае составляет около 100 пс! Правда, платой за это будет сильное снижение интенсивности, поскольку для генерирования используется только 5% тока накопительного кольца. В этом же режиме работы накопительного кольца с помощью того же самого чоппера можно получить и намного более мощные импульсы излучения. Для этого надо сместить фазу вращения чоппера так, чтобы через щель проходило излучение супер-банча, а излучение от выделенного сгустка перекрывалось. Интенсивность импульса в этом случае возрастет больше чем на порядок, но его длительность увеличится на три порядка и будет составлять 495 нс. Хотя это все равно в несколько раз меньше, чем можно было бы получить, работая с чоппером в режиме непрерывного излучения.

Еще одними примером рентгеновской установки, использующей для измерений с разрешением по времени этот же принцип, может служить экспериментальная станция на пучке ID-09 / ESRF в Гренобле (Wulff et al., 1997; Wulff, 2003) рис. 4.8, позволяющая проводить исследования короткоживущих состояний в кристаллах с временным разрешением до 100 пс. Особенностью данной станции, которая специально создана для дифракционных измерений с разрешением по времени и стробоскопическим лазерным возбуждением образца, состоит в том, что на ней можно проводить измерения, как порошков, так и монокристаллов и даже жидкостей. Станция работает на рентгеновских лучах из вакуумного ондулятора ¹). Схема этой рабочей станции показана на рис. 4.8. Брэгговская дифракционная картина или картина диффузного рассеяния рентгеновских лучей регистрируется быстрым двухкоординатным ПЗС-детектором, который может устанавливаться на любом нужном расстоянии от

¹) В настоящее время пучок ID-09 питеется вакуумным ондулятором длиной 2 м из постоянных супермагнитов Sm_2Co_{17} с минимальным зазором 6 мм и магнитным периодом 17 мм.



Рис. 4.8. Схема специализированной экспериментальной станции для дифракционных измерений с разрешением по времени и стробоскопическим лазерным возбуждением образца на на пучке ID09B источника синхротронного излучения ESRF (рисунки из ESRF Highlights 2003)¹⁾. Возбуждающие импульсы с фемтосекундной длительностью τ подаются из твердотельного Ti-canфирового лазера и могут направляться на образец, как прямо (б), так и с помощью поворачивающего зеркала (а). Импульсы рентгеновского излучения с пикосекундной длительностью c (от 50 до 150 пс) из первичного пучка, подаваемого из вакуумного ондулятора рентгеновской оптической системой, селектируются с помощью чоппера в виде быстро вращающегося треугольника. При работе с монохроматическими рентгеновским лучами в рентгенооптической системе используется монокристальный Si(111), а в режиме измерений методом Лауэ прямой пучок из ондулятора идет без монохроматизации. Данная экспериментальная станция с одним и тем же оборудованием может проводить измерения как монокристаллов (б), так и порошков (а) в режиме брэгговской дифракции на монохроматическом излучении или в режиме диффузного рассеяния, а также измерения дифракции монокристаллов методом Лауэ (б) на полихроматическом излучении

¹) Рисунки дотупны в Интернете: http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Publications/Highlights/2003/Materials/MAT14/ и http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Publications/Highlights/ 2003/Materials/MAT15/.

образца в диапазоне 120–160 мм. Возможна регистрация, как по кадрам — отдельно возбужденное и стабильное состояние, так и вычитанием дифрактограммы стабильного состояния из дифрактограммы возбужденного состояния. В процессе измерений применяется криогенное охлаждение образца потоком холодного газа. Чоппер в виде быстро вращающегося треугольника способен вырезать импульсы рентгеновского излучения от отдельный банчей накопительного кольца, длительность которых в зависмости от режима работы кольца меняется от 50 до 150 пс, и синхронизирован с лазером, который в режиме утроения частоты выдает световые импульсы с длиной волны 267 нм и длительностью 300 фс.

Можно привести и другие примеры получения импульсов излучения для измерений с временным разрешением, которые применяются на многих современных источниках СИ. Число таких экспериментальных установок постоянно растет. Сегодня создаются специальные пучки и экспериментальные станции на новейших источниках СИ, которые полностью предназначены для исследований распределения электронной плотности в фотовозбуждаемых кристаллах, особенно в металлоорганических веществах. Новое поколение строящихся источников синхротронного излучения, в частности, Diamond в Великобритании и Soleil во Франции, смогут скоро предоставить уникальные возможности для исследования распределения плотности заряда в кристаллах при возбужденных состояниях. Например, на установке Diamond кристаллография маломолекулярных веществ в возбужденных состояниях с помощью лазерного возбуждения и импульсного рентгеновского излучения, а также изучение распределения заряда при фотовозбуждении являются двумя из шести главных направлений исследования, которые предполагается проводить на строящейся экспериментальной станции для монокристальной дифрактометрии (Clegg et al., 2003). В этой экспериментальной станции дополнительно предусмотрена возможность проведения дифракционных измерений с использованием аномального рассеяния ¹), так как этот метод во многих случаях сильно повышает эффективность изучения структуры возбужденных состояний.

4.3.1.1. Принцип исследования структуры переходных состояний. Основной характеристикой для анализа является экспериментально измеряемые структурные факторы F(hkl). При возбуждении кристалла или при химических реакциях в переходных состояниях в образце одновременно присутствуют остаточные структуры основного состояния и структура возбужденного состояния. Если предположить, что молекулы возбужденного и основного состояния в кристалле перемешаны случайным образом, то выражение для структурного фактора возбуждаемого кристалла (при включенном средстве возбуждения), наблюдаемого при упругом рассеянии рентгеновских лучей $F(hkl)_{on}$ может быть представлено формулой (Coppens, 1992; van Reeuwijk et al., 2000)

$$F(hkl)_{\rm on} = (1 - P)F(hkl)_{\rm on, ochobh} + PF(hkl)_{\rm on, B036}, \tag{4.17}$$

где P обозначает коэффициент заселенности возбужденных состояний, а $F(hkl)_{\text{оп,B036}}$ структурный фактор, соответствующей структуре кристалла в полностью возбужденном состоянии. Соответственно $F(hkl)_{\text{оп,основн}}$ относится к структуре кристалла в основном (невозбужденном) состоянии.

Данное выражение применимо, если при возбуждении не меняется тип элементарной ячейки. Его справедливость для анализа фотовозбужденных состояний подтверждается отсутствием каких-либо новых рефлексов на дифрактограммах воз-

¹) О практическом использовании метода аномального рассеяния в ренгеноструктурном анализе будет рассказано в следующих параграфах данной главы.

бужденных кристаллов (геометрически дифракционная картина возбужденного состояния аналогична получаемой в невозбужденном состоянии). Это означает, что возбужденные и основные состояния в кристалле равномерно перемешаны и не образуют отдельных доменов с разными типами и параметрами элементарной ячейки. К счастью это подтверждается экспериментально (Carducci et al., 1997; Coppens et al., 1998, 2002; Kovalevsky et al., 2002, 2003) не только в простых кристаллах, но и в случае более сложных веществ, например, в переходных структурах кристаллов нитросила с фотоиндуцированными метастабильными состояниями, где степень конверсии намного больше той, которая достигается в экспериментах типа возбуждение-измерение при исследовании обратимых фотовозбуждаемых процессов. Хотя известны случаи фотоиндуцированных фазовых переходов (Collet et al., 2003), когда кооперативные переходы возникают с большим квантовым выходом, при котором в кристалле происходят макроскопические превращения и образуется доменная структура. Для описания структуры в этом случае приведенное выше выражение уже применять неправомерно, а вместо него надо пользоваться формулой

$$F^{2}(hkl) = (1-x)F^{2}(hkl)_{\text{craf}} + xF^{2}(hkl)_{\text{возб}},$$
(4.18)

в которой x обозначает объемный коэффициент конверсии в возбужденное состояние. При написании этой формулы считается, что разница параметров ячейки структур в стабильном и возбужденном состояниях настолько мала, что их брэгговские рефлексы практически налагаются друг на друга. Поскольку в экспериментах с разрешением по времени измеряется изменение интенсивности, то уточнение возбужденных состояний осуществляется с помощью минимизации методом наименьших квадратов относительного отклика $\eta(hkl)$ брэгговских интенсивностей, измеренных при включенном возбуждении (Coppens, 1992; Ozawa et al., 1998):

$$\eta(hkl) = \frac{I(hkl)_{\rm on} - I(hkl)_{\rm off}}{I(hkl)_{\rm off}} = \frac{F^2(hkl)_{\rm on} - F^2(hkl)_{off}}{F^2(hkl)_{\rm off}}.$$
(4.19)

Этот метод более свободен от систематических ошибок. Эффективность использования относительного отклика в форме разности относительных интенсивностей для анализа слабых структурных изменений была впервые продемонстрирована в работе (Paturle et al., 1991) при исследовании слабых пьезоэлектрических структурных возмущений. Для анализа экспериментальных результатов, получаемых этим методом сегодня уже существуют специальные компьютерные программы. Например, программа Laser04 (Vorontsov & Coppens, 2005) может уточнять температурный шкальный фактор k_B , заселенности возбужденных состояний, позиционные параметры, положения и ориентацию жестких фрагментов структур, как основного, так и возбужденного состояния.

Несколько показательных примеров практического применения измерений с разрешением по времени для изучения структуры, как короткоживущих флуоресцентных состояний (время жизни от пикосекунд до наносекунд), так и более долгоживущих триплетных состояний (с временем жизни порядка миллисекунд) в кристаллах со сравнительно малыми молекулами, рассмотрено в обзоре Coppens et al., (2005). Рассмотренные эксперименты проводились стробоскопическими дифракционными измерениями с атомным разрешением на монохроматическом рентгеновском излучении, вырезанном монокристальным монохроматором из пучка СИ. Исследуемые образцы возбуждались импульсами лазерного излучения. В этих дифракционных исследованиях удалось выявить внутримолекулярные перегруппировки заряда в возбужденном состоянии, развороты молекул, а в некоторых случаях изменения межмолекулярных и внутримолекулярных межатомных расстояний. Результаты даже этих немногих экспериментов имеют не только научно-методическую ценность для проверки существующих теорий, но и представляют практический интерес, например, для разработки более эффективных материалов фотопреобразователей солнечных батарей. С примерами и тенденцией развития структурных исследований с разрешением по времени в биохимии, где интерес к таким исследованиям сегодня особенно велик, можно ознакомиться, например, в обзорах (Moffat, 2001; Moffat, 2002; Rajagopal et al., 2004).

Накопленный опыт исследования структуры короткоживущих состояний с атомным разрешением показывает, что при измерениях с временным разрешением порядка микросекунд вполне хватает числа монохроматических фотонов, содержащихся в импульсе излучения, вырезанного из СИ с помощью отражения от кремниевого монокристального монохроматора. Однако, при исследовании таким методом процессов с длительностью десятых долей пикосекунды и меньше чувствуется сильная нехватка интенсивности для набора нужной статистики в брэгговских отражениях даже при работе на мощнейших источниках СИ. Эту трудность можно преодолеть двумя способами: либо перейти к дифракционным съемкам методом Лауэ, который работает на «белом» рентгеновском излучении с шириной полосы несколько кэВ и о котором будет подробнее рассказано далее, либо несколько расширить линию квазимонохроматического излучения и таким образом существенно увеличить поток фотонов в первичном пучке, оставаясь в рамках обычной «монохроматической» дифрактометрии.

Расширить спектральную полосу используемого при измерениях излучения первичного пучка можно, взяв первую гармонику излучения из ондулятора напрямую без всякой монохроматизации. Например, из ондулятора U20 на накопительном кольце ESRF на первой гармонике можно получить линию рентгеновского излучения со спектральной шириной $\Delta E/E = 2,37$ %, что на три порядка больше, чем линия вырезаемая монокристальным монохроматором Si(111), спектральная ширина которой $\Delta E/E \approx 0.01$ %. Такое излучение уже нельзя назвать монохроматическим, хотя оно еще далеко от той ширины спектра, когда его можно считать «белым». Поэтому пучки такого излучения в шутку называют «розовыми». Увеличение интенсивности при замене излучения из монокристального монохроматора на ондуляторное излучение без дополнительной монохроматизации в данном случае достигает 460 раз (Wulff et al., 2003). Правда, при этом возникает отрицательный эффект, связанный с тем, что пики ондуляторного излучения имеют хвосты, длина которых может составлять $20\% \Delta E/E$, которые ухудшают профиль спектра первичного пучка. Это может приводить к перекрытию соседних дифракционных рефлексов. Хорошей альтернативой монокристальным монохроматорам и гармоникам ондуляторного излучения является отбор рентгеновских лучей из СИ с помощью синтетических многослойных тонкопленочных структур, производство которых сегодня постоянно растет (Ziegler et al., 2001; Headrick et al., 2002; Martynov et al., 2003; Martynov et al., 2004). C их помощью можно получать энергетическое разрешение порядка ~ 1 %, которое зависит от слоев монохроматора, что увеличивает поток фотонов в 20-40 раз, по сравнению с пучком, получаемым от монокристального монохроматора. Применение таких «розовых» пучков для сверхбыстрых измерений с атомным разрешением позволяет преодолеть проблему нехватки рентгеновских фотонов.

Рассмотренные способы и примеры стробоскопических исследований фотовозбужденных состояний в нашем случае являются лишь демонстрацией того, что с помощью рентгеновской дифракции можно изучать структуры, время жизни которых очень мало. Но главная цель рентгеновской кристаллографии с временным разрешением гораздо сложнее и амбициознее. Она претендует на то, чтобы дать исследователям инструмент для экспериментального изучения механизмов химических и биологических реакций. В процессе реальных реакций обычно происходит целый ряд промежуточных структурных изменений, а механизм реакции сильно зависит от типа и числа этих промежуточных структур, длительности их существования и способов, которыми одна короткоживущая структура переходит в другую. В механизмы этих реакций, как правило, вовлечено движение атомов и молекул и изменение их положения и состояния на пути от реагентов к продукту реакции. Однако структурные изменения в ходе реакции могут быть очень малы, поэтому для их экспериментальной регистрации требуется высокое пространственное разрешение эксперимента (дифракционные измерения до больших значений (sin θ)/ λ). Вдобавок эти структурные изменения могут происходить в течение пикосекунд или даже фемтосекунд, поэтому для их регистрации измерения должны проводиться с очень высоким временным разрешением. Мы уже видели, что проблемы с повышением скорости и точности ультраскоростных дифракционных измерений постепенно, но доволно быстро решаются, и уже сегодня реальными являются измерения с наносекндным разрешением. Нет сомнения, что с появлением новейших источников СИ типа ЛСЭ, ЛУР или комптоновских источников рентгеновского излучения очень скоро станут реальными дифракционные измерения с фемтосекундным временным разрешением. Но кроме технических проблем измерений, которые являются главным предметом рассмотрения данной книги, в исследованиях мехинизмов химических и биологических реакций с разрешением по времени есть еще и проблема интерпретации результатов измерения. Дело в том, что рентгеновские дифракционные измерения дают усредненную интегральную картину, которая сформирована смесью чем-то отличающихся промежуточных структур и структуры основного состояния, которая присутствует в исследуемом образце в определенный промежуток времени хода реакции. Как разделить эти структуры при анализе экспериментальных данных и выяснить различие между ними? Сегодня существует ряд подходов к такому анализу, и с некоторыми из них, а также результатами их практического применения, можно познакомиться, например, в работе (Rajagopal et al., 2004).

Если механизм реакции прост, то промежуточные структуры можно разделить, проведя съемки в разные последовательные моменты времени ее прохождения, а затем разделить структуры методом вычитания последовательных наборов данных. Но в случае сложных путей протекания реакции требуется более сложный метод анализа. По мнению авторов работы (Rajagopal et al., 2004), основанном на их опыте работы с разными методами, для аналитического разделения структур, регистрируемых при дифракционных исследованиях структурных превращений с разрешением по времени, наиболее перспективными могут быть способы основанные на методе разложения по особым значениям (SVD — singular value decomposition). Этот метод широко используется при анализе данных в спектроскопии (Henry and Hofrichter, 1992), так же, как и статистический метод кластерного анализа (Jain et al., 1999). Метод SVD уже давно и успешно применяется для разделения характеристик зависящих от времени и от длины волны, в том числе при исследованиях сложнейших биологических и биохимических систем с помощью абсорбционной спектроскопии с разрешением по времени (см., например, Ansari et al., 1994). Этот метод анализа также может применяться и уже применяется для сравнения и анализа разностных карт распределения электронной плотности в кристаллах, полученных с временным разрешением. Для каждой из этих карт определяется концентрация особых состояний и затем определяется вариация этих распределений в зависимости от времени. При таком анализе автоматически разделяются структурные и временные переменные. Одновременно с этим в методе наименьших квадратов, который применяется в этом анализе, происходит «фильтрация» неизбежнога шума эксперимента. Разработка и совершенствование алгоритмов, как SVD, так и кластерного анализа

сегодня ведется одновременно с попытками практического исследования механизмов конкретных реакций в сложных биологических и химических объектах с помощью рентгеновской кристаллографии с веременным разрешением (см., например, обзоры Moffat, 2002; Rajagopal et al., 2004).

Потребность в кристаллографии с высоким разрешением по времени очень велика. История развития техники и теории сверхскоростных дифракционных измерений структуры переходных и возбужденных состояний пока коротка, ей немногим больше десяти лет, но эти методы прогрессируют очень быстро. Если в начале 1990-х годов подобные исследования проводились крайне редко и были уникальными научными экспериментами, то сегодня трудно найти хотя бы один номер журналов Международного Союза Кристаллографов, в котором не было бы статьи на эту тему с результатами все новых исследований. Однако, пока этот экспериментальный метод все еще находится в «детском возрасте» и есть лишь несколько исследований, в которых структуры возбужденных состояний решены с атомным разрешением, остальные работы пока ограничиваются сравнением нескольких параметров возбужденного и основного состояния. Но тенденция и скорость развития методов рентгеноструктурных вместе с совершенствованием источников СИ и разработкой короткоимпульсных лазеров с высокой частотой повторения импульсов показывают, что довольно скоро станут обычными исследования атомной структуры на любых стадиях химических реакций и появится возможность отслеживания структурных превращений веществ в динамике. Уже сегодня для этого создаются специальные пучки и экспериментальные станции на новейших источниках СИ, которые специально предназначены для исследований распределения электронной плотности в фотовозбуждаемых кристаллах, особенно в металлоорганических веществах.

Новое поколение строящихся источников синхротронного излучения, в частности, Diamond в Великобритании и Soleil во Франции, могут предоставить уникальные возможности для исследования распределения плотности заряда в кристаллах при возбужденных состояниях. Например, на установке Дайэмонд кристаллография маломолекулярных веществ в возбужденных состояниях с помощью лазерного возбуждения и импульсного рентгеновского излучения, а также изучение распределения заряда при фотовозбуждении являются двумя из шести главных направлений исследования, которые предполагается проводить на строящейся экспериментальной станции для монокристальной дифрактометрии (Clegg et al., 2003). В этой экспериментальной станции дополнительно предусмотрена возможность проведения измерений с использованием аномального рассеяния. Эффект аномальной дифракции, как будет показан в следующих параграфах настоящей главы, является эффективным методом изучения структуры состояний с различающимся зарядом. С его помощью можно повышать контраст индуцированной светом структуры на фоне доминирующего основного состояния в области предполагаемых изменений в молекуле. На накопительном кольце Soleil тоже планируется пучок Cristal, который обеспечит такие же исследовательские возможности, причем этот пучок предназначен исключительно для исследований распределения электронной плотности. Оба упоминавшихся пучка и обе экспериментальные станции предназначены для исследования маломолекулярных кристаллов.

4.3.2. Структурные исследования с использованием аномальной дифракции. С появлением доступных для прикладных исследований настраиваемых по длине волны рентгеновских лучей из источников синхротронного излучения стало быстро расширяться применение эффекта аномального (или, лучше сказать, резо-

нансного) ¹) рассеяния в рентгеноструктурном анализе. Сегодня этот эффект широко применяется для:

- повышения дифракционного контраста определенных атомов кристалла и выявления распределения атомов с близкими факторами рассеяния по более чем одному типу кристаллографических позиций (рентгеновская дифрактометрия с избирательной чувствительностью к химическим элементам);
- определения заселенности кристаллографических позиций катионами одного элемента с разной степенью окисления (рентгеновская дифрактометрия с валентной чувствительностью);
- решения задачи экспериментального определения фаз структурных факторов при расшифровке структуры макромолекулярных органических кристаллов и белков [многоволновая (MAD) и одноволновая (SAD) аномальная дифрактометрия];
- расшифровки новых кристаллических структур по дифракционным данным от порошков без предварительной модели структуры (ab initio).

Основой для всех рентгеновских дифракционных методов, использующих эффект аномального рассеяния, является существенное (аномальное) изменение интенсивности дифракции с приближением длины волны излучения к краю поглощения какого-либо атома в веществе. Это изменение связано с особенностью процесса взаимодействия рентгеновских фотонов с атомом в условиях резонансного рассеяния (см. §1.8.2.2), выражающегося через атомный форм-фактор. Атомный фактор рассеяния рентгеновских лучей f при нормальной дифракции зависит от угла рассеяния heta и не зависит от длины волны 2). Однако, когда энергия ε рассеиваемого при дифракции рентгеновского излучения приближается к энергии края поглощения какого-либо химического элемента в образце, начинает происходить ионизация и рентгеновская флуоресценция, на которую расходуется часть энергии падающего пучка. Из-за этого часть рентгеновских фотонов рассеивается неупруго, то есть с изменением длины волны (энергии фотонов), и возникает зависимость атомного фактора рассеяния, а следовательно и структурного фактора рассеивающего кристалла, от длины волны падающего излучения. Этот эффект называют аномальным рассеянием рентгеновских лучей.

При работе на СИ экспериментатор волен выбирать рентгеновское излучение с любой длиной волны по своему усмотрению, в результате нередко, даже не желая того, он может попасть в область аномальной дифракции, или вернее сказать, в область дифракции с резонансным рассеянием рентгеновских лучей. Полученный в этом случае набор дифракционных данных может удивить и озадачить, например, тем, что в нем может быть нарушено правило Фриделя ³) и структурные факторы

¹) Об аномальном рассеянии см. §1.8.2.2.

²) Наиболее очевидным свидетельством этого является то, что при угле рассеяния $\theta = 0$ атомные факторы рассеяния химическими элементами равны числу электронов в их атомах (рис. 1.30).

³) Правило Фриделя гласит, что при нормальном рассеянии, когда атомный формфактор (1.79) является действительным числом, т.е. когда аномальная поправка f''равна нулю, амплитуды структурных факторов |F(hkl)| = |F(-h, -k, -l)|, а их фазы $\varphi(hkl) = -\varphi(-h, -k, -l)$. Такие рефлексы, соответствующие брэгговскому отражению от разных сторон одной кристаллографической плоскости, называют фриделевской парой. Однако при близости длины волны падающих на кристалл рентгеновских лучей к краю поглощения какого-либо атома кристалла величина мнимой части if'' атомного фактора рассеяния становится значительной и интенсивности брэгговских рефлексов, образующих фриделевскую пару, перестают быть равными, а их фазы больше не являются взаимно обратными, как в случае

F(hkl) и $F(\overline{hkl})$ могут оказаться не равными друг другу. Плохо это или хорошо? Плохо потому, что такие наборы данных трудно интерпретировать и нельзя обрабатывать с помощью обычного подхода к рентгеноструктурному анализу. Однако, если полученные данные рассмотреть с учетом резонансного рассеяния рентгеновских лучей (см. §1.8.2.2), то из этого отрицательного эффекта можно извлечь большую практическую пользу. Например, с помощью аномальной дифракции при рентгеноструктурном анализе можно повышать контрастность рассеяния рентгеновских лучей определенными атомами в исследуемом веществе и изучать именно их распределение в кристалле и даже выяснять степень их окисления в разных позициях в элементарной ячейке. Теория для таких исследований была разработана много лет назад (см., например, Джеймс, 1950), но долгие годы не находила широкого практического применения из-за трудностей экспериментальной реализации, в основном связанных с ограниченными возможностями выбора длины волны рентгеновского излучения, которые исчезли с появлением настраиваемого по длине волны синхротронного излучения. Сегодня экспериментальные методы с применением эффекта аномального рассеяния и селективной чувствительностью к определенным атомам получили широкое распространение и стали обычным средством для исследования поведения атомов в структуре органических и неорганических веществ.

Активное практическое применение методов аномальной дифракции в рентгеноструктурном анализе началось с появлением источников СИ второго поколения, дающих яркое настраиваемое по энергии рентгеновское излучение. Атомная селективность аномального рассеяния и его чувствительность к состоянию окисления катионов нашла широкое применение во время бума с исследованием структур оксидных высокотемпературных сверхпроводников в конце 1980-х годов. Вторым наиболее известным практическим применением методов аномальной дифракции, получившим самое широкое распространение, стало экспериментальное определение фаз структурных факторов при расшифровке структуры белков и биологических кристаллов. Аномальная дифракция позволила в значительной степени отказаться от трудно реализуемого метода изоморфного замещения, который раньше был практически единственным способом рентгеноструктурного анализа белков. Сегодня сильнейшими стимулами для развития теории и методов рентгеновской кристаллографии с применением аномального рассеяния являются главным образом два научно-технологических направления — это исследование генома человека и связанная с ним необходимость расшифровки структуры сложных белков, а также бурно развивающаяся разработка новых катализаторов, для которой требуется знать состояние и поведение определенных химических элементов в структуре катализатора.

4.3.2.1. Теоретические основы методов аномальной дифракции. Изменение атомного фактора f в зависимости от длины волны излучения в условиях аномального рассеяния учитывают с помощью добавки к его основной («нормальной») части f_0 дисперсионных («аномальных») поправок f' и f'', учитывающих его энергетическую зависимость. Эти поправки проявляются при близости энергии излучения к энергии скачка поглощения рассеивающего элемента. С учетом дисперсионных поправок выражение для атомного фактора рассеяния можно записать в виде

$$f(\theta,\varepsilon) = f_0(\theta) + f'(\theta,\varepsilon) + if''(\theta,\varepsilon).$$
(4.20)

В данном представлении функция атомного рассеяния $f_0(\theta)$ является атомным фактором нормального рассеяния (1.78), монотонно зависящим только от угла рассеяния

нормального рассеяния. Другими словами можно сказать, что аномально рассеивающему атому уже не все равно с какой стороны на него смотреть, с противоположных сторон он выглядит по разному.

 θ или от $(\sin \theta)/\lambda$, тогда как поправки, действительная $f'(\theta, \varepsilon)$ и мнимая абсорбционная $(f''\theta, \varepsilon)$, зависят еще и от длины волны излучения и становятся значимыми с ее приближением к длине волны скачка поглощения ¹). Хотя в формуле (4.20) мы использовали обобщенную запись, где зависимость от θ проставлена во всех членах уравнения, на самом деле, как показывают многочисленные исследования (см. Creagh & McAuley, 1992), величина дисперсионных поправок f' и f'' от угла рассеяния не зависит, а угловой зависимостью атомный фактор рассеяния обязан только f_0 члену ²).

Величина изменения коэффициента рассеяния рентгеновских лучей в области скачка поглощения (резонансное поглощение) сильно зависит от числа электронов рассеивающего атома, вовлекаемых в процесс поглощения, и менее сильно от координационного окружения резонансно поглощающего атома. Эти факторы влияют на вероятность перехода внутренних электронов, возбуждаемых рентгеновскими квантами, из стабильного состояния на свободные валентные уровни или в межатомное пространство. При резонансных переходах внутренних электронов атома на свободные внешние энергетические уровни поглощается большое количество энергии пучка рентгеновских лучей, что приводит к скачку поглощения. Этот скачок в некоторых случаях может быть настолько велик, что в непрерывном спектре рентгеновских лучей, прошедших через поглощающий образец или рассеянных от него, появляются светлые полосы, называемые *белыми линиями* (Lonsdale, 1962; James, 1969).

Спектральное положение этих линий соответствуют длине волны равной положению края поглощения резонансно поглощающего атома (см., § 1.5.2). Сложность структуры белых линий около одного скачка поглощения может быть различной в зависимости от серии скачка поглощения, а также от структуры и химической связи вещества, в котором находится поглощающий атом, что называют тонкой структурой спектра поглощения ³). Реальный характер зависимости поглощения от энергии рентгеновских лучей в области края, а также вид соответствующих функций аномального рассеяния $f''(\lambda)$ и $f'(\lambda)$ в этой области показан на рис. 4.9.

Степень увеличения поглощения в области скачка зависит от ширины энергетических уровней K или L, с которых происходят переходы электронов при поглощении рентгеновских фотонов. Ширина этих уровней растет с ростом атомного номера химического элемента⁴). Кривая зависимости $f''(\lambda)$ копирует ход зависимости коэффициента поглощения $\mu(\lambda)$ или сечения σ_{PE} фотоэлектронного поглощения от длины волны, а функция $f'(\lambda)$ связана с этой кривой соотношением Крамерса–Кронига (1.80). По своей природе мнимая дисперсионная поправка f'' всегда положительна,

¹) Наличие мнимой единицы в формуле (4.17) совсем не означает, что в условиях аномального рассеяния атомный фактор становится чем-то не реальным, а является формой математической записи на плоскости реально существующего факта сложения векторов.

²) Этот удачный факт позволяет использовать для экспериментального определения функций аномального рассеяния любые методы, не беспокоясь об угле, при котором проводятся измерения. Одинаково правильные значения аномальных членов атомного фактора можно получить, например, измеряя флуоресценцию или показатель преломления рентгеновских лучей в исследуемом веществе, или сравнивая интенсивности симметрически эквивалентных брэгговских рефлексов от монокристалла, измеренные на разных длинах волн и при разных углах рассеяния.

³) О тонкой структуре спектров поглощения рентгеновских лучей, известной также под названием XAFS, и ее использовании для исследования структуры веществ будет подробно рассказано в следующей гл. 5.

⁴) Например, энергия уровня *К* составляет 1,01 эВ для ванадия (номер 23) и 10,6 эВ для йода (номер 53).



Рис. 4.9. (*a*) Рентгеновский спектр поглощения от белка с подстановкой фрагмента Se-Met (селенометонин). Спектр измерен около края поглощения селена флуоресцентным методом на ондуляторном излучении пучка 19ID /APS в Центре структурной биологии (SBC). (*б*) Кривые аномального рассеяния, рассчитанные с помощью компьютерной программы CHOOCH по данным, показанным на рис. (*a*). Из рисунка (*б*) видно что дисперсионные члены атомного фактора не равны нулю даже вдали от резонансного рассеяния, поэтому по их абсолютной величине нельзя судить о величине эффекта аномального рассеяния, а характеристикой эффекта является высота пиков изменения этих функций относительно их фона. (перерисовано из Walsh et al., 1999)

а действительная поправка f' всегда отрицательна. Величина f' существенно зависит не только от атомного номера, но и от химической связи данного элемента в соединении. Например, f' для Zn, определенная по коэффициенту поглощения у K края, составляет около -9 электронов в металле и -11,6 электронов для Zn^{2+} в гидрате тартрата цинка (Templeton L. & Templeton D., 1988). Из-за тонкой структуры спектров поглощения энергетическое положение максимальных скачков также различно для элемента в разных состояниях и отличается от теоретически предсказываемого для свободных атомов ¹).

Рентгеновская дифрактометрия с избирательной чувствительностью к химическим элементам использует дифракционные измерения на двух длинах волн, при которых из-за аномального рассеяния сильно отличается величина атомного фактора рассеяния выбранного элемента. Анализируемым сигналом здесь является разность измеренных величин $I(\vec{H})$.

Как известно, структурный фактор для брэгговского отражения кристаллом, содержащим *n* атомов в элементарной ячейке, выражается формулой

$$\vec{F}_{\lambda k}(\vec{H}) = \sum_{n} f_{\lambda k,n} \exp\left(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{n}\right) T_{n},\tag{4.21}$$

где T_n температурный параметр для атома n, а величина $f_{\lambda k}$ является зависящим от длины волны атомным фактором рассеяния. Индекс k введен для нумерации разных

¹) По этой причине, во избежание ошибок при проведении экспериментов с аномальным рассеянием, величину f'' и положение скачка поглощения следует определять экспериментально, например, сканированием спектра поглощения в интервале ± 200 эВ около теоретического значения скачка поглощения. Формулы, необходимые для вычисления значений f, f' и f'', как теоретически, так и по результатам измерения флуоресценции или поглощения рентгеновских лучей, можно найти, например, в работах Chantler (1995), Chantler (2000), Chantler (2005)

длин волн, на которых проводятся измерения. Если есть два измерения структурного фактора на двух разных длинах волн (k = 1, 2), одна из которых λ_1 почти равна длине волны края поглощения выбранного элемента, а вторая λ_2 удалена от края поглощения, то разность между полученными значениями определяется только аномально рассеивающими атомами с номерами *j*. Эту разность можно выразить математически, как (Coppens, 1992)

$$\begin{split} \Delta \vec{F}_{\lambda 1,\lambda 2}(\vec{H}) &= \vec{F}_{\lambda 1}(\vec{H}) - \vec{F}_{\lambda 2}(\vec{H}) = \sum_{j} \left(\Delta f'_{j} + i\Delta f''_{j} \right) \exp\left(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{j}\right) T_{j} = \\ &= \sum_{j} \left\{ \left[\Delta f' \cos\left(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_{j}\right) - \Delta f'' \sin\left(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_{j}\right) \right] + \\ &+ i \left[\Delta f'' \cos\left(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_{j}\right) + \Delta f' \sin\left(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_{j}\right) \right] \right\} T_{j} \equiv \Delta \vec{F}_{r} + \Delta \vec{F}_{i}. \end{split}$$
(4.22a)

В случае центросимметричной структуры это выражение можно привести к виду

$$\Delta \vec{F}_{\lambda 1,\lambda 2}(\vec{H}) =$$

$$= \sum_{j} \left[\Delta f' \cos\left(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_{j}\right) + i\Delta f'' \cos\left(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_{j}\right) \right] T_{j},$$
(4.22)



Рис. 4.10. Определение значения величин δF и ΔF (см. Coppens,

1992)

Здесь $\Delta \vec{F}_{\lambda 1,\lambda 2}$ является разностью двух векторов на комплексной плоскости, изображенной на рис. 4.10, из которого можно также понять смысл участвующих в этой разности векторов ¹).

Экспериментальное измерение $I(\vec{H})$ дает разность δF между величинами (модулями) $F + \delta F$ и F двух векторов

$$\delta F = |F + \Delta F| - |F| = \left[(F_r + \Delta F_r)^2 + (F_i + \Delta F_i)^2 \right]^{1/2} - \left(F_r^2 + F_i^2 \right)^{1/2}.$$
 (4.23)

Для интерпретации уравнения (4.23) надо знать фазы рефлексов, а следовательно, модель структуры.

Если структура вещества известна, то оба набора экспериментальных данных можно анализировать совместно с помощью метода наименьших квадратов, т.е. прямо использовать выражение (4.22) для определения фазы. В случаях центросимметричных или почти центросимметричных структур при малый величинах f'' эти разности можно проанализировать и без знания полной структуры кристалла. Для

¹⁾ Из выражений (4.22а) и (4.22) следует один важный вывод, связанный с законом Фриделя, который в случае нормального рассеяния утверждает, что $|\vec{F}(\vec{H})| = |\vec{F}(-\vec{H})|$. При аномальном рассеянии в случае центросимметричной структуры кристалла этот закон продолжает выполняться, поскольку четная функция косинус в формуле (4.22) от знака не зависит, и интенсивность брэгговских рефлексов во фриделевских парах должна быть одинаковой. Но в формуле (4.22а) присутствуют синусы, которые не уничтожают знак минус, и суммы становятся различны для положительных и отрицательный векторов обратной решетки. Это означает, что в случае нецентносимметричных кристаллов равенство Фриделя при аномальном рассеянии нарушается и интенсивности рефлексов во фриделевских парах становятся разными.

малых величин F_i выражение (4.23) можно упростить до вида

$$\delta F = \left(F^2 + 2F\Delta F_r + \Delta F_r^2 + \Delta F_i^2\right)^{1/2} - F = F\left(1 + \frac{2\Delta F_r}{F} + \frac{\Delta F_r^2}{F^2} + \frac{\Delta F_i^2}{F^2}\right)^{1/2} - F.$$
(4.24)

Если $\Delta F_{r,i} \ll F$ и $(1 + \Delta)^{1/2} \approx 1 + \Delta/2$, то

$$\delta F \approx \Delta F_r + \frac{\Delta F_r^2}{2F^2} + \frac{\Delta F_i^2}{2F^2} \approx \Delta F_r.$$
(4.25)

1 /0

Альтернативным методом определения ΔF_r в центросимметричном случае может быть вычисление разностей величин F^2

$$\begin{split} l\delta F^2 &= |(F + \Delta F)|^2 - |F|^2 = \left| (F + \Delta F_r)^2 + \Delta F_i^2 \right| - |F^2| = \\ &= F^2 + 2F\Delta F_r + \Delta F_r^2 + \Delta F_i^2 - F^2 \approx 2F\Delta F_r \text{ при } \Delta F_{r,i} \ll F. \end{split}$$
(4.26)

При известном знаке F знак ΔF_r можно определить из $\Delta F_r = \text{sign}(F)\delta F$. Если есть полный набор данных, то для расчета разностных карт Фурье и определения по ним распределения аномально рассеивающих атомов можно использовать формулу (4.26).

4.3.2.2. Экспериментальное определение функций аномального рассеяния. Наиболее точным методом определения функций аномального рассеяния f' и f''является метод измерения показателя преломления рентгеновских лучей, хотя подобные измерения требуют специального оборудования, сильно отличающегося от рентгеновского дифрактометра. Принцип этого метода основан на однозначной связи между показателем преломления и атомным фактором рассеяния, подобной той, которая существует в оптике между рассеянием и преломлением света (Иверонова и Ревкевич, 1978; Feil, 2002). Как известно (см. §1.4.1), абсолютный показатель преломления рентгеновских лучей при переходе из вакуума в конденсированную среду определяется отношением их фазовых скоростей в вакууме и среде ($n = c/v = \lambda/\lambda'$). Точное вычисление, как атомного фактора, так и показателя преломления рентгеновских лучей возможно только в рамках квантовой теории рассеяния с учетом релятивистских эффектов (Caticha-Ellis, 1981; Coppens, 1992, глава 6; Feil, 2002), но характер связи между ними можно выяснить, рассматривая рассеяние электромагнитной волны колеблющимися электронами в дипольном приближении классической теории рассеяния электромагнитного излучения. Преломление в рамках этой теории можно рассматривать, как томсоновское рассеяние вперед, т.е. под углом равным нулю. Если среда, через которую проходит рентгеновский луч, состоит из N одинаковых заряженных частиц на единицу объема (например, слой, состоящий из свободных электронов), каждую из которых можно рассматривать, как дипольный осциллятор, то показатель преломления при переходе луча из вакуума в эту среду может быть записан в виде (Caticha-Ellis, 1981; Feil, 2002)

$$n = 1 - \frac{2\pi N e^2}{m\omega^2} f,$$
 (4.27)

где ω — угловая частота падающего излучения, f — коэффициент рассеяния каждой частицей. Понятно, что отличие показателя преломления от единицы указывает на фазовый сдвиг излучения при рассеянии вперед. В веществе электроны не свободны, поэтому и их колебания испытывают некоторое «торможение» из-за связи с атомом. В результате амплитуда электромагнитной волны, рассеиваемой электроном вперед, оказывается меньше амплитуды вынуждающей первичной волны и сдвигается по фазе. При рассмотрении рассеяния атомами эти эффекты сдвига фазы и ослабления

амплитуды электромагнитной волны учитываются комплексной записью атомного фактора рассеяния (4.23). Логично сделать то же самое и для показателя преломления, если он связан с коэффициентом рассеяния, т.е. записать его в форме комплексного числа

$$n = 1 - \alpha - i\beta. \tag{4.28}$$

Если коэффициент рассеяния f в формуле (4.27) представить в виде аналогичном формуле (4.23), то из (4.27) и (4.28) можно написать

$$\alpha = \frac{2\pi N e^2}{m\omega^2} (f_0 + f'), \qquad \beta = \frac{2\pi N e^2}{m\omega^2} f''.$$

То же самое можно получить, рассматривая прохождение рентгеновского луча через конденсированную среду, состоящую из атомов одного сорта, но в формулах вместо коэффициента рассеяния электроном уже будет атомный фактор рассеяния. Для полиатомного конденсированного вещества, состоящего из атомов разного сорта с числом атомов сорта j в единице объема среды равным N_j , можно показать (Caticha-Ellis, 1981; Coppens, 1992, глава 6), что действительный α и мнимый β члены показателя преломления рентгеновских лучей выражаются через члены атомного фактора рассеяния (4.23) формулами

$$\alpha = \frac{\lambda^2 e^2}{2\pi m c^2} \sum_{j=2}^{2} N_j (f_{0j} + f'_j), \qquad (4.29)$$

$$\beta = \frac{\lambda^2 e^2}{2\pi m c^2} \sum N_j f_j''. \tag{4.30}$$

В этих выражениях α отвечает за сдвиг фазы, а β за изменение амплитуды волны, т. е. за ослабление интенсивности преломленного пучка рентгеновских лучей. Угол рассеяния в формулах (4.29) и (4.30) равен нулю, так как для анализа преломления рассматривается случай рассеяния вперед. Это практически не сказывается на величине дисперсионных членов атомного форм-фактора, которые определяются внутренними электронами атомов, а поэтому практически не зависят от угла рассеяния, но при этом делает действительный член f_0 известной константой для каждого атома, переводя формулу (4.29) к виду (3.26), что устанавливает прямую пропорциональность между действительным членом α показателя преломления и частью f' атомного фактора.

Прецизионное измерение показателя преломления рентгеновских лучей выполняется с помощью специального прибора, называемого рентгеновским интерферометром. Теория и практика рентгеновской итерферометрии и способы определения показателя преломления n по получаемым картинам муара подробно рассмотрены в книге (Пинскер, 1982, глава 10). В рентгеновском интерферометре монохроматический рентгеновский луч с помощью специального монокристалла делится на два когерентных пучка, один из которых пропускается через исследуемый образец, а второй проходит мимо, а потом эти пучки снова сводятся вместе. Фаза волны в пучке, прошедшем через образец, изменяется, поэтому при встрече со своим двойником не испытавшим преломления он образует картину муара. По полосам этой картины можно с высокой точностью измерить величину сдвига фазы и по ней прямо рассчитать показатель преломления и величину f'. Метод прямого измерения $f'(\varepsilon)$ с помощью рентгеновского интерферометра на синхротронном излучении, реализованный на накопительном кольце DORIS подробно изложен в работе (Bonse & Hartman-Lotsch, 1984). В этой работе приведены величины $f'(\varepsilon)$, измеренные с помощью интерферометра на образцах кобальта, никеля и меди. Использовавшаяся в этом исследовании установка позволяла проводить измерения как в режиме интерферометрии, так и

в режиме поглощения, по результатам которого сначала определялись величины $f''(\varepsilon)$, которые потом с помощью соотношения Крамерса–Кронига пересчитывались в $f'(\varepsilon)$. Достоинство данного метода заключается в возможности использования для измерений поликристаллических образцов.

Показатель преломления можно также измерять по критическому углу полного внешнего отражения (см. формулы (3.28) и (3.29)), используемому в рентгеновских зеркалах. Однако в этом случае нужно не только специальное оборудование, но и специально подготовленные гладкие образцы, которые можно приготовить далеко не из всех исследуемых веществ.

Экспериментальное определение дисперсионных поправок атомного фактора рассеяния может быть также выполнено по спектрам поглощения, благодаря прямой пропорциональности между коэффициентом поглощения рентгеновских лучей и мнимой частью (f'') дисперсионной поправки атомного фактора рассеяния (4.30) ¹). Для многоатомного кристалла эта пропорциональность выражается с помощью оптической теоремы ²), устанавливающей связь между рассеянием и сечением поглощения лучей при прохождении через вещество, и может быть описана формулой (см. например, James, 1969; Caticha-Ellis, 1981; Coppens, 1992, или Chantler, 1995)

$$\mu = \left(\frac{4\pi e^2}{m\omega c}\right) \sum N_i f'_i(\omega) = \left(\frac{2\lambda e^2}{mc^2}\right) \sum N_i f''_i(\lambda), \tag{4.31}$$

в которой ω обозначает циклическую частоту рентгеновского излучения, а λ его длину волны. Величина N_i определяет число атомов сорта i в единице объема исследуемого вещества. В данном выражении величины f'' измеряются в электронных единицах (числом электронов). С учетом того, что классический радиус электрона (классическая амплитуда рассеяния электроном) $e^2/mc^2 \approx 2,82 \cdot 10^{-15}$ м, формулу (4.31) можно представить в более удобном для вычислений виде

$$\mu(\lambda) = 0.564 \cdot 10^{-14} \lambda N f''(\lambda). \tag{4.32}$$

В этой формуле длина волны λ измеряется в [м], число N атомов в единице объема [м⁻³], линейный коэффициент поглощения μ в [м⁻¹]. Соответствующее значение действительной части (f') вычисляется по известному значению мнимой части дисперсионной поправки (f'') с помощью соотношения Крамерса-Кронига (1.80). Пример пересчета спектра поглощения в кривые аномального рассеяния показан на рис. 4.9.

Поскольку интегрирование в формуле (1.80) должно быть в бесконечных пределах, то при определении $f'(\lambda)$ недостающие точки экспериментально кривой $f''(\lambda)$ вдали от края поглощения обычно дополняют теоретическими значениями,

$$n(\varepsilon) = 1 - \alpha(\varepsilon) - i\beta(\varepsilon) = 1 - \left(\frac{h^2 c^2 r_0}{2\pi\varepsilon^2}\right) \sum_{j}^{\text{atomain}} N_j \left[f_j^0(0) + f_j'(\varepsilon) + if_j''(\varepsilon)\right],$$

а также дает формулу (4.31).

¹) См., например, Иверонова и Ревкевич (1978) или Feil (2002).

²) Оптическая теорема в квантовой теории рассеяния (см. Физ. энцикл. Т. 3. С. 423; или James, 1969) определяет соотношение между полным сечением рассеяния $\sigma_t = \sigma_{\rm ynp} + \sigma_{\rm неупр}$ и мнимой частью фактора рассеяния $f(\theta)$ при рассеянии на нулевой угол ($\theta = 0$): $\sigma_t = (4\pi/k) \Im f(\theta = 0)$, где k — волновое число. Как следствие, оптическая теорема указывает соотношение комплексного показателя преломления n с коэффициентами нормального (томсоновоского) рассеянии под нулевым углом (переднее рассеяние) $f^0(\theta = 0)$ и с коэффициентами резонансного рассеяния f' и f'' всех атомов образца в зависимости от энергии фотонов падающего излучения ε :

например, рассчитанными по методу Кромера и Либермана (Cromer, & Libermann, 1970), использующему для анализа рассеяния рентгеновских лучей электронами атома квантовую теорию поля и релятивистские волновые функции. Для расчета кривых аномального рассеяния по спектрам поглощения разработаны компьютерные программы, выполняющие обработку экспериментальных данных практически в автоматическом режиме, например, уже упоминавшаяся программа CHOOCH (Evans & Pettifer, 2001).

При использовании метода аномального рассеяния для определения специфических позиций в кристаллах или фаз структурных факторов при рентгеноструктурном анализе¹) обычно требуется, чтобы число аномально рассеивающих атомов в процентном отношении было небольшим (см. Walsh et al., 1999), поэтому сигнал от них составляет небольшую часть общей интенсивности рассеяния кристаллом и для его регистрации требуется достаточно точное и чувствительное измерительное оборудование. Для измерений «аномального» поглощения от подобных образцов при малой концентрации резонансно поглощающий центров наиболее подходит метод флуоресцентного измерения спектра поглощения (принцип и техника этого метода рассматриваются в разд. 5.5 и § 5.5.2), обладающей очень высокой чувствительностью. Кроме того этот метод интересен тем, что способен работать с образцами, размер которых меньше размера пучка рентгеновских лучей, что чаще всего случается в рентгеновских дифракционных исследованиях монокристаллов.

Для того, чтобы измерять поглощение по интенсивности рентгеновской флуоресценции, необходимо иметь двухкристальный монохроматор высокого энергетического разрешения, способный отбирать из пучка СИ длины волн с малым шагом сканирования спектра поглощения, аналогичный тем, которые применяются на экспериментальных станциях для XAFS спектроскопии (см. гл.5). Как видно из рис.4.9, энергетический интервал проявления скачка поглощения очень мал (в данном случае около 5 эВ), и в этом узком интервале требуется получить хотя бы 3 измерения на разных длинах волн, а желательно больше. В принципе, флуоресцентные измерения для определения аномальной поправки f'' можно провести на том же дифрактометре на пучке синхротронного излучения, на котором проводится рентгеноструктурный эксперимент, если он имеет плавно настраиваемый монохроматор и рентгеновский детектор с хорошим энергетическим разрешением, а также некоторые дополнительные устройства, которые используются в флуоресцентных методах измерения спектра поглощения (§ 5.5.2). Однако, дифрактометр не всегда является оптимальным устройством для подобных измерений. В наиболее сложных случаях для измерения тонкой структуры спектра поглощения приходится использовать специализированные флуоресцентные спектрометры. Метод вычисления аномальных членов атомного фактора по результатам измерения рентгеновской флуоресценции подробно описан в работе (Evans & Pettifer, 2001).

Существуют и другие способы экспериментального определения аномальных поправок к атомному фактору (см. разд. 6.2 в Coppens, 1992). Методом определения величины f', который, также как и рассмотренный выше метод измерения флуоресценции не требует специального оборудования и может быть реализован с помощью обычного дифрактометра, является вычисление значений f' по интегральным интенсивностям брэгговских рефлексов от монокристалла, измеренным с высокой точностью на длине волны рентгеновского излучения около края поглощения. Процедуры для подобных вычислений сегодня имеются во многих пакетах компьютерных

¹) Об использовании аномально рассеивающих центров в рентгеноструктурном анализе см. далее, например, в обсуждении метода MAD.

программ для структурного анализа по дифракционным данным ¹). В работе (Suortti et al., 1985) на поликристалле Ni с помощью синхротронного излучения испытан новый метод определения фактора аномального рассеяния — метод абсолютного измерения интенсивности дифракции от поликристаллического образца в области скачка поглощения и определение дисперсионного члена f' по результатам этого измерения. Полученная в работе (Suortti et al., 1985) величина с точностью 0,2 электрона совпадала с результатами определения этой величины другими методами, такими, как метод поглощения или метод рентгеновской интерферометрии.

Для определения $f'(\varepsilon)$ также можно использовать стандартный метод уточнения кристаллической структуры, в который эта величина включается в качестве уточняемого параметра. Такой метод применялся уже много лет назад в работе Will et al.(1987) для определения f'(arepsilon) около L_{III} края поглощения атома Yb в образце Yb₂O₃ по дифрактограммам порошка, полученным на синхротронном излучении. Однако, поскольку одновременно с определяемой величиной $f'(\varepsilon)$ должен уточняться и масштабный фактор для всего набора данных, то в этом методе велика вероятность корреляций уточняемых параметров, если вклад в рассеяние от рассматриваемого элемента является преобладающим. Велика также вероятность искажения результатов из-за корреляции уточняемой величины с тепловыми параметрами атома. Поэтому результаты подобного уточнения надо интерпретировать с большой осторожностью. Для устранения искажений результата корреляциями от теплового параметра иногда прибегают к определению этого параметра из другого независимого эксперимента, например, из монокристального структурного анализа или нейтрон-дифракционных экспериментов, и включают полученную величину в качестве фиксированной в массив данных для уточнения f' по экспериментальным наборам, полученным на порошках.

4.3.2.3. Структурные задачи, решаемые с помощью аномальной дифракции. Повышение контраста для анализа заселенности атомных позиций. Аномальное рассеяние является очень чувствительным инструментом для выявления распределения, плохо различимых при обычной дифракции соседних элементов по более чем одному типу кристаллографических позиций. Интересно отметить, что в этом отношении рентгеновские лучи дают сравнимый или даже более высокий контраст чем нейтроны для примерно половины элементов в периодической таблице.

Показательным примером может служить исследование структуры высокотемпературных сверхпроводников, рассмотренное в Coppens, (1992). Например, сверхпроводник 2212 Ві-Sг-Cа-Cu-O состоит из двух слоев CuO₂ разделенных слоем катионов, состоящим главным образом из Ca и Sr. Другие слои состоят из висмута и кислорода и содержат атомы стронция и кислорода, причем число атомов стронция преобладает. Заселенности катионных позиций может изменяться, например, из-за подстановки в материал двухвалентных атомов (Ca или Sr) в дополнение к трехвалентному атому (Bi). Такая подстановка сказывается на формульной валентности атомов Cu, поэтому для понимания свойств сверхпроводника важно знать расположение замещающих атомов в структуре. Атомный фактор висмута сильно меняется в непосредственной близости от его края поглощения $L_{\rm III}$, который находится при 0,924 Å (или 13,42 кэВ). Из кривых поглощения с помощью метода Кромера и Либермана были получены значения f' равные -18,56 и -9,51 электрон соответственно при длинах волн $\lambda = 0,9243$ и 0,9600 Å (см. рис.4.11). В то же время факторы

¹) Например, в широко известном пакете SHELX программ для структурного анализа (Schneider and Sheldrick, 2002).

рассеяния других атомов материала в этой области длин волн почти не меняются (вариация их значений < 0,15 электрон).

Для выявления заселенности катионных позиций атомами Ві использовались измерения дифракционных наборов данных на длине волны из области наибольшего

сигнала аномального рассеяния. Для проведения измерений была выбрана длина волны $\lambda_1 = 0,9243$ Å, т.е. в непосредственной близости от края L_{III} поглощения Ві, но не на самой вершине пика резонансного поглощения, а около начала его роста (см. рис. 4.11), где наблюдался минимум провала зависимости $f'(\lambda)$. Длина волны, выбранная для получения набора данных без эффекта аномального рассеяния, равнялась $\lambda_2 = 0,9600$ А. Эксперименты по сбору дифаракционных данных выполнены на пучке SUNY X3 источника синхротронного излучения NSLS. Результаты корректировались на поглощение с использованием коэффициентов, полученных из экспериментальной кривой рис. 4.11.

Относительное масштабирование двух наборов данных (полученного на λ_1 и λ_2) и приведение их к единой шкале проводилось методом наименьших квадратов, а хорошее качество этого масштабирования подтверждено отсутствием заметных особенностей в плоскости Cu-O на разностных картах Фурье ΔF .

Предварительно структура данного образца уточнялась по набору данных, измеренному на излучении Мо $K\alpha$, в котором также содержались сателлитные рефлексы (Petricek et



Рис. 4.11. Функция поглощения около края поглощения $L_{\rm III}$ висмута в Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (верх), и теоретическое изменение f' (низ, энергетическое разрешение 3 эВ). Стрелкой показано положение минимума f' относительно линии спектра поглощения. Рисунок взят из Coppens, (1992)

al., 1990). При уточнении были получены довольно большие значения заселенности атомами Ві позиций около атомов Sr в стронций-содержащем слое и около позиций Ca/Sr в слое между двумя плоскостями медь-кислород. Это позволило в дальнейшем из обычных данных лабораторной дифрактометрии определить соотношения Ca/Sr в позиции Ca/Sr/Bi и концентрацию вакансий в позиции Sr/Bi. При фиксации заселенностей Bi в данных с аномальным рассеянием получилось, что заселенность Sr в первой из двух упомянутых выше позиций составила 19(5) %, концентрации вакансий во второй из этих позиций составила 14(2) %. Данный пример показывает ценность метода дифрактометрии с избирательной чувствительностью к элементам для исследований часто встречающихся проблем определения разупорядочения заселенности в неорганических веществах.

Метод разностного аномального рассеяния применялся при исследовании образцов $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_7$, допированных катионами M = Fe (x = 0,3 и 0.5), Co (x = 0,2

и 0.5), Ni (x = 0,3) и Zn (x = 0,3) и проведенном в работе Howland et al.(1989) с помощью порошковой дифрактометрии. Соединение YBa₂Cu₃O₇ характерно тем, что замена в нем атомов меди на переходные 3d элементы очень сильно влияет на его сверхпроводниковые свойства. В этой связи важно знать, в какие из двух неэквивалентных кристаллографических Cu позиций попадают атомы замещающего элемента. Этими позициями в данном случае являются так называемые «цепочечные» позиции и «плоскостные» позиции.

Обычно для решения подобных задач используют нейтронную дифрактометрию. Однако при малой концентрации заместителей эта задача для нейтронной дифракции очень трудна, поскольку длина рассеяния для Fe, Ni и Zn не сильно отличается от длины рассеяния Cu (соответственно в порядке перечисления длины рассеяния равны 9,5, 10,3 и 5,7 фм по сравнению с 7,7 фм для Cu)¹). При энергии рентгеновских фотонов примерно на 10 эВ ниже энергии К-края поглощения контраст рассеяния рантгеновских лучей оказывается более чувствительным к замещающим элементам в позициях Cu. Из анализа, основанного на рассмотрении интегральной интенсивности нескольких специально выбранных рефлексов с фиксированными координатами атомов, Howland et al. (1989) сделали вывод, что Fe и Co преимущественно занимают цепочечные позиции Cu(l), а атомы Ni и Zn распределены приблизительно статистически по позициям Cu(l) и Cu(2).

Метод определения заселенности разных позиций какими-либо атомами по разностным картам Фурье с использованием дифракционного контраста, создаваемого с помощью аномального рассеяния, сегодня применяется очень широко и успешно. Например, в работе (Joubert et al., 1998) с его помощью по данным порошковой дифрактометрии удалось уточнить распределение атомов Ni, Mn, Al и Co по двум положениям в материалах электродов батарей LaNi_{3,55}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_{0,75} (пространственная группа P₆/mmm).

Еще одной практически важной областью химии и материаловедения, где применение аномальной дифракции с селективной чувствительностью к элементам очень эффективно, является исследования микропористых материалов, в частности цеолитов, которые играют все большую роль в современной технике и технологиях.

Микропористые материалы — это кристаллические вещества с соединяющимися между собой пустотами или каналами, размеры которых обычно от 3 Å до 20 Å, т. е. сравнимы с размерами молекул. Большая внутренняя площадь поверхности и большой объем пустот при их предельно малых размерах, если в них присутствуют функциональные центры, распределенные по внутренним поверхностям, делает микропористые материалы очень активными. В большинстве случаев разрабатываемые материалы этого типа предназначены для использования в качестве катализаторов или подложек для катализаторов для нефтяной промышленности либо в качестве молекулярных сит. Среди новейших применений микропористых материалов можно отметить, создание на их основе новых опто-электронных приборов, биологических материалов и имплантов, химических сенсоров и мембран для разделения газов, а также аккумуляторов газов (см. обзор Marlow et al., 2002).

Самую большую группу микропористых материалов представляют цеолиты. Цеолиты с их хорошо организованной регулярной системой пор и полостей являются почти идеальными материалами для удерживания наночастиц, например, окислов переходных металлов, которые также могут вовлекаться в процесс катализа. Встраивание в цеолит небольшого количества малых атомов переходных металлов сильно влияет на их восстановительно-окислительную активность. Знание структуры этих материа-

¹) фм — фемтометр.

лов необходимо для понимания и прогнозирования их макроскопических физических и химических свойств. Важно знать координацию, расположение, степень окисления и силу связи двухвалентных и других ионов переходных металлов, встраиваемых в структуру, которые изменяют электрический заряд каркаса и сильно влияют на активность и селективность микропористых материалов в каталитических и других реакциях. Дифракционные методы лабораторной монокристальной дифрактометрии, которые обычно дают наиболее полный ответ на такие структурные вопросы, в случае микропористых материалов не всегда способны сделать это с достаточной надежностью. Главной проблемой здесь является малый размер кристаллов, которые можно получить из этих материалов, чтобы воспользоваться монокристальной дифрактометрией. Из-за этого часто приходится прибегать к расшифровке структуры по дифракционным данным, полученным на порошках. Но и здесь возникает проблема, связанная с малой концентрацией, а часто и хаотическим распределением активных ионов металла по позициям в отрицательно или положительно заряженных каркасах цеолита. В этом случае обычные дифракционные методы рентгеноструктурного анализа оказываются бессильны выявить такие позиции, а тем более определить их заселенность. Однако эти задачи можно решать с помощью синхротронного излучения и аномальной дифракции. Ряд исследований, выполненных на алюмофосфатах и цинкофосфатах с помощью метода МАД, довольно подробно описан в обзоре Helliwell M. (2000).

Примером структурного исследования микропористого материала с помощью аномальной дифракции может служить анализ распределения атомов Со изоморфно замещающих часть атомов Zn в цинкофосфате CoZnPO-CZP (Na₆[Co_{0.2}Zn_{0.8}PO₄]₆× ×6H₂O). Данный пористый материал является молекулярным ситом (ультрафильтром), и образует хиральный гексагональный кристалл (пространственная группа P₆522 или P₆122), в котором около 20% двух независимых позиций металла, которые обычно в цинкофосфате занимают атомы цинка, замещены встроенными в это соединение атомами кобальта. Задача исследования состояла в определении по каким из этих позиций распределены встроенные атомы, и решалась она авторами работы (Helliwell, M., Helliwell, J.R. et al., 1999) посредством измерения наборов дифракционных данных на разных длинах волн из спектра синхротронного излучения накопительного кольца ELETTRA.

Для определения структуры использовался набор данных, полученный на лабораторном дифрактометре с излучением Си $K\alpha$ трубки с вращающимся анодом. Из-за того, что контраст между атомами Со и Zn был очень мал, распределение атомов Со по металлическим позициям однозначно определить из этого набора не удалось. Для разделения этих элементов были получены наборы дифракционных данных на четырех разных длинах волн, которые выбирались в положениях минимума f' и максимума f'' для атомов Со (соответственно при 1,6083 Å и 1,6073 Å) и Zn (соответственно при 1,2846 Å и 1,2840 Å). Дополнительно были проведены измерения на длине волны 1,45 Å, удаленной от краев поглощения всех металлических атомов исследуемого кристалла. По полученным наборам дифракционных рефлексов были построены разностные карты Фурье для f' атомов Со и Zn, которые четко показали, что во всех металлических позициях велик процент атомов Zn, а атомы Со встроены главным образом только в одну из них (позиция Zn1).

Подобные исследования успешно проводились и на других микропористых материалах. С их результатами можно ознакомиться в обзорах (Helliwell M. 2000; Helliwell, Jones et al., 2005). В работе (Helliwell, Jones et al., 2005) показано, что аномальная дифракция может ответить не только на рассмотренные выше вопросы, но и дать информацию о распределении функциональных центров с разной степенью окисления. Для этого иногда приходится привлекать и другие дополнительные недифракционные методы, также использующие эффект аномального рассеяния рентгеновских лучей, в частности рентгеновскую абсорбционную спектроскопию в области краев поглощения, например, XAFS или XANES 1), которые позволяют определять локальную структуру координационного окружения резонансно рассеивающих анализируемых атомов.

Валентная чувствительность аномальной дифракции. Край поглощения состоит из ряда переходов с внутреннего уровня на незанятые связные уровни и в ионизированное состояние. Поскольку, как начальный, так и конечный уровни испытывают влияние степени окисления резонансного атома, а также влияние его химического окружения, то разность энергий $E_k - E_n$ меняется от вещества к веществу, а следовательно может меняться положение края поглощения элемента в разных химических соединениях. Например, в исследовании Wong et al. (1984) установлено, что K-край поглощения ванадия в ряду VO, V₂O₃, V₄O₇, $V_{2}O_{4}, V_{2}O_{5}$ сдвигается в сторону высоких энергий приблизительно на 2,5 эВ при



Рис. 4.12. Сравнение величины f'вблизи края поглощения железа для случаев двухи трехвалентного железа: Fe(II) в соединении Fe(II)(NH₄)₂(SO₄)₂ 6H₂O и Fe(III) in Fe(III)(NO₃)₃. Данные получены из спектров поглощения. Кривая, сдвинутая в сторону более высокой энергии, соответствует большей

валентности. (рисунок из Coppens, 1992)

увеличении валентности на единицу. Для краев L_{III} редкоземельных металлов сообшалось о еше более сильных химических сдвигах, достигающих 6-8 эВ на единицу увеличения валентности при окислении (Krill G. et al., 1982). Эти сдвиги указывают на то, что идентичные атомы в разном химическом окружении имеют разные факторы рассеяния вблизи края поглощения, что иллюстрирует рис. 4.12.

Из рис. 4.12 видно, что, благодаря быстрому изменению f' вблизи края поглощения и химическому сдвигу, при достаточно высокой степени монохроматичности рентгеновского излучения и точности настройки его энергии можно выбрать энергию, при которой будет преобладать аномальное рассеяние от Fe(III), что позволяет проводить измерения с преимущественной чувствительностью к трехвалентному железу, т.е. различать позиции одного и того

же элемента с разной степенью окисления ²). Подобный ход функции $f'(\varepsilon)$ аномального рассеяния обычно наблюдается рядом с краем поглощения с низкоэнергетической стороны.

Примером практического применения валентной чувствительности аномального рассеяния может служить одно из первых исследований подобного рода, выполненное в работе (Attfield, 1990) изучение валентной упорядоченности распределения Еи в

¹) Эти экспериментальные методы структурных исследований рассматриваются в гл. 6 нашего обзора.

 $^{^2}$) Как видно из рис.4.12, для обнаружения более или менее правильной разницы f'с помощью соответствующей настройки энергии зондирующего пучка рентгеновских лучей спектральное разрешение должно быть очень высоким (в данном случае < 3 эВ или $\Delta\lambda/\lambda \leqslant 0.04$ %) и монохроматор должен обеспечивать высокую точность настройки на заданную длину волны.

структурах Eu₃O₄ и Eu₂O₃. Дифракционные данные были получены методом дифрактометрии порошка на смеси орторомбического Eu_3O_4 и кубического Eu_2O_3 , где известно, что Eu₃O₄ является валентно упорядоченным веществом с тремя кристаллографически различающимися катионными позициями. Измерения проводились на одной длине волны $\lambda = 1,7771(1)$ Å (или энергии 6976,9 эВ, равной энергии $L_{\rm III}$ края поглощения свободного атома Еи). Поскольку экспериментальных данных о величине изменения факторов рассеяния f' и f'' из-за валентности для Еи не было, то автор воспользовался этими величинами, известными для Gd и Sm, стоящих рядом с европием в периодической таблице, предполагая, что они для европия аналогичны. С использованием этих данных в методе наименьших квадратов уточнялась величина химического сдвига края поглощения в зависимости от валентности и заселенность позиций. Сложность определения факторов рассеяния атомов Еи в разных позициях в данном случае состояла в сильной корреляции между величиной температурных параметров и уточняемыми величинами f'. Для преодоления этой трудности при уточнении температурные факторы фиксировались на разумных значениях, известных из других исследований. В результате получено, что трехвалентный европий преимущественно занимает позиции Eu(3).

Из-за больших трудностей, связанных с корреляциями величин химических сдвигов f' и f'' с тепловыми параметрами при уточнении распределения валентных состояний по кристаллографическим позициям в процессах структурного анализа, дифракционные исследования подобного рода являются сложным занятием и проводятся очень редко. Задача определения валентного упорядочения намного проще решается с помощью методов XAFS, например, методом XANES. Эти методы также реализуются на синхротронном излучении, также используют резонансное рассеяние рентгеновских лучей, тот же химический сдвиг, пример которого показан на рис. 4.12, но несколько другим образом. В настоящее время техника этих методов достигла достаточно высокой степени развития, чтобы надежно решать проблемы, связанные с исследованием локальной структуры веществ. Задача измерения распределения валентности по разным позициям для этих методов еще больше упрощается, если из рентгеноструктурного анализа уже известна структура вещества. Но об этих методах подробнее будет рассказано в следующей главе данной книги.

4.3.3. Многоволновая аномальная дифракция (MAD). Долгое время в рентгеновской кристаллографии белков, очень сложная структура которых состоит в основном из легких атомов, практически единственным способом определения фаз структурных факторов был метод мультиплетного изоморфного замещения (МИЗ, известный в англоязычной литературе как метод MIR = multiplet isomorphous replacement), основанный на введении в состав белка тяжелых атомов, которые служат началами отсчета для определения фаз. Этот метод состоит в получении набора дифракционных данных от исследуемого нативного белка и нескольких его измоморфных производных — невалентных комплексов белка с тяжелыми атомами (Аu, Pb, Hg, Ag, Tl и др.), присоединение которых не должно искажать пространственное расположение других атомов в белковой молекуле и изменять элементарную ячейку кристалла белка. По наборам данных от изоморфных производных исследуемого белка, как правило, удается определить положение тяжелых атомов, а по сравнению интенсивностей рефлексов от этих образцов и от кристалла нативного белка удается определить фазы структурных факторов, необходимые для расшифровки полной структуры. Метод МИЗ для расшифровки структуры белков был разработан и испытан в середине 1950-х годов (Green et al.,1954; Perutz, 1956; Harker, 1956; Blow & Crick, 1959) и до начала 1990-х годов оставался монопольным способом решения фазовой проблемы при расшифровке структуры белков. Несмотря на свою
эффективность, метод МИЗ имеет ряд недостатков, ограничивающих область его применения: во-первых, необходимость приготовления образцов изоморфных производных, что является очень длительным и не всегда успешным процессом, а, во-вторых, в нем используется сравнение данных, полученных на разных образцах, каждый из которых может иметь свои особенности, делающие такое сравнение не совсем корректным.

Сегодня можно с уверенностью говорить, что указанные недостатки рентгеноструктурного анализа белков уже удалось устранить с помощью синхротронного излучения, которое позволяет при дифракционных измерениях настраиваться на любую нужную длину волны рентгеновского диапазона и использовать для определения фаз эффект аномального рассеяния атомами, естественным образом содержащимися в структуре молекул белков. Метод многоволновой аномальной дифракции (MAD), пришедший на подмогу методу МИЗ в рентгеноструктурном анализе белков, основан на использовании эффекта аномального рассеяния какого-либо из атомов содержащихся в составе белка. Все необходимые измерения проводятся на одном монокристалле, содержащем атомы с достаточно сильным аномальным рассеянием в области скачка поглощения. Для определения фаз и полной расшифровки структуры в этом методе требуется иметь минимум две длины волны (λ_1 и λ_2) рентгеновского излучения и три набора дифракционных данных, в которых должны присутствовать фриделевские пары $F^+(\lambda_1), F^-(\lambda_1)$ и $F^+(\lambda_2)$, а лучше еще и $F^-(\lambda_2)$. Присутствие атома металла в структуре белка не является проблемой, поскольку около 30% белков являются металлопротеинами, и эти атомы могут быть использованы в качестве аномально рассеивающих центров. В случае отсутствия подобной метки возможно приготовление образца белка с подстановкой селенометанина и использование края поглощения селена для аномальной дифракции. Подробный обзор этого метода в его современном виде можно найти, например, в статьях (Hendrickson & Ogata, 1997; или Ogata, 1998).

Для того, чтобы МАД стала рутинным методом исследования макромолекулярных кристаллов, кроме наличия настраиваемого по длине волны синхротронного излучения пришлось решить целый ряд сложных технических проблем. За последние два десятка лет была создана прикладная теория метода, созданы измерительные установки, удовлетворяющие специальным требованиям эксперимента для решения структур методом МАД, и разработаны компьютерные программы для выделения фаз из дифракционных данных, испытывающих эффект аномального рассеяния. Расширению области применений метода также способствовало развитие методов замораживания белковых кристаллов до температуры жидкого азота, что позволило повысить точность дифракционных измерений и продлить срок жизни кристаллов.

4.3.3.1. Теоретические основы метода МАД. Метод определения фаз структурных факторов по дифракционным данным, измеренным на многих длинах волн, известный как МАД, пользуется алгебраическим формализмом, достаточно хорошо разработанным и изложенным в статьях (Karle, 1980; Hendrikson, 1985). В рамках этого формализма, являющегося сегодня основой теории МАД, полный структурный фактор ${}^{\lambda}F(H)$, измеренный на определенной длине волны λ , определяющий интенсивность рассеяния всеми атомами элементарной ячейки кристалла в дифракционный рефлекс с вектором обратной решетки \vec{H} выражается, как

$${}^{\lambda}\vec{F}(\vec{H}) = {}^{\circ}\vec{F}_{T} + \frac{f' + if''}{f_{0}} {}^{\circ}\vec{F}_{A}, \qquad (4.33)$$

Вектор ${}^{\circ}F_{T}$ обозначает инвариантное (не зависящее от длины волны) значение суммарного коэффициента рассеяния, которое включает в себя рассеяние от всех нормально рассеивающих атомов и часть вклада от аномально рассеивающих ато-

мов, описывающуюся только нормальной частью атомного фактора рассеяния, т.е. коэффициентом f_0 . Вектор ° F_A обозначает инвариантный вклад в структурный фактор от аномально рассеивающих атомов, зависящий от дисперсионной поправки к атомному фактору. Составляющие структурного фактора, векторы °F с подстрочными индексами, являются векторами на комплексной плоскости. Поэтому их можно записать в комплексной форме, как $\vec{F}_T = |F_T| \cos \phi_T + i |F_T| \sin \phi_T$ и $\vec{F}_A = |F_A| \cos \phi_A + i |F_A| \sin \phi_A$. Используя эти обозначения, квадрат модуля структурного фактора | ${}^{\lambda}F(H)|^2$, который определяется экспериментально посредством измерения интегральной интенсивности дифракционного рефлекса, можно представить в виде

$$\left| {}^{\lambda} \vec{F}(\vec{H}) \right|^{2} = \left| {}^{\circ} F_{T} \right|^{2} + a(\lambda) \left| {}^{\circ} F_{A} \right|^{2} + b(\lambda) \left| {}^{\circ} F_{T} \right| \left| {}^{\circ} F_{A} \right| \cos \left({}^{\circ} \phi_{T} - {}^{\circ} \phi_{A} \right) + c(\lambda) \left| {}^{\circ} F_{T} \right| \left| {}^{\circ} F_{A} \right| \sin \left({}^{\circ} \phi_{T} - {}^{\circ} \phi_{A} \right),$$
(4.34)

где $a(\lambda) = [(f')^2 + (f'')^2]/f_0^2, \ b(\lambda) = 2f'/f_0, \ c(\lambda) = 2f''/f_0.$ Если в элементарной ячейке кристалла есть лишь один тип аномально рассеивающих атомов и для него значения f_0 , f' и f'' известны, то данное уравнение содержит три неизвестных: $|\circ F_T|$, $|\circ F_A|$ и разность фаз $\Delta^\circ \phi = (\circ \phi_T - \circ \phi_A)$. Увеличение числа типов аномально рассеивающих атомов до N_a увеличивает число неизвестных до $2N_a + 1$, а не до $3N_a$, поскольку $|{}^{\circ}F_{T}|$ от длины волны не зависит. Если провести сбор дифракционных данных от такого кристалла на ряде длин волн (например, на N_{λ} длин волн, причем длины волн подбираются так, чтобы на них, как можно сильнее проявлялись f' и $f^{\prime\prime}$) и постараться, чтобы в наборах присутствовали фриделевские пары с векторами $+\vec{H}$ и $-\vec{H}$, либо пары из симметрически эквивалентных рефлексов, то во всех наборах для каждого рефлекса будет зарегистрировано $2N_{\lambda}$ значений структурного фактора. Если число зарегистрированных значений превышает число неизвестных для данного рефлекса, т.е. $2N_{\lambda} > (2N_a + 1)$, то значения неизвестных $|{}^{\circ}F_T|$, $|{}^{\circ}F_A|$ и (° ϕ_T – ° ϕ_A) можно определить из уравнения с помощью метода наименьших квадратов. Конечно, для решения уравнения данные из разных наборов должны быть приведены к единому масштабу, т.е. к общей шкале. Далее, используя значения $|\circ F_A|$, можно определить пространственное расположение центров аномального рассеяния, а уже по ним рассчитать сначала значения $^{\circ}\phi_{A}$, а затем, зная $\Delta^{\circ}\phi$, вычислить значения $^{\circ}\phi_T$, что при известном $|^{\circ}F_T|$ позволяет полностью определить структуру элементарной ячейки. Если элементарная ячейка содержит лишь один тип аномально рассеивающих атомов, то в принципе фазы можно определить по двум наборам данных, один из которых измерен на длине волны соответствующей краю поглощения. Разности модулей структурных факторов, вызываемые аномальным рассеянием, очень малы и обычно составляют лишь несколько процентов от величины модуля структурного фактора, поэтому в сложных случаях для более надежного решения лучше использовать более двух наборов данных и метод наименьших квадратов.

4.3.3.2. Чувствительность метода аномального рассеяния. Аномальное рассеяние, как правило, применяется для исследования тонких особенностей структуры, когда доля вызывающих эти особенности атомов в структуре мала, поэтому важно понимать какое минимальное количество, например замещающих атомов можно заметить с помощью аномального рассеянии, т. е. какова чувствительность метода.

Сначала выясним какие рефлексы наиболее чувствительны к эффекту аномального рассеяния.

Как показано в §5.1.2 книги (Coppens, 1992), статистический вклад в дисперсию при вычитании фона из интенсивности рефлекса по формуле (*I* – *B*) определяется

формулой

$$\sigma^2(I-B) = I + nB, \tag{4.35}$$

где *п* является отношением числа шагов (при измерении интенсивности шаговым сканированием) на пике интенсивности к числу шагов на фоновой части профиля интенсивности. Интенсивность рефлекса можно выразить через квадрат структурного фактора как $(I - B) = k^2 F^2$ с помощью коэффициента пропорциональности k, который зависит от длительности экспозиции при измерении интенсивности. Учитывая определение дисперсии $\sigma^2(k^2F^2) = k^4\sigma^2(F^2)$ формулу (4.35) можно переписать в виде

$$\sigma^2(I-B) = k^2 F^2 + (n+1)B, \qquad (4.36)$$

ИЛИ

$$\sigma^2(F^2) = \frac{F^2}{k^2} + (n+1)\frac{B}{k^4}.$$
(4.37)

Предполагая для простоты, что фон
иk при измерении на двух длинах волн одинаковы, можно получить

$$\sigma^{2}(F^{2}) = \sigma^{2}(F_{\lambda 1}^{2} - F_{\lambda 2}^{2}) = \sigma^{2}(F_{\lambda 1}^{2}) + \sigma^{2}(F_{\lambda 1}^{2}) =$$

$$= \frac{1}{k^{2}} \left[F_{\lambda 1}^{2} + F_{\lambda 2}^{2} + 2(n+1)\frac{B}{k^{2}} \right] = \frac{1}{k^{2}} \left[2F_{\lambda 2}^{2} + \delta_{F^{2}} + 2(n+1)\frac{B}{k^{2}} \right]. \quad (4.38)$$

Отсюда можно определить, что отношение $\delta/\sigma(\delta)$ сигнал/шум равно

$$\frac{\delta_{F^2}}{\sigma(\delta_{F^2})} = k \frac{\delta}{\sqrt{\left[2F_{\lambda 2}^2 + \delta + 2(n+1)B/k^2\right]}}.$$
(4.39)

Из полученной формулы видно, что отношение сигнал/шум пропорционально коэффициенту k, т.е. длительности экспозиции при измерении интенсивности рефлекса, и тем больше, чем меньше величина фона B.

В экспериментах с использованием аномальной дифракции возможны разные случаи. Например, случай образцов, для которых вклад в интенсивность брэгговского рефлекса от аномально рассеивающих атомов мал по сравнению с другими атомами кристалла. Тогда корреляции между величинами δ и F может не наблюдаться и сигнал аномального рассеяния будет проявляться сильнее в слабых брэгговских отражениях.

Возможен случай образцов, в которых сигнал аномального рассеяния в структурном факторе преобладает и величина δ_{F^2} оказывается пропорциональной F^2 . Тогда, если пренебречь величиной фона, то $\delta/\sigma(\delta) = F^{1/2}$. Поскольку величина аномальных членов атомного фактора не зависит от угла рассеяния или от $(\sin \theta)/\lambda$, то сигнал аномального рассеяния сильнее проявится в рефлексах более высокого порядка (т.е. при больших индексах hkl), где интенсивность нормального отражения уменьшается.

Можно легко показать, что чувствительность методов аномального рассеяния зависит от соотношения между величиной скачка дисперсионного члена $\Delta f'$ контролируемого атома в области скачка поглощения по сравнению с его значением на длине волны λ_R нормального рассеяния и соответствующим изменением амплитуды структурного фактора ($F_{\lambda E} - F_{\lambda R}$) при измерении на длине волны края поглощения λ_E по сравнению с измерением на длине волны, удаленной от всех краев поглощения λ_R . Действительно, относительную величину эффекта аномального рассеяния можно приближенно выразить дисперсионным отношением (Helliwell, 1992)

$$\frac{F_{\lambda E} - F_{\lambda R}}{F_{\lambda R}} = \left(\frac{N_A}{N}\right)^{1/2} \frac{\Delta f'}{f_0}.$$
(4.40)

Здесь N_A обозначает число атомов, используемых в качестве аномально рассеивающих меток, N — число атомов, f_0 средний атомный фактор по элементарной ячейке. Если использовать в качестве оценки величины эффекта аномального рассеяния сравнение структурных амплитуд фриделевских пар дифракционных рефлексов, то это отношение для хирального кристалла¹) можно представить в виде (Helliwell, Jones et al., 2005; Olczak et al., 2003)

$$\frac{F_{\lambda P}^{+} - F_{\lambda P}^{-}}{F_{\lambda R}} = \sqrt{2\left(\frac{N_A}{N}\right)\frac{\Delta f''}{f_0}},\tag{4.41}$$

<u>где</u> $F_{\lambda P}^+$ и $F_{\lambda P}^-$ обозначают структурные амплитуды, измеренные от рефлексов hkl и <u>hkl</u> на длине волны, соответствующей положению максимума f''.

4.3.3.3. Резонансные метки для структурного анализа методом **МАD.** Какие атомы применяются в качестве резонансных меток в методе MAD?

Белки обычно естественным образом содержат атомы C, N, O и S, величина сигнала аномального рассеяния от которых очень мала, и эти атомы, за исключением серы, не годятся в качестве резонансных меток для метода МАД. Величина аномального рассеяния у атомов серы более выражена и при дифракционных измерениях эффект от них может превышать статистические ошибки измерения. Известны успешные попытки использовать их, а также атомов хлора, в качестве аномальных меток для расшифровки структуры белков методом МАД (см., например, Hendrickson & Teeter, 1981; Dauter et al., 1999). Но чаще всего в качестве меток в методе МАД используют более тяжелые атомы, которые либо присутствуют в структуре макромолекул, либо вводятся в нее специально методом изоморфного замещения.

Пучки СИ, специально предназначенные для белковой кристаллографии, обычно позволяют выбирать излучение в интервале энергий 25–6 кэВ (или в интервале длин волн 0,5–2,0 Å). Имея такой широкий выбор, можно подобрать излучение для измерений на длине волны края поглощения почти любого из атомов периодической таблицы. В качестве резонансных меток в методе МАД могут использоваться, как элементы, естественным образом присутствующие в белках (например, Са, Мп, Fe, Co, Cu, Zn, Mo), так и специально внедренные в структуру белка атомы тяжелых элементов, например, Se, Br, Kr, лантаниды, Hg, и многие другие, список которых можно найти в обзоре (Hendrickson & Ogata, 1997).

Выбор атома для использования в качестве метки зависит от задачи, для решения которой метка применяется. Например, при расшифровке структуры металопротеинов введения дополнительных меченых атомов может не понадобиться вовсе, и структуру таких белков часто удается определить по одному набору данных с помощью метода Паттерсона. Если все же метка используется, то желательно иметь в образце по возможности минимальное число аномально рассеивающих атомов, но обладающих мощным сигналом аномального рассеяния. Результат будет гораздо хуже, если число аномально рассеивающий атомов велико, а их сигнал слаб. По этой причине часто в МАД предпочитают использовать в качестве резонансных меток атомы лантанидов, обладающие сильным скачком поглощения. При этом оказывается, что для атомов с достаточно большим атомным номером дисперсионная поправка аномального рассеяния из-за возбуждения L уровня может быть очень большой, поэтому для работы с ними не требуется очень жесткого излучения, которое нужно для работы оказывается.

¹) Хиральность кристаллов всегда резко проявляется при аномальном рассеянии. Частным примером является поляризационная чувствительность дисперсионных членов атомного фактора рассеяния (Feil, 2002; Bricogne et al. 2005; Dmitrienko et al., 2005).

края поглощения тяжелых атомов. Например, в исследовании (Philips et al., 1978) на скачке $L_{\rm III}$ поглощения цезия (55 Cs) обнаружено гигантское изменение дисперсионной поправки (около 26,7 электрон), сильно гасящее интенсивность дифракционных рефлексов от образца кислого тартрата цезия. Последние измерялись на длине волны в непосредственной близости к $L_{\rm III}$ краю поглощения, по сравнению с данными полученными на длинах волн, при которых аномальное рассеяние практически отсутствовало. В ряде работ (см., например, Yang, Hendrickson et al., 1990; Hendrickson et al., 1990) было установлено, что достаточно хорошей резонансно рассеивающей меткой может быть селен (34 Se). Использование селена в качестве аномально рассеивающей меткой может быть селен (Se-Met) часто естественным образом присутствует в белках в количествах около 2%, а в других случаях его намного легче присоединить к нативному белку (Doublié, 1997), чем сделать изоморфные производныие для метода MИЗ. По этой причине использование атомов селена стало очень популярным в решении структур белков методом MAД.

4.3.3.4. Стратегия экспериментов МАД. Главным условием успешного проведения эксперимента МАД является получение максимального сигнала от аномальной дифракции. Измеряемая величина этого сигнала, конечно определяется типом аномально рассеивающего атома, но в то же время сильно зависит от технических характеристик измерительной установки: как от яркости и точности настройки источника излучения, так и от качества измерительной установки и, конечно, от качества исследуемого образца. Из формул (4.40) и (4.41) видно, что максимальные сигналы аномального рассеяния для всех рефлексов следует ожидать на пике энергетической зависимости мнимой части (f'') атомного фактора рассеяния резонансного атома, а для фриделевских пар на излучении, энергия которого соответствует наибольшей величине провала энергетической зависимости действительной компоненты (f').

В простейшем случае, когда исследуется кристалл с одной резонансной меткой, для решения структуры методом MAD необходимо отснять по крайней мере два одинаковых дифракционный эксперимента, один из которых должен быть на длине волны равной длине волны края поглощения метки, а второй на длине волны сильно отличающейся от нее. Но поскольку определение фаз в методе MAD выполняется с помощью аппроксимации методом наименьших квадратов, то с увеличением переопределенности набора данных результат становится надежнее. Поэтому лучше иметь три набора данных. Дальнейшее увеличение числа длин волн часто не оказывает существенного влияния на результат, но сильно увеличивает длительность эксперимента. Поэтому при выборе числа длин волн для экспериментов МАД всегда приходится искать компромисс между тем, что требует цель исследования, и сколько времени будет потрачено, и стоит ли незначительное улучшение результата дополнительных затрат на эксперимент. Обычно в экспериментах MAD измеряются три набора дифракционных данных при трех разных длинах волн. Эти длины волн выбираются по результатам сканирования флуоресцентного спектра, который проводят перед началом дифракционных экспериментов. Длины волн выбираются следующим образом (см. рис. 4.13):

- Первая длина волны (λ₁) берется на максимуме значения f["], т.е на пике флуоресцентного спектра;
- вторая длина волны (λ₂) берется в минимуме значения f', который обычно соответствует точке перегиба спектра флуоресценции ¹) (рис. 4.9);

¹) Как правило, длины волн λ_1 и λ_2 очень близки, поэтому для их выбора требуется рентгенооптическая система с высоким спектральным разрешением (обычно $\Delta\lambda/\lambda \leq 0.02\%$).

• третье измерение проводится на длине волны (λ_3) удаленной от края поглощения, обычно на 500–800 эВ в высокоэнергетическую сторону ¹).

Несмотря на то, что значения f'' и f' можно рассчитать теоретически, например методом Кромера–Либермана (Cromer & Libermann, 1970), или взять их из таблиц, эти значения и положения их максимальных отклонений (пиков) скорее всего будут отличаться от реально измеряемых для атома в структуре кристалла из-за влияния

химической связи и окружения других атомов. Различие между экспериментально наблюдаемыми значениями дисперсионных поправок и расчетами по методу Кромер-Либермана особенно велико для скачков поглощения L_{II} и L_{III}. Поэтому до начала эксперимента крайне желательно измерять эти величины и их зависимость от энергии рентгеновских лучей экспериментально. Это можно сделать путем измерения спектра поглощения исследуемого кристалла в окрестности скачка поглощения меченного аномально рассеивающего атома, как это делается в методах XAFS (см. гл. 5), и найти на этих спектрах «белые линии», положение которых укажет длину волны излучения, при которой можно получить максимальный сигнал аномального рассеяния (см. спектр на рис. 4.10 и рис. 4.13).



Рис. 4.13. Схематическое изображение выбора длин волн для экспериментов MAD, исходя из вида функций аномального рассеяния *f*" и *f*'

Измерение дифракционных данных на длинах волн, соответствующих «белой линии», дает максимальный сигнал для компоненты f" дисперсионной поправки к атомному фактору рассеяния, которая прямо пропорциональна величине линейного коэффициента поглощения, и в этом случае разности структурных факторов для фриделевских пар получаются максимальными. Энергетическое положение максимального отклонения спектра компоненты f' (минимальное значение величины f') обычно сдвинуто относительно положения максимума спектра f'', но чаще всего оно совпадает с точкой перегиба спектра поглощения в области скачка. Для получения максимального контраста $\Delta f'$ в методе МАД набор дифракционных данных, измеренных на длине волны, соответствующей минимальному значению f' (т.е. точке перегиба линии скачка поглощения (рис. 4.10 и 4.11)), сравнивают с данными, полученными на рентгеновском излучении с энергией существенно большей положения края поглощения. Хотя, в принципе, для однозначного определения фаз структурных факторов достаточно лишь двух наборов, для надежности расчета карт электронной плотности получают три, а часто и более наборов данных. Обычно съемку с отсутствием аномального рассеяния проводят на нескольких длинах волн, например, на длине волны ниже края поглощения и на длине волны выше края поглощения. Интенсивности одного из этих наборов можно использовать для нормировки всех других наборов, включая набора данных с аномальным рассеянием.

Итак, в методе МАД обычно приходится собирать не менее трех наборов данных, поэтому эксперимент в несколько раз длиннее обычного монокристального

¹) Выбор этой длины волны с высокоэнергетической стороны края поглощения обусловлен стремлением снизить отрицательное влияние на интенсивность дифракционных рефлексов от поглощения в образце.

дифракционного эксперимента. Для сбора данных при МАД на синхротронном излучении обычно измерения проводятся двухкоординатным детектором при вращении монокристалла. При этом используются два метода: либо вращение монокристалла, ориентированного так, чтобы фриделевские пары всех рефлексов регистрировались на одной дифрактограмме, для чего нужен гониометр, позволяющий ориентировать монокристалл разными способами, либо метод инвертированного прохождения пучка, и при этом достаточно иметь гониостат с одной осью φ вращения кристалла, ориентированной перпендикулярно первичному пучку рентгеновских лучей. Использование гониометра повышает гибкость эксперимента, но имеет те недостатки, что гониометр должен обладать высочайшей механической точностью и образец на нем должен быть отцентрирован так, чтобы он постоянно полностью «купался» в пучке рентгеновских лучей, и кроме того, изменение ориентации кристалла может увеличивать размер слепой области обратного пространства и уменьшать полноту набора данных (Dauter, 1997). Большим достоинством этого метода является высокая надежность измерения разности интенсивностей фриделевских пар, зарегистрированных при одинаковых условиях на одной дифрактограмме, т.е. в одном масштабе.

Если ориентация образца на дифрактометре невозможна, то применяют метод инвертированного пучка, при котором фриделевские пары снимаются на разные дифрактограммы. Съемки дифракционной картины проводятся небольшими сегментами (например, около 10° по φ), а потом образец поворачивается на 180° и снимается тот же сегмент, но при прохождении пучка рентгеновских лучей через образец в противоположном направлении. Для обеспечения адекватности двух наборов в этом случае необходимо, чтобы кристалл был точно отцентрирован и полностью освещался пучком рентгеновских лучей. Задача метода инвертированного пучка имеет целью наиболее точное измерение бэйфутовских разностей, однако число данных при этом удваивается по сравнению с измерениями на одну дифрактограмму. Это совсем не плохо, поскольку избыточные наборы данных являются важной составной частью любых экспериментов МАД, но заметно удлиняет эксперимент.

Есть еще способ, который требует применения гониометра, но существенно улучшает качество данных МАД. В этом способе кристалл снимается вращением сначала вокруг одной оси симметрии, а потом вокруг другой (Evans, 1993). Здесь опять возрастает избыточность набора данных, но, что значительно важнее, этот метод улучшает шкалирование данных, что имеет критическое значение для экспериментов МАД.

Несмотря на множество наборов данных, необходимых для метода МАД, успешный полный эксперимент сегодня на ярких источниках СИ 3-го поколения с быстрыми двухкоординатными детекторами часто удается отснять за 2–3 ч, а иногда и быстрее чем за один час (Walsh et al. 1999; Walsh M. A., Dementieva et al., 1999).

4.3.4. Анизотропия аномального рассеяния и использование поляризации СИ. Если атом химически связан со своими соседями в кристалле, то при измерениях интенсивности брэгговского рефлекса на поляризованном излучении с длиной волны, близкой к краю поглощения при разных ориентациях кристалла относительно направления поляризации первичного пучка, в большинстве случаев будет наблюдаться анизотропия аномального рассеяния. Анизотропия может проявляться в разных интенсивностях рассеяния атомами, находящимися в кристаллографически эквивалентных позициях и в появлении сииметрически запрещенных рефлексов в кристаллах, обладающий винтовыми осями симметрии или плоскостями скольжения (см. Соррепs, 1992, §6.5). Физика этих явлений связана с нарушением сферической симметрии функций аномального рассеяния *f* и *f*″ атомов с пиближением длины волны рентгеновских лучей к краю поглощения. Это обусловлено искажением элек-

тронных состояний атомов кристаллическими полями различной природы. В таких случаях при длине волны падающего излучения, соответствующей краю поглощения возбуждаемые фотопоглощением электроны внутренних оболочек переходят на вакантные уровни выше уровня Ферми, которые зависят от химической связи и искажены локальным окружением резонансно поглощающего атома. В результате факторы аномального рассеяния f' и f'' становятся тензорами, связанными с точечной группой симметрии кристалла, что придает тензорные свойства структурным факторам и делает дифракцию зависящей от взаимной ориентации поляризации кристалла и направления поляризации в первичном пучке. Теория этого явления и тензорные свойства факторов аномального рассеяния рассматриваются, например, в (Беляков и Дмитриенко, 1989; Coppens, 1992, § 6.5; Dmitrienko et al., 2005).

В линейном дипольном приближении тензорные свойства и анизотропию аномального рассеяния можно описать с помощью известной нам оптической теоремы (см. сноску перед выражением (4.31)). Строго говоря, приведенные нами ранее формулы для оптической теоремы и ее следствий справедливы для среды, состоящей из отдельных не взаимодействующих и неупорядоченно расположенных атомов. Для монокристалла с N_{uc} атомами в элементарной ячейке оптическую теорему надо записать в тензорном виде, в котором как показатель преломления n, так и факторы аномального рассеяния должны быть тензорами, т.е. должны зависеть от направлений в кристалле и их ориентации относительно электрического вектора электромагнитной волны рентгеновского излучения, т.е.

$$n(\varepsilon) = 1 - \widehat{\alpha}(\varepsilon) - i\widehat{\beta}(\varepsilon) = 1 - \left(\frac{h^2 c^2 r_0}{2\pi V \varepsilon^2}\right) \sum_{j=1}^{N_{uc}} Q_j \left[f_j^0(0) + \widehat{f}_j'(\varepsilon) + i\widehat{f}_j''(\varepsilon)\right], \quad (4.42)$$

где Q_j — заселенности атомов типа j, V — объем элементарной ячейки.

Двупреломление в линейном приближении связано с анизотропией действительной части показателя преломления, и поэтому непосредственно связано с тензорами аномального рассеяния \hat{f}'_i

$$n(\varepsilon) = 1 - \widehat{\alpha}(\varepsilon) = 1 - \left(\frac{h^2 c^2 r_0}{2\pi V \varepsilon^2}\right) \sum_{j=1}^{N_{uc}} Q_j \left[f_j^0(0) + \widehat{f}_j'(\varepsilon)\right].$$
(4.43)

Дихроизм же в линейном приближении связан с анизотропией тензора поглощения $\hat{\mu}$, который в свою очередь прямо зависит от тензоров аномального рассеяния \hat{f}''_i

$$\mu = \left(\frac{4\pi\varepsilon}{hc}\right)\widehat{\beta}(\varepsilon) = \left(\frac{2hcr_0}{V\varepsilon}\right)\sum_{j}^{N_{uc}}Q_j\widehat{f}_j''(\varepsilon).$$
(4.44)

Поглощение или спектры флуоресценции, возбуждаемые поляризованным рентгеновским излучением, могут выдавать информацию о тензорах резонансного рассеяния \hat{f}''_{j} , а следовательно о пространственной симметрии позиций резонансно рассеивающих атомов в кристалле. То же самое относится к дифракционному двупреломлению, которое позволяет определять тензор \hat{f}'_{j} . В общем случае тензоры \hat{f}'_{j} и \hat{f}''_{j} являются тензорами второго ранга с тремя главными значениями, которые различаются между собой только в области скачка поглощения резонансного атома (см. Соррепs, 1992). Экспериментальные доказательства ориентационной зависимости тензора поглощения относительно направления линейной поляризации первичного пучка рентгеновских лучей были представлены в работе Lippmann et al., (1998), где исследовалась ориентационная зависимость интенсивности флуоресценции при измерениях на поляризованном излучении с энергией, равной K краю поглощения Fe роговообманковых минералов — эденита и гастингсита (edenite and hastingsite).

Общие формулы для структурных факторов с учетом тензорных свойств величин f' и f'' получены в работе (Kirfel et al., 1991) и подробно обсуждаются, например, в (Coppens, 1992, §6.5) и обзорах (Беляков и Дмитриенко, 1989; Dmitrienko et al., 2005). Справедливость этих формул подтверждена экспериментально измерениями энергетической и ориентационной зависимости структурных факторов для разрешенных и запрещенных рефлексов в кристаллах Cu₂O, TiO₂ и MnF₂, в которых наблюдалась существенная анизотропия рассеяния, даже несмотря на то, что последние два соединения имеют структуру рутила с почти октаэдрическим координационным окружением атомов металла.

Анизотропия аномального рассеяния подтверждалась экспериментально многими исследованиями на кристаллах солей с малыми молекулами (см., например, Templeton & Templeton, 1988, 1989, 1991, 1992, 1995, 1997; Kirfel & Morgenroth, 1993; Lippmann et al., 1998), а также на макромолекулярных кристаллах (Templeton & Templeton, 1988). Экспериментально эффекты анизотропии аномального рассеяния обнаруживаются по изменению интенсивности брэгговских рефлексов или по флуоресценции при изменении ориентации кристалла относительно направления поляризации первичного пучка, а также в возникновении симметричечски запрещенных рефлексов со специфическими поляризационными свойствами, отличающими их от запрещенных рефлексов, которые, например, могут появляться из-за одновременных отражений. Анизотропия аномального рассеяния является локальным (или микроскопическим) эффектом, поэтому она является функцией локальной симметрии позиций резонансных атомов. Макроскопическими проявлениями этого локального свойства являются дихроизм и дифракционное двупреломление. Дихроизм проявляется как анизотропия поглощения, тогда как двупреломление происходит из-за анизотропии скорости распространения рентгеновских лучей (фазовой скорости). В работе Templeton & Templeton (1988) на монокристалле селенолантионина (selenolanthionine), в котором Se связан ковалентной связью с двумя sp^3 атомами углерода, при измерениях с помощью поляризованного рентгеновского излучения с энергией 12,6549 кэВ близкой к краю поглощения селена наблюдалось изменение факторов аномального рассеяния f' и f'' соответственно от -14,7 до -8,8 и от 0,8 до 7,7 в зависимости от ориентации кристалла относительно направления поляризации первичного пучка. Эти результаты были получены как из флуоресцентных спектров, так и прямым измерением по интенсивности дифракции.

Экспериментальное измерение анизотропии аномального рассеяния требует высокой степени поляризации и монохроматичности первичного пучка рентгеновских лучей, но кроме того измерительная установка должна обеспечивать возможность поворота исследуемого монокристалла вокург вектора обратной решетки (пси-сканирование) и, более того, поворот дифракционной плоскости относительно направления первичного пучка. Это означает, что гниометр экспериментальной станции должен быть по крайней мере четырехкружным (с тремя осями вращения образца), чтобы выполнять пси-сканирование, а для обеспечения поворота дифракционной плоскости нужен как минимум пятикружный дифрактометр.

Проявление анизотропии аномального рассеяния при дифракции, флуоресценции и поглощении и ее связь с симметрией точечных групп тщательно изучалась с помощью синхротронного излучения в работе Bricogne et al., (2005). В этом исследовании проводился систематический анализ дихроизма рентгеновских лучей, двулучепреломления и анизотропии аномального рассеяния в белковых кристаллах, содержащих атомы селена. Эксперименты проводились при тех же условиях (поляризация пучка и спектральная чистота излучения), которые обычно бывают в стандартных экспериментах МАД на пучках СИ из источников 3-го поколения. Критическое рассмотрение предыдущего опыта исследований этого эффекта привел авторов данной работы к выводу, что подобные эксперименты требуют особой аккуратности, особенно в отношении чистоты спектра первичного пучка рентгеновских лучей. Например, исследования, проведенные за следующие десять лет подтвердили наличие анизотропии рассеяния в веществе, исследовавшемся в упомянутой нами выше работе Templeton & Templeton (1988), но никому не удалось получить столь же большое изменение факторов аномального рассеяния. По мнению авторов Bricogne et al., (2005), причина могла быть в том, что Темплтоны работали с очень хорошо монохроматизированным излучением (энергетическая ширина линии первичного излучения, применявшаяся в их исследовании не превышала 2 эВ), а монохроматичность излучения в последующих экспериментах на тех же веществах была значительно хуже. Поэтому в своем исследовании Бриконь с сотрудниками использовали схему дифракционных измерений, обеспечивавшую высокую чистоту спектра и определенность поляризации излучения.

Измерения проводились на экспериментальной станции SNBL пучка BM01A из поворотного магнита накопительного кольца ESRF. Монохроматизация излучения осуществлялась высококачественным двухкристальным Si(111) монохроматором. Чтобы не нарушать монохроматичность, которая составляла 1,9 эВ при отборе излучения с энергией К края поглощения атома Se и не изменять степень поляризации, дополнительные средства фокусировки не применялись, поэтому пучок был просто параллельный и имел степень линейной поляризации более 96%. Поскольку при измерениях анизотропии аномального рассеяния необходимо измерять интенсивности одного и того же брэгговского отражения *hkl* при самых разных ориентировках дифракционной плоскости относительно направления поляризации первичного пучка, то в эксперименте использовался шестикружный гониометр (КМ6-СН, производства Oxford Diffraction Ltd.), способный обеспечивать такие измерения. Исследования проводились на кристаллах энзима¹) с известной структурой (пространственная группа Р 2_1 , параметры элементарной ячейки $a=49,32;\;b=66,90;\;c=47,41$ Å и $\beta = 92,26^{\circ}$), содержащих Se и Br, которые могут использоваться в качечтве резонансных меток при энергиях близких к их К краям поглощения. Спектры флуоресценции измерялись у К краев поглощения Se и Br при 6 разных ориентациях кристалла относительно направления поляризации первичного пучка²).

При анализе полученных данных обрнаружена существенная анизотропия аномального рассеяния, как на атомах Se, так и Br. Однако результаты измерения флуоресценции Br имели плохое отношение сигнал/шум из-за малого содержания этих атомов в кристалле и присутствия хвостов аномального рассеяния от атомов Se. Существенная анизотропия аномального рассеяния наблюдалась в очень узкой области (в энергетической полосе шириной около 100 эВ) около края поглощения. Вычисленные тензоры \hat{f}'_j и \hat{f}''_j для атомов Se оказались связаны с ориентацией групп C—Se—C относительно направления поляризации первичного пучка, и величина f''менялась от 2,2 до 10,6 соответственно при совпадении направления поляризации с

¹) Комплекса альдозоредуктазы человека, содержащей селенозамещенный метонин с кофактором НАДФ и ингибитором IDD594.

²⁾ Ввеличины f' и f'' рассчитывались с помощью компьютерной программы СНООСН.

осью ¹) и или v. Соответсвующие им значения f' менялись от -8,6 до -13,8. Полученные результаты согласуются с величинами вариации значений f' и f'', о которых сообщалось в исследовании (Templeton & Templeton, 1988). Установлено также, что при случайной ориентации кристалла относительно направления поляризации первичного пучка симметрические (согласно симметрии точечной группы) дифракционные рефлексы, измеряемые на излучении вблизи края поглощения, перестают быть эквивалентными, хотя эквивалентность может и сохраняться в частном случае строго одинаковой ориентации групп С—Se—C в кристалле.

Первым выводом из исследования Bricogne et al., (2005) является возможность увеличения сигнала аномального рассеяния в экспериментах МАД путем правильного выбора оси вращения кристалла. В данном случае при измерении методом вращения монокристалла вокруг горизонтальной оси на плоско поляризованном излучении с π -поляризацией оптимально ориентировать кристалл так, чтобы максимальное собственное значение тензора \hat{f}''_{j} было направлено по оси вращения. Важно, что для такой ориентации и повышения фазового сигнала не надо знать ни структуру кристалла, ни даже координационное окружение резонансных меток, а достаточно измерить ряд спектров поглощения при разой ориентировке кристалла и по ним определить собственные значения тензора \hat{f}''_{j} при энергии излучения, которая будет использоваться в дифракционных измерениях.

4.3.5. Экспериментальные станции для аномальной дифракции на СИ. Сбор дифракционных данных для метода МАД практически сходен с обычным монокристальным дифракционным экспериментом, но определение фаз по эффекту аномального рассеяния накладывает особо строгие требования на измерительные установки (рентгеновские синхротронные дифрактометры или экспериментальные станции на пучках СИ), в частности на точность измерения интенсивности рефлексов, стабильность синхротронного излучения и на разрешающую способность используемых для отбора излучения монохроматоров. Причиной суровых требований к точности экспериментальных данных, пригодных для решения фазовой проблемы методом МАД, связана с необходимостью сравнивать несколько наборов данных от одного образца. При этом разность в интенсивности рефлексов (или величин экспериментальных структурных амплитуд), обусловленная аномальным рассеянием, слабо превосходит ошибки измерения. Чтобы удовлетворить эти жесткие требования на ряде источников СИ были выделены пучки и созданы экспериментальные станции, специально предназначенные для структурных исследований методом МАД. Примерами являются пучки: X4A иd X12C на накопительном кольце NSLS; 17-BM, 19-BM и 19-ID на APS; F2 на CHESS; 1-5 на SSRL; 9.5 и MAD-10 на SRS; BM14 и ID29 на ESRF. Особенно эффективны для МАД оказались пучки излучения из вставных магнитных устройств (ондуляторов) в источниках СИ 3-го поколения, например, на APS, SPring-8 (Japan) и ESRF (см. Ogata, 1998). Яркость и стабильность излучения из ондуляторов оказалась намного выше, чем излучение из поворотных магнитов, кроме того ондуляторное излучение характеризуется специфической и управляемой поляризацией, что важно при работе с чувствительным к поляризации аномальным рассеянием, поэтому пучки из ондуляторов лучше всего подходят для экспериментов с аномальной дифракцией.

Большинство экспериментов с аномальным рассеянием относятся к области рентгеновской дифрактометрии для структурного анализа. Поэтому экспериментальные

¹) В данном случае u определяет ось перпендикулярную плоскости, в которой лежат связи C—Se—C, направление w определяет ось делящую пополам угол между связями C—Se—C, а направление v перепендикулярно двум пердыдущим осям.

станции для подобных исследований на СИ имеют рентгеновские дифрактометры, подобные тем, которые используются в станциях для рентгеновской дифрактометрии порошков и монокристаллов. В принципе, эксперименты с аномальной дифракцией можно проводить прямо на этих обычных дифрактометрах, если на них установить дополнительный детектор с высоким спектральным разрешением для измерения флуоресцентного излучения образца, и если рентгеновские оптические системы каналов СИ, на которых работают эти станции, способны обеспечить необходимую степень монохроматичности излучения при достаточно высокой интенсивности пучка рентгеновских лучей, быструю точную настройку на нужную длину волны и стабильное удержание этих параметров в течение всего эксперимента. Требования к монохроматичности можно представить себе, например, посмотрев на рис. 4.9, где показан скачок поглощения. В этом примере ширина области скачка поглощения составляет около 5 эВ. Чтобы провести хотя бы два отличающихся друг от друга измерения на этом участке, рентгенооптическая система пучка СИ должна обеспечивать монохроматичность отбираемой линии излучения $\Delta \varepsilon / \varepsilon \leqslant 2 \cdot 10^{-4}$. Для выполнения такого жесткого условия лучше всего подходит рентгенооптическая схема, показанная на рис. 3.67 и обычно применяемая при исследованиях тонкой структуры спектров поглощения.

Рентгенооптическая система и тип источника СИ (поворотный магнит или вставное магнитное устройство) являются критическими параметрами для создания экспериментальных станций рентгеноструктурного анализа методами аномальной дифракции. Сигнал аномального рассеяния слаб по сравнению с суммарной интенсивностью брэгговского отражения даже монокристаллического образца (изменение интенсивности из-за аномального рассеяния обычно 2-6%, см. например, Walsh et al., 1999), поэтому для его надежного и точного измерения необходимо набирать большую статистику при регистрации брэгговских рефлексов. Чтобы длительность измерений не была слишком большой, требуются пучки рентгеновских лучей с высокой плотностью потока фотонов в месте положения образца (обычно $\ge 10^{10}$ фотон/с/мм²/0,01 % ε). Для получения столь высоких потоков в спектральной полосе 0,01 % с приходится применять сильную фокусировку пучка СИ. В последнее время с появлением коротких вакуумных ондуляторов ¹) с регулируемым магнитным зазором при строительстве станций для аномальной дифракции предпочтение отдается источникам этого типа, излучение которых сильно коллимировано и в вертикальном, и в горизонтальном направлениях, и которые имеют более высокую яркость, чем источники СИ из поворотных магнитов (см. §2.7.2 и §2.7.3.1). Дополнительным достоинством этих источников является их способность регулировать энергию выдаваемого излучения изменением величины магнитного зазора, что оказывается хорошим подспорьем для рентгенооптической системы, позволяющим снизить технические требования к ее конструкции, и облегчает управление длиной волны рентгеновских лучей в зоне образца. Тем не менее, рентгенооптические системы пучков СИ, на которых проводятся эксперименты с аномальной дифракцией, более сложны и прецизионны по сравнению с теми, которыми можно пользоваться в обычной рентгеновской дифрактометрии.

Большинство существующих сегодня на источниках СИ пучков для рентгеновской дифрактометрии с использованием аномального рассеяния работает на кристаллографию белков. Для исследования с использованием резонансно рассеивающих меток, присутствующих в этих материалах, обычно хватает энергетического диапазона от 5 до 20 кэВ, хотя в последнее время есть тенденция к применению и более длинноволнового излучения (вплоть до 1 кэВ, см. например, обзоры Helliwell, 2002;

¹) О вакуумных ондуляторах см. сноску в §2.7.3.1.

Helliwell, 2004), позволяющего использовать в качестве аномальных меток скачки поглощения атомов серы или фосфора и усиливающего сигнал от легких атомов, из которых главным образом состоят белки. Коллимация и фокусировка излучения, отбираемого из спектра СИ для аномальной дифракции, обычно осуществляется рентгеновским зеркалами, которые одновременно служат фильтрами высших гармоник (см. § 3.3.4), а отбор необходимой длины волны — двухкристальными монохроматорами с совершенными кристаллами (§ 3.3.3.3), как показано на рис. 3.67. Использование в рентгенооптической системе двух зеркал дает дополнительную выгоду, состоящую в возможности с высокой точностью регулировать положение пучка в горизонтальном и вертикальном направлении путем наклона зеркал вокруг горизонтальной оси, а также наклоном этих осей, причем это можно делать независимо от длины волны (Ferrer et al., 1998).

Спектральная чистота и высокая степень монохроматичности первичного пучка рентгеновских лучей крайне важны для успеха экспериментов с аномальным рассеянием¹). Монохроматизация и регулировка длины волны излучения производится двухкристальным монохроматором, который часто выполняет еще и дополнительную фокусировку пучка в горизонтальном направлении (принцип фокусировки показан на рис. 3.38). Обычно в таких монохроматорах используют пары совершенных кристаллов кремния либо Si(111), либо Si(311). Последний из них обладает почти вдвое более высоким естественным энергетическим разрешением, а первый более высокой светосилой (см. §3.3.3.2). Эффективность разных кристаллов различна для длинных и коротких волн, поэтому, если на рабочей станции требуется использовать самые разные длины волн из широкого диапазона²) для исследования краев поглощения разных атомов периодической системы, встречающихся в образцах, то неизбежно придется менять кристаллы монохроматора, выбирая наиболее эффективные для решения конкретной задачи. В этих случаях целесообразно применять монохроматоры с разделенными кристаллами, обеспечивающие широкий диапазон регулировки длин волн и фиксированное положение пучка выдаваемого излучения (§ 3.3.3.3). Дополнительная регулировка ширины полосы монохроматического излучения может выполняться еще и с помощью коллимирующих щелей рентгенооптического блока (см. §3.5, формулу (3.38) и пояснения к ней).

Универсальные рабочие станции для аномальной дифракции в очень широком диапазоне энергий являются большой редкостью на действующих сегодня источниках СИ из-за высокой сложности и стоимости подобных установок. Чаще станции аномальной дифракции строятся для решения каких либо специальных исследований и работают в сильно ограниченной области длин волн. Сегодня существует довольно большое число специализированных рабочих станций, на которых практически серийно проводится решение одних и тех же задач, например, расшифровка кристаллов белков методами двухволновой или многоволновой аномальной дифракции (MAD), в которых резонансной меткой служат атомы селена. В таких случаях не требуется столь широкого диапазона, а достаточно иметь главную длину волны вблизи края

¹) Чувствительность и точность измерения эффектов аномального рассеяния очень сильно зависит от степени монохроматичности первичного пучка. При большой ширине спектральной линии первичного пучка (например, около 0,1 %ε) регистрируемый эффект скачка поглощения размазывается и во многих случаях можно вообще не заметить скачка поглощения и разницы значений структурных факторов, вызываемой аномальным рассеянием. (Bricogne et al., 2005).

²) Например, даже для обычных рентгеноструктурных исследований применяются самые разные длины волн λ от 0,5 до 2,5 Å, а для аномальной дифракции может потребоваться расширение этого диапазона.

поглощения этого атома ¹) и полосу порядка ±1000 эВ около нее, поэтому на таких экспериментальных станциях можно применять более простые и дешевые монохроматоры с прорезным каналом, хотя они и не обеспечивают сохранение положения пучка при изменении длины волны, в результате чего приходится усложнять регулировки положений самой измерительной установки.

Из опыта работы с методами аномальной дифракции стало очевидно, что практически все эти исследования нуждаются в знании вида абсорбционного спектра в области скачка поглощения аномально рассеивающего атома, т. е. дифракционному эксперименту должно предшествовать экспериментальное измерение тонкой структуры спектра поглощения (XAFS) исследуемого образца хотя бы в узкой энергетической области около края поглощения. Долгое время методы аномальной дифракции и методы XAFS развивались раздельно, хотя часто применялись к одним и тем же материалам и решали похожие структурные задачи. Но специализированные экспериментальные станции для рентгеноструктурных исследований методами аномальной дифракции, созданные в последние годы стали в одном приборе сочетать рентгеновский дифрактометр и флуоресцентный абсорбционный спектрометр, что резко повысило скорость проведения экспериментов и увеличило надежность и точность получаемых результатов.

Наличие флуоресцентного спектрометра на рабочей станции для аномальной дифракции не только обеспечивает проведение всего эксперимента, например, по методу MAD на одном образце и за его одну установку, но и позволяет постоянно в реальном времени контролировать интенсивность первичного пучка рентгеновских лучей по флуоресцентному излучению. В качестве детекторов флуоресценции обычно применяют точечные полупроводниковые детекторы разного типа, но с высоким энергетическим разрешением (обычно $\Delta \varepsilon \leq 200-250$ эВ), которые рассматривались в § 3.2.1.3. Высокое разрешение в данном случае требуется для правильного отделения флуоресцентного излучения от рассеянного излучения первичного пучка ²).

В последние годы в рентгеновской дифрактометрии на синхротронном излучении для регистрации дифракционных рефлексов чаще всего применяются двухкоординатные детекторы, позволяющие экономить в буквальном смысле очень дорогое время. Эти детекторы могут быть самого разного типа из тех, которые рассматривались в §3.2.2–3.2.5, но для экспериментов с аномальной дифракцией на СИ требуется детектор, выдающий результат измерения в реальном времени. Это обеспечивает правильное сравнение показаний детекторов дифракции и флуоресценции в одной временной шкале, и, как результат, наиболее точное определение величины сигнала дифракции с учетом всех нестабильностей источника и рентгенооптической системы. Как правило, для регистрации дифракционной картины на установках для аномальной дифракции применяются ССD детекторы с высокой скоростью счета и высоким пространственным разрешением. К сожалению, очень распространенные в рентгеновской дифрактометрии IP пластины, несмотря на все их достоинства, не обеспечивают необходимой надежности данных в экспериментах с аномальной дифракцией, поскольку не могут работать в режиме реального времени.

Чаще всего рабочие станции аномальной дифракции строятся для кристаллографии белков и макромолекул, где аномальное рассеяние стало необходимым средством для расшифровки структур. Дифрактометры, используемые на таких станциях, как

¹) Например, для атома селена К-край поглощения располагается при $\varepsilon=12657,8$
эВ или $\lambda=0,9795$ Å.

²) Подробнее об экспериментальных проблемах измерения спектров рентгеновской флуоресценции можно узнать в § 5.5.2.

правило, предназначены для высокоскоростной съемки огромного числа дифракционных рефлексов, но до небольших величин (sin θ)/ λ , и поэтому оптимальным для них является сочетание φ -гониометра с одной осью вращения монокристалла и двухкоординатного детектора с широкой приемной апертурой, высоким пространственным разрешением и быстрым считыванием данных. Для расширения диапазона дифракционных изменений в таких установках иногда делается дополнительная ось (вертикальная ось 2*θ*) поворота детектора и используется более сложный гониометр, обеспечивающий изменение ориентации оси φ вращения образца ¹). Номинально при измерениях приемное окно двухкоординатного детектора располагается перпендикулярно первичному пучку рентгеновских лучей, и часто этого достаточно для получения набора необходимых дифракционных данных для расшифровки структуры макромолекулярного монокристалла. При такой геометрии измерений нет препятствий для установки под прямым углом к первичному пучку рентгеновских лучей дополнительного детектора для измерения флуоресценции образца, причем измерения дифракции и флуоресценции могут проводиться синхронно и независимо друг от друга. Однако встречаются исследования, в которых требуется проводить измерения при различных ориентациях образца, например, съемка наборов данных методом МАД при вращении кристалла вокруг разных осей симметрии, или исследования анизотропии аномального рассеяния с использованием линейной поляризации первичного пучка, обсуждавшиеся выше. Для таких исследований вместо гониостата с одной осью φ приходится использовать рентгеновские гониометры. Опять же можно проводить дифракционные измерения одновременно с регистрацией флуоресценции, если применить каппа-гониометр с открытой геометрией, как это сделано, например, на канале 19ID/APS.

Конструкцию и характеристики рабочих станций для дифрактометрии с использованием эффектов аномального рассеяния полнее можно прочувствовать на конкретных примерах устройства двух современных дифрактометров подобного типа, один из которых уже около 5 лет эксплуатируется на ESRF, но продолжает оставаться очень современным, а второй разработан совсем недавно для источника SRS с учетом всего опыта предшествующей работы с аномальной дифракцией. Обе эти станции предназначены для работ по расшифровке структур монокристаллов белков с помощью аномальной дифракции, но практически все то же самое может быть отнесено и к экспериментам с аномальной дифракцией на монокристаллах с малой элементарной ячейкой или на порошках.

Реальный пример установки для работы с аномальной дифракцией, действующей на канале ID29 накопительного кольца ESRF, показан на фотографии рис. 4.14.

Канал ID29 специально предназначен для исследования макромолекулярных кристаллов MAD или SAD методами и выдает высоко яркий пучок ондуляторного синхротронного излучения ²). Источником излучения в этом канале служат два дополняющих друг друга ондулятора, любой из которых может включаться в зависимости от требований эксперимента. Это ондуляторы с регулируемым магнитным зазором: стандартный для ESRF ондулятор U35 и вакуумный ондулятор U21, выдающие сильно коллимированный пучок излучения (горизонтальная расходимость лучей около 0,2 мрад и вертикальная около 0,045 мрад). Излучение этого пучка покрывает

¹) Например, на установке для экспериментов МАД, действующей на пучке ID19/APS, используется каппа-гониометр, открытая геометрия которого не увеличивает размеры слепых областей и позволяет ориентировать исследуемый кристалл любым нужным образом (Walsh et al., 1999).

²) Информация об этом канале доступна в Интернете: http://www.esrf.fr/exp_facilities/ ID29/.



Рис. 4.14. Дифрактометр аномальной дифракции для съемки методами МАД на канале ID29 источника ESRF. Стрелка указывает направление пучка рентгеновских лучей. Дифракционная картина регистрируется двухкоординатным детектором ADSC Q210 2D (4096 × 4096 пикселей размером 51,2 × 51,2 мкм²) с временем считывания фрейма ≤ 1 с. Флуоресценция измеряется под прямым углом к первичному пучку рентгеновских лучей твердотельным детектором Rontec с Si диодом дрейфового типа (разрешение < 250 эВ при энергии 5,9 кэВ, максимальная скорость счета 10⁶ с⁻¹). Над образцом установлены CCD телевизионные камеры для визуального дистанционного контроля положения образца. Фотография взята с Интернет-страницы http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/MX/ID29/

широкий диапазон рентгеновских длин волн (от 0,35 Å до 2,4 Å), что позволяет с его помощью получать аномальное рассеяние почти на любых тяжелых атомах периодической таблицы химических элементов.

Важнейшей частью действующей на канале ID29 экспериментальной станции, как и любой другой работающей на CИ, является рентгенооптический блок, который должен обеспечивать высокую интенсивность первичного пучка монохроматических рентгеновских лучей в зоне образца и малый размер пучка, позволяющий исследовать образцы малого размера, которые обычно используются в монокристальной рентгеновской дифрактометрии для структурного анализа. Принципиальная схема рентгенооптическими элементами являются: охлаждаемый жидким азотом монохроматор из монокристалла кремния с прорезным каналом, цилиндрическое зеркало скользящего отражения с возможностью тороидального изгиба. Кривизну тороидального зеркала можно менять с помощью пневматических механизмов, фокусируя таким образом в вертикальном и горизонтальном направлениях. Обычный размер пучка в точке расположения исследуемого образца после фокусировки составляет около 90×60 мкм. На пучке могут попеременно работать два разных монохроматора: один с прорезным каналом из Si(311) высокого разрешения, второй с прорезным каналом

из Si(111) низкого разрешения ¹). Первый из этих монохроматоров используется для точного измерения в зоне «белой линии» резонансно рассеивающего атома, а второй для работы в области мягкого рентгеновского излучения (ниже 10 кэВ). Из-за геометрических ограничений прорезного монохроматора блок Si(311) можно использовать только при энергиях выше 9,6 кэВ. Энергетическая полоса пропускания (спектральное разрешение) этих монохроматоров составляет около $2 \cdot 10^{-4}$, но ее можно в некоторых пределах регулировать с помощью изменения раскрытия щелей на первичном пучке.

Пучок излучения также формируется рядом щелей и аттеньюаторов и контролируется различными устройствами визуализации и мониторами положения и интенсивности. Действующая на канале ID29 пара ондуляторов позволяет настраиваться на любую длину волны из широкого диапазона: 0,35-1,3 Å при работе с монохроматором Si (311) и 0,8-2,4 Å при работе с монохроматором Si(111). При использовании рентгеновских лучей, длина волны которых короче 0,7 Å, оптический блок не может работать с зеркалом, поскольку критический угол отражения становится слишком мал и эффективность отражения резко падает, поэтому в коротковолновом диапазоне на этой рабочей станции возникает проблема высших гармоник. Для дополнительной фокусировки при работе без зеркала есть возможность использовать рентгеновскую преломляющую линзу (см. §3.3.5.3), устанавливаемую на выходе из рентгенооптического блока. Все устройства рентгенооптического блока работают полностью автоматически под управлением специального программного обеспечения. Оператору достаточно только указать на пульте нужную энергию излучения и настройка произойдет автоматически. Внешний вид дифрактометра показан вместе с описанием его основных блоков на рис. 4.14.

Дифрактометр установлен на регулируемом столе, который с помощью специальных приводов позволяет регулировать его положение, автоматически удерживая исследуемый образец в фокусе пучка рентгеновских лучей при перестройке длины волны излучения. Это является необходимостью, вызванной использованием прорезного монохроматора. Установленный на дифрактометре высокоскоростной детектор флуоресцентного излучения с высокой чувствительностью в сочетании с рентгенооптическим блоком позволяет быстро измерять спектры поглощения от мельчайших кристаллов. Дифракционная картина снимается ССD детектором ADSC Q210 2D с быстрым считыванием.

Вторым примером может служить экспериментальная станция NWSGC (North West Structural Genomics Centre) для расшифровки структуры белковых монокристаллов с помощью аномальной дифракции (методы многоволновой или двухволновой дифрактометрии), которая разработана и начала совсем недавно работать на пучке MAD10 старейшего из действующих сегодня источников СИ второго поколения SRS (Англия). Ее подробное описание приводится в статье (Cianci et al., 2005)²). Особенность этой экспериментальной станции состоит в возможности проведения с ее помощью, как дифракционных съемок, так и сканирования тонкой структуры спектров поглощения методом флуоресцентного XAFS, причем, в принципе, обе съемки могут проводиться одновременно и полностью автоматически на одном и том же образце.

¹) Данные о собственном разрешении различных кристалл-монохроматоров приведены в табл. 3.7.

²) Информацию об этой станции можно также получить на странице канала MAD10 в Интернете http://www.nwsgc.ac.uk/beamline10/home.htm .

Источником излучения для экспериментальной станции NWSGC служит 10-полюсный вигглер с мощным магнитным полем (2,46 Тл). Этот источник дает излучение с потоком фотонов около 10^{13} фотон/с $/0,1\,\%\varepsilon$ во всем интервале энергий от 5 до 13,5, на который рассчитана данная станция. Рентгеновская оптическая система, построенная по схеме аналогичной рис. 3.67, обеспечивает измерения на квазимонохроматическом излучении со спектральной шириной $\Delta \varepsilon / \varepsilon$ порядка $2\cdot 10^{-5}$ с любой энергией из рабочего диапазона данной экспериментальной станции, причем пучок рентгеновских лучей фокусируется в зоне образца в пятно диаметром ≤ 200 мкм. Для монохроматизации и фокусировки пучка используется комбинация двух рентгеновских зеркал и двухкристальный монохроматор с совершенными кристаллами Si(111). Два одинаковых изгибаемых плоских рентгеновских зеркала из блоков монокристаллического Si размером 50 × 120 × 1200 мм с родиевым покрытием предназначены для вертикальной фокусировки пучка и обрезания высокоэнергетической части спектра с энергией выше 15 кэВ, и позволяют эффективно бороться с высшими гармониками при работе на наиболее часто используемой энергии излучения около 12 кэВ. Родиевое покрытие зеркал позволяет использовать их во всем диапазоне длин волн, в котором работает экспериментальная станция. Большое внимание в данной рабочей станции уделено термической стабилизации рентгенооптических элементов. Первое из зеркал охлаждается с помощью двух установленных по его бокам медных водоохлаждаемых блоков. В данной установке использован двухкристальный монохроматор Si(111) с фиксированным положением монохроматизированного пучка и сагиттальным изгибом второго кристалла для фокусировки в горизонтальном направлении. Этот монохроматор был ранее разработан для XAFS спектроскопии (Cheung et al., 1999) и обеспечивает быструю настройку на любую энергию из рабочего диапазона, а также сканирование по энергии с высоким разрешением. Первый кристалл охлаждается водой. В оптическом блоке установлен ряд антифоновых и коллимирующих щелей с регулируемыми и охлаждаемыми водой щеками. Все элементы оптической системы расположены в вакууме не хуже 10^{-6} Па и снабжены прецизионными механическими приводами, обеспечивающими их дистанционную юстировку. Принудительное охлаждение элементов рентгенооптического блока, применяемое несмотря на сравнительно низкую тепловую нагрузку от данного пучка (около 100 Вт на все первое зеркало), обеспечивает высокую стабильность формируемого пучка рентгеновских лучей в пространстве и во времени и, как следствие, высокую степень воспроизводимости измерений.

Как и в установке показанной на рис. 4.14, в экспериментальной станции NWSGC дифракционная картина регистрируется двухкоординатным ССО детектором, а флуоресцентное излучение полупроводниковым детектором, установленным перпендикулярно к первичному пучку. Исследуемый образец монтируется на одноосном φ -гониометре Marresearch. Отличие данного дифрактометра от рассмотренного выше, работающего на пучке ID29/ESRF, состоит в том, что детектор Mar225 CCD с размером изображения $225 \times 225 \text{ мм}^2$ здесь установлен на кронштейне, позволяющем поворачивать его вокруг вертикальной оси 2θ на угол от 0 до 30° . Кроме того есть возможность регулировки расстояния образец-детектор от 55 до 380 мм. Все это увеличивает объем обследуемой области обратного пространства и позволяет достигать разрешения до 0,65 Å при рентгеноструктурном анализе на длине волны 0,9 Å. Германиевый детектор ORTEC C-TRAIN-04 с энергетическим разрешением около 190 эВ на энергии излучения 5,9 кэВ, используемый для регистрации флуоресцентного излучения обладает высокой скоростью счета (порядка 10⁵ фотон/канал) и одинаково хорошо работает в интервале энергий от 3 кэВ до 50 кэВ. Измерения флуоресценции и дифракции могут проводиться, как независимо, так и синхронно,

что полезно для мониторинга интенсивности первичного пучка в процессе измерения наборов дифракционных данных, а также важно для определения адекватных значений величины f" в экспериментах MAD. В установке есть фильтры ослабители, необходимые заслонки и ловушки рентгеновских лучей, устройства визуализации и мониторинга пучка, а также прецизионные телевизионные камеры для дистанционного визуального контроля за положением исследуемого образца. Все операции по юстировке и настройке длины волны, а также управление экспериментом на данной установке полностью автоматизированы и выполняются дистанционно с помощью специально разработанного программного обеспечения. Полностью автоматизированный быстрый рентгенооптический блок позволяет перестраивать длину волны за несколько секунд и даже быстрее без изменения пространственного положения пучка рентгеновских лучей. Например, подробное шаговое сканирование флуоресцентного спектра в области скачка поглощения Se, т.е. съемка XAFS спектра от маленького монокристалла белка, на этой установке занимает менее трех минут (Cianci et al., 2005).

Следует сказать, что метод MAD не является единственно возможным способом экспериментального определения фаз брэгговских отражений с помощью эффекта аномальной дифракции, и могут появиться новые методы. Например, интересная идея изложена в работе (Iwasaki et al., 1999), где предлагается определять фазы по измеренным градиентам $dI_{hkl}(\lambda)/d\lambda$ изменения интенсивности брэгговских отражений в области скачка поглощения какого-либо резонансно рассеивающего атома кристалла. Теория, связывающая градиент интенсивности с фазами структурных амплитуд, приведенная авторами работы Iwasaki et al., (1999), показывает, что в случае центросимметричной структуры фазы для каждого рефлекса можно определить решением простого линейного уравнения. В случае нецентросимметричной структуры фазы можно определить путем анализа данных, полученных на фриделевских парах рефлексов ¹).

Несмотря на сильную упрощенность теории, изложнной авторами, которая применима только к идеальным немозаичным кристаллам, им удалось с ее помощью при проверке на кристаллах производных ферроцена, как с центросимметричной, так и нецентросимметричной ячейками, но с известными позициями атомов железа, определить фазы или, по крайней мере, их знаки для множества брэгговских рефлексов (Koganezawa et al., 2001; Koganezawa et al., 2002), что, по мнению авторов, подтверждает работоспособность предложенного метода, хотя он пока и требует дальнейшей серьезной теоретической доработки.

Простейшим и очень эффективным способом определения этих градиентов может быть метод, предложенный и опробованный в работе Koganezawa et al., (2004). В этой работе использовалась ограниченная полоса спектра синхротронного излучения

¹) Недостатком теории, приведенной в работе (Iwasaki et al., 1999) является предположение, что $I(hkl) = F_{hkl}F_{hkl}^* = A^2(hkl) + B^2(hkl)$, позволяющее авторам представить градиент интенсивности в зависимости от длины волны в простой форме $dI(hkl)/d\lambda = dF^2(hkl)/d\lambda = [dA^2(hkl)/d\lambda] + [dB^2(hkl)/d\lambda]$, из которой получены все последующие формулы для определения фаз. Однако это предположение может быть справедливо только в одном случае, когда интенсивность измеряется в абсолютной шкале (т.е. в электронных единицах) и для идеального немозаичного кристалла. При работе с мозаичным кристаллом необходимо измерять удельную отражательную способность (1.82), поэтому даже в простейшем выражении интенсивности через структурный фактор будут присутствовать и другие множители, зависящие от длины волны (см., например, упрощенное выражение (1.82)), следовательно вид производной будет сложнее и в ней, как минимум, появится еще дополнительная квадратичная зависимость от λ .

шириной порядка 600 эВ, которая настраивалась так, чтобы в нее попадал край поглощения одного из тяжелых атомов кристалла. Если дифракционная картина от монокристалла методом вращения измеряется двумерным детектором, то при измерении с непрерывно и последовательно меняющейся длиной волны монохроматического излучения рефлексы оказываются вытянутыми в направлении $\Delta\lambda$, которое обозначено на схеме рис. 4.4. Пример такой рентгенограммы с вытянутыми рефлексами показан на рис. 4.15.



Рис. 4.15. Рентгенограмма вращения кристалла S-HPF (производная ферроцена 4-(1-hydroxyethyl) phenylferrocene, C₁₈H₁₈FeO, с энантиоморфной структурой), снятая на широкополосном излучении (ширина полосы 600 эВ), включающем энергию *К* края поглощения атомов Fe. Измерения выполнены на излучении компактного синхротрона AURORA с регистрацией дифракционной картины на IP детекторе. На врезке показано увеличенное изображение некоторых брэгговских рефлексов рентгенограммы. Рисунок взят из статьи Koganezawa et al., (2004)

Для измерений подобного рода в работе Koganezawa et al., (2004) применена оригинальная схема. Измерения проводились на пучке BL-1 компактного источника синхротронного излучения AURORA (см. § 2.9.4). Рентгенооптическая система этого пучка обычно состоит из последовательно установленных фокусирующего зеркала полного отражения с Pt покрытием и двухкристального Si монохроматора с высоким спектральным разрешением и фиксированным положением выходящего пучка. Для измерения градиенов интенсивности брэгговских отражений по длине волны в этой системе двухкристальный монохроматор был заменен однокристальным полихроматором, состоящим из тонкопленочной синтенической структуры Si/W с меняющимся по толщине периодом ¹). Структура полихроматора имела 60 слоев,

¹) О тонкопленочных структурах с градиентом периода см. рис. 3.52 и пояснения к нему.

размеры 40 × 300 мм² и обеспечивала коэффициент отражения около 75% в диапазоне энергий 6,5 кэВ до 7,7 кэВ при углах скользящего падения около 1°. Зеркало полного отражения обрезало высокоэнергетическую часть спектра, устраняя эффект прохождения высших гармоник, а полихроматор вырезал из оставшейся части спектра полосу шириной 600 эВ с началом на заданной энергии. При съемке дифрактограммы, показанной на рис. 4.10, полоса полихроматора настраивалась так, чтобы в нее попадал K край поглощения атома железа ($\lambda_K = 1,743$ Å или $\varepsilon_K = 7,113$ кэВ). Все рефлексы данной рентгенограммы однозначно индицируются и не содержат наложения высших гармоник, а благодаря строгой ограниченности и определенности положения спектральной полосы, вырезаемой полихроматором, для любого из рефлексов можно построить зависимость $I_{hkl}(\lambda)$ необходимую для вычисления величин $dI_{hkl}(\lambda)/d\lambda$.

4.3.6. Метод Лауэ — дифрактометрия монокристаллов на полихроматическом излучении. Метод дифракционного фотографирования монокристаллов с использованием пучка рентгеновского излучения с «белым» спектром, известный как метод Лауэ, долго находившийся «на задворках» рентгеноструктурного анализа, в последнее время стал быстро возрождаться благодаря появлению доступных источников синхротронного излучения и высокоэффективных двухкоординатных рентгеновских детекторов. Интенсивные разработки теории метода и техники эксперимента, проведенные в последнее десятилетие, позволили решить большинство проблем, которые долгое время препятствовали использованию метода Лауэ в рентгеноструктурном анализе, и подтвердили, что этим методом можно исследовать атомное строение кристаллов и молекул, как в статике, так и динамике (см. Ren et al., 1999). Стимулом к интенсивному развитию этого самого старого из рентгеновских дифракционных методов в последние два десятилетия послужил интерес к повышению экспрессности таких длительных и трудоемких рентгеноструктурных экспериментов, как рентгеноструктурный анализ макромолекулярных кристаллов. Эти вещества обычно состоят из легких атомов, и поэтому обладают малым коэффициентом брэгговского отражения, а из-за больших периодов ячейки их структурная информация разбросана по многим тысячам и даже сотням тысяч дифракционных рефлексов. Благодаря специфике получения дифракционной картины, метод Лауэ оказался не просто самым быстрым из методов сбора дифракционных данных от подобных кристаллов, но при использовании пучков яркого синхротронного излучения способен собирать достаточный для рентгеноструктурного анализа набор данных с фемтосекундной экспозицией. Такая скорость измерений дает возможность изучать переходные структуры, возникающие в реальных кристаллохимических реакциях.

Нельзя сказать, что структурный анализ методом Лауэ сегодня разработан почти до такой же степени совершенства, как и метод монокристального рентгеноструктурного анализа на монохроматическом излучении. Остаются не вполне решенными некоторые детали теории и практики метода, но имеются все предпосылки для их успешного решения в ближайшем будущем, и уже сейчас структурный анализ методом Лауэ практически рутинно используется для исследования, например, структуры макромолекулярных объектов в статике и динамике.

Большой прогресс в развитии экспериментальной части дифрактометрии по методу Лауэ в последнее время достигнут благодаря совершенствованию рентгеновской оптики для каналов синхротронного излучения и разработке новых рентгеновских детекторов. Более глубокое понимание метода и его уникальных возможностей пришло благодаря интенсивным теоретическим исследованиям, которые проводились в течение 1990-х годов. В результате появились новые методы обработки экспериментальных данных, устранившие многие препятствия на пути практического применения лауэвской дифрактометрии в рентгеновской кристаллографии. Статическая съемка (без временного разрешения) в методе Лауэ сегодня дает структурные амплитуды, которые по качеству эквивалентны тем, которые получаются в дифрактометрии монокристаллов на монохроматическом рентгеновском излучении (результаты сравнения для разных случаев можно найти, например, в работах Gomez de Anderez et al., 1989; Helliwell, Gomez de Anderez et al., 1989; Helliwell, Habash et al., 1989; Ren et al., 1999; Bourgeois et al., 2000; Šrajer V., Crosson et al., 2000). Комбинация правильно выбранной стратегии сбора данных методом Лауэ с современными методами запуска реакций в кристаллах уже обеспечила успешное проведение ряда экспериментов в динамике с наносекундным и суб-наносекундным разрешением по времени на биологических фоточувствительных системах (см. обзор Ren, et al., 1999). Эти эксперименты позволили получить такие эмпирические сведения о динамике Структурны, которые невозможно получить никакими другими дифракционными методами.

К сожалению, сведения о современном состоянии метода Лауэ разбросаны по множеству публикаций, а в монографиях, особенно русскоязычных, приводятся только начальные сведения о геометрических принципах метода, никак не относящиеся к сбору данных для рентгеноструктрного анализа. Поэтому, прежде чем рассматривать примеры практического применения этого метода с использованием синхротронного излучения для решения уникальных структурных задач, нам придется здесь провести обзор имеющихся на сегодняшний день сведений о методе Лауэ, рассмотреть его особенности, достоинства, трудности и существующие способы их преодоления.

4.3.6.1. Принцип метода Лауэ. Получение рентгеновских дифракционных изображений монокристаллов по методу Лауэ экспериментально гораздо проще, чем в рассматривавшейся выше монокристальной дифрактометрии на монохроматическом излучении и даже проще, чем в методе дифрактометрии Дебая–Шеррера на порошках. В методе Лауэ дифракционная картина получается от неподвижного монокристалла при облучении его пучком рентгеновских лучей с непрерывным спектром (см. схему рис. 4.16).



Рис. 4.16. Схемы получения дифракционных картин монокристалла по методу Лауэ. (a) передняя съемка (прямая съемка на прохождение рентгеновских лучей сквозь образец — на пленке, расположенной за образцом, регистрируются лучи, рассеянные вперед по ходу первичного пучка рентгеновских лучей) и (б) задней съемки (обратная съемка на отражение — на пленке, расположенной перед образцом, регистрируются лучи, рассеянные назад против хода первичного пучка) Изображен частный случай формирования дифракции от кристаллографических плоскостей только одной кристаллографической зоны

Для измерения дифракции методом Лауэ нужен тонкий пучок параллельных рентгеновских лучей с непрерывным спектром, маленький монокристалл с размерами не больше размеров сечения пучка ¹) и какой-либо плоский двухкоординатный детектор, способный регистрировать интенсивность и положение рентгеновских дифракционных рефлексов. В качестве детектора можно использовать, например, фотопленку, CCD-детектор, пластину IP и т.п.

Если на случайным образом ориентированный маленький монокристалл направить узкий пучок параллельных полихроматических рентгеновских лучей и после кристалла поставить плоскую рентгеновскую пленку перпендикулярно направлению этого пучка (рис. 4.16, *a*), то на пленке можно зафиксировать дифракционное изображение типа того, которое показано на рис. 4.17, *a*.



Рис. 4.17. Примеры простейших лауэграммы и эпиграммы. (*a*) — лауэграмма произвольно ориентированного монокристалла берилла²⁾. Тонкими линиями *A* и *B* для примера выделены зональные кривые. (*б*) — эпиграмма от кристалла с простейшей ячейкой. Приведенные фотографии служат для демонстрации зональности расположения дифракционных пятен, но не могут сравниваться, так как получены в разных экспериментов и от разных кристаллов

Такую дифракционную фотографию кристалла, полученную съемкой напросвет, называют лауэграммой. Если пленку установить перед кристаллом, сделав в центре отверстие для свободного прохождения первичных рентгеновских лучей к кристаллу (рис. 4.16, δ , то на ней тоже будет зарегистрирована дифракционная картина рис. 4.17, δ , состоящая из регулярно расположенных точек, но по виду отличающуюся от рентгенограммы рис. 4.17, *а*. Дифракционные фотографии, получаемые в методе Лауэ съемкой на пленку установленную на пути первичного пучка к кристаллу (обратная съемка или съемка на отражение) называют эпиграммами.

При внимательном рассмотрении фотографий показанных на рис. 4.17, можно увидеть, что дифракционные рефлексы на них распределены по правильным кривым, симметрично располагающимся относительно первичного пучка. Эти линии регулярного расположения пятен на лауэграмме называются зональными кривыми.

¹) Условие, чтобы кристалл купался в пучке рентгеновских лучей, важно только при измерении дифракционных картин, используемых для рентгеноструктурного анализа, а, в принципе, лауэвская дифракционная картина может быть получена от монокристалла любых размеров. Однако, при использовании больших и толстых кристаллов поглощение рентгеновских лучей будет сильно ограничивать возможные способы съемки и может привести к тому, что единственно возможной окажется съемка на отражение, при которой дифракционное изображение будет содержать лишь часть рефлексов с большими брэгговскими углами (2*θ* > 90°).

²) Взята из статьи Колпакова А.В. Лауэграмма. «Физическая энциклопедия». М.: Советская энциклопедия, 1990. Т.2. С.578. (Полный текст в интернете: http://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/068/954.htm).

На лауэграмме (рис. 4.17, *a*) такими кривыми в данном случае являются зональные эллипсы, проходящие через центр фотографии, где находится след от первичного пучка. На эпиграмме (рис. 4.17, б) дифракционные пятна распределены по гиперболам, симметрично расположенным относительно первичного пучка.

Важно отметить, что дифракционные пятна на фотопленке в данном методе съемки от неподвижного монокристалла будут наблюдаться всегда и при любой ориентации, если кристалл имеет достаточно большие периоды элементарной ячейки, чтобы узлы обратной решетки располагались достаточно густо и близко к началу координат, при условии, что излучение имеет достаточно широкий спектр. Именно это позволило Лауэ, Фридриху и Книппингу (Friedrich et al., 1912) с первой попытки наблюдать дифракцию рентгеновских лучей в их знаменитом опыте, когда у них в распоряжении было только непрерывное рентгеновское излучение, фотопластинка, не было никакого гониометра и они почти ничего не знали о дифракции рентгеновских лучей на кристаллах.

4.3.6.2. Геометрические аспекты метода Лауэ. Природу формирования и особенность геометрии изображения на лауэграммах монокристаллов можно легко объяснить с помощью графической модели Эвальда (рис. 4.5). При съемке по методу Лауэ неподвижный монокристалл облучается пучком полихроматических рентгеновских лучей с непрерывным спектром. Если спектральная полоса имеет длинноволновую и коротковолновую границы, то на модели Эвальда это можно изобразить

непрерывным множеством сфер распространения различного радиуса от $1/\lambda_{\rm max}$ до $1/\lambda_{\rm min}$ с точками распространения, непрерывно распределенными по направлению первичного луча от $A_{\rm max}$ до $A_{\rm min}$. Все эти сферы должны касаться нулевого узла обратной решетки O, образуя сплошную область между сферами максимального и минимального радиуса, как изображено для плоского экваториального сечения на рис. 4.18.

Каждый из узлов обратной решетки, попавших между сферами с радиусами $1/\lambda_{max}$, и $1/\lambda_{min}$, будет обязательно пересечен одной из сфер распространения возможных для данного спектрального интервала, что приведет к выполнению брэгговского условия для всех узлов, но на разных длинах волн, и к одновременному возникновению множества дифракционных максимумов при соответствующих углах θ , определяемых формулой



Рис. 4.18. Графическое представление дифракции Лауэ в плоскости экваториального сечении сферы Эвальда. Дифракционные отражения от неподвижного монокристалла могут одновременно наблюдаться для всех узлов обратной решетки, попадающих в слой обратного пространства между сферами отражения с радиусами $1/\lambda_{max}$ до $1/\lambda_{min}$ (отражающий объем)

Брэгга-Вульфа. Область, заключенная между граничными сферами распространения, составляет *отражающий объем*. Этот объем в методе Лауэ можно увеличить или уменьшить, регулируя λ_{\min} и λ_{\max} .

Стоит сразу отметить практически важную особенность дифракционных рефлексов в методе Лауэ. Если, например, узел P на рис. 4.18 дает отражение на длине волны λ_{\min} , то после поворота кристалла вокруг оси перпендикулярной направлению первичного пучка рентгеновских лучей (в данном случае перпендикулярной плоскости рисунка) на некоторый угол φ так, чтобы этот узел оставался в пределах отражающего объема, то этот же узел будет давать брэгговское отражение на другой длине волны и под другим брэгговским углом. Данный эффект позволяет исследовать распределение интенсивности первичного пучка по длинам волн, если известна структурная амплитуда какого-нибудь узла обратной решетки кристалла, что часто применяется на практике для восстановления λ -кривых, о которых пойдет речь далее.

Зональность лауэграмм. Причина расположения дифракционных рефлексов вдоль правильных линий при съемке монокристаллов по методу Лауэ объясняется условием зональности строения кристалла. Любой кристалл, с точки зрения дифракции, можно представить набором отражающих плоскостей, как это делалось, например, при выводе уравнения У. Брэггом. Это множество плоскостей можно рассортировать на группы (зоны), в каждой из которых плоскости параллельны одному направлению [uvw] — оси зоны, но не параллельны друг другу. Как известно, ориентацию плоскости (hkl) в пространстве можно определить направлением вектора ее нормали [hkl], а параллельность плоскости какому-либо вектору [uvw] выражается равенством нулю скалярного произведения вектора нормали к плоскости с вектором этого направления. Таким образом, принадлежность плоскости к зоне с осью [uvw] выражается условием

$$hu + kv + lw = 0. (4.45)$$

Указанное формальное определение зональности позволяет графически условно изобразить кристаллографическую зону в виде пересекающихся плоскостей, способом показанным на рис. 4.19.



Рис. 4.19. Графическое представление кристаллографической зоны, образованной пересечением плоскостей кристалла по оси *L* (ось кристаллографической зоны)

Линия *L* пересечения плоскостей зоны ¹) называют *осью кристаллографической зоны*. В обратном пространстве ориентация плоскостей характеризует-

пространстве ориентация плоскостей характеризуется направлением соответствующих векторов обратной решетки \vec{H} . Если определить направление оси зоны, например, вектором \vec{R} , то условие зональности можно записать в векторной форме, как

$$(\vec{R} \cdot \vec{H}) = 0. \tag{4.46}$$

При съемке неподвижного монокристалла методом Лауэ ось любой произвольно выбранной зоны

образует свой фиксированный угол φ_0 с направлением первичного пучка рентгеновских лучей, а соответствующие дифрагированные лучи будут составлять с направлением зоны углы φ (см. рис. 4.16). С учетом этого, вспомнив определение вектора обратной решетки, условие зональности можно переписать в виде $(1/\lambda)\vec{R} \cdot (\vec{s} - \vec{s_0}) = 0$ или $\vec{R} \cdot \vec{s}/\lambda = \vec{R} \cdot \vec{s_0}/\lambda$. Откуда получается, что $|\vec{R}| \cos \varphi = |\vec{R}| \cos \varphi_0$ или $\varphi_0 = \varphi$. Поскольку угол между первичным лучом и направлением оси зоны постоянен, то равенство углов $\varphi_0 = \varphi$ означает, что направления лучей дифрагированных плоскостями зоны образуют вокруг оси зоны конус вращения, одной из образующих которого является первичный луч. Пересечение этого конуса с фотопленкой приводит к появлению зональной кривой, по которой располагаются дифракционные пятна (рис. 4.16). При $\varphi < 45^{\circ}$ (этот случай возможен только для лауэграмм) зональные кривые являются эллипсами, в центре которых располагается точка пересечения оси зоны с плоскостью фотопленки, или параболами с вершиной в точке падения

¹) Реально зональные атомные плоскости в кристалле не обязаны пересекаться по одной лини, являющейся осью зоны, но они должны быть параллельны ей.

первичного луча на пленку; при $\varphi = 45^{\circ}$ зональная кривая является параболой, а при $\varphi > 45^{\circ}$ — гиперболой. При $\varphi = 90^{\circ}$ конус вырождается в плоскость, а зональная кривая представляет собой прямую, проходящую через след первичного пучка. На эпиграммах зональные кривые регистрируются только в виде гипербол ($\varphi > 45^{\circ}$) или прямых ($\varphi = 90^{\circ}$), что иллюстрирует рис. 4.16.

Из условия зональности следует, что все нормали кристаллографических плоскостей, принадлежащих к одной зоне, лежат в одной плоскости перпендикулярной оси зоны. Каждой из этих плоскостей, соответствует вектор обратной решетки, по направлению совпадающий с нормалью, и узел обратной решетки, находящийся в конце этого вектора¹). Следовательно узлы обратной решетки, соответствующие одной зоне, лежат в одной плоскости в обратном пространстве, которую называют *центральной плоскостью зоны*. Очевидно, что эта плоскость является представлением оси зоны в обратном пространстве. Таким образом, если кристаллографическая зона в прямом пространстве изображается системой плоскостей параллельных оси зоны (рис. 4.19), то в обратном пространстве она является системой узлов обратной решетки, лежащих в центральной плоскости зоны.

Если кристалл можно математически описать набором плоскостей принадлежащих различным зонам, оси которых пересекаются в одной точке (кристаллографический комплекс), то обратную решетку можно представить системой центральных плоскостей всех этих зон, пересекающихся в общей точке (начале координат обратной решетки), в которых располагаются узлы обратной решетки, относящиеся к той или иной зоне. При таком представлении обратной решетки условие зональности (4.45) будет иметь тот же вид, но индексы hkl в нем обозначают узлы обратной решетки, а индексы (uvw) являются индексами центральной плоскости зоны в обратном пространстве. Если использовать представление обратной решетки с помощью зональных плоскостей пересекающихся в общей точке (начале координат), то положение любой центральной плоскости зоны можно выразить положением векторов обратной решетки, соответствующих двум любым узлам, принадлежащим к данной зоне, или индексами соответствующих узлов. Если два любых узла зоны имеют индексы $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, то они принадлежат²) к центральной плоскости *ииw* с индексами $u = k_1 l_2 - k_2 l_1$, $v = l_1 h_2 - l_2 h_1$, $w = h_1 k_2 - h_2 k_1$. Любые узлы с индексами, удовлетворяющими условию (4.17), будут тоже узлами зональной плоскости с данными индексами иош.

Содержательность лауэграммы. Число N узлов обратной решетки между двумя граничными сферами Эвальда определяется (Cruickshank et al., 1987) отношением

¹) По определению обратной решетки системы параллельных периодически расположенных плоскостей в прямом пространстве изображаются точками в обратном пространстве (каждому набору параллельных плоскостей в прямом пространстве соответствует одна точка в обратном пространстве), а направления в прямом пространстве изображаются перпендикулярными им плоскостями в обратном пространстве. Следует понимать, что между прямым и обратным пространстве широко используются для интерпретации процессов и состояний в кристаллографии и физике твердого тела, существует однозначное соответствие, выражаемое преобразованием Фурье, причем обратное пространство является пространством импульсов, с чем нам придется еще столкнуться в следующей главе. Подробнее об обратном пространстве и обратной решетке можно прочитать, например, в книгах Липсон и Стипл (1972) С. 52–62; Васильев (1981) С. 99–104; Асланов и Треушников (1985) С. 33–40; Ашкрофт и Мермин (1979) гл. 5.

²) Справедливость легко проверить, выполнив скалярное умножение векторов $\overline{a} = [hkl]$ и $\overline{b} = [uvw]$. Условие справедливо, если скалярное произведение равно нулю, т.е. $\vec{a} \cdot \vec{b} = hu + kv + lw = 0$.

отражающего объема (см. рис. 4.17) к объему обратной ячейки V*:

$$N = \frac{4\pi}{3V^*} \left(\frac{1}{\lambda_{\min}^3} - \frac{1}{\lambda_{\max}^3} \right)$$
(4.47)

Однако отражающий объем указывает лишь объем обратного пространства, в котором узлы обратной решетки в принципе могут давать брэгговские отражения. На самом деле, из-за ряда причин, это происходит далеко не всегда, и число рефлексов, наблюдаемых на лауэграммах, как правило, бывает меньше указанной величины. Реальное число регистрируемых рефлексов зависит от типа кристалла, апертуры регистрирующего устройства и различно для эпиграмм и лауэграмм. Это обусловлено двумя причинами: (1) соотношением между предельными длинами волн и *пределом дифракции*¹) кристалла и (2) приемной апертурой регистрирующего устройства.

Для многих кристаллов с большой элементарной ячейкой число дифракционных рефлексов, которые можно зарегистрировать для конкретного образца, ограничивается кристалличностью этого образца и его тепловыми параметрами. Например, для белковых кристаллов *предел дифракции* $d_{\max}^* = 1/d_{\min}$ часто не превышает 0,4 Å⁻¹ и меньше 1 Å⁻¹ даже для хорошо упорядоченных кристаллов²). Поэтому, если пренебречь возможными ограничениями из-за величины приемной апертуры детектора, то число рефлексов, которое можно зарегистрировать, определяется не полным объемом, а лишь частью отражающего объема, ограничений *сферой предела дифракции* (*сферой предельного разрешения*) с радиусом d_{\max}^* и центром в нулевом узле обратной решетки (рис. 4.20, *a*). В результате такого ограничения возможное для наблюдения число рефлексов (узлов обратной решетки) далеко не всегда определяется формулой (4.47).

Если $d^*_{\rm max}$ больше чем $2/\lambda_{\rm max}$, то интегрирование по объему, заключенному между двумя граничными сферами Эвальда и ограниченному центральной сферой $d^*_{\rm max}$, который назовем эффективной областью отражения, приводит к тому, что общее число узлов обратной решетки, которое можно зарегистрировать, дается формулой (Cruickshank et al., 1987)

$$N = \frac{\pi}{V^*} \left(\frac{2d_{\max}^{*3}}{3} - \frac{d_{\max}^{*4} \lambda_{\min}}{4} - \frac{4}{3\lambda_{\max}^3} \right), \quad \text{при} \quad d_{\max}^* > 2/\lambda_{\max}.$$
(4.48)

Когда d^*_{\max} оказывается меньше чем $2/\lambda_{\max}$ (затененная область на рис. 4.20), то центральная сфера с d^*_{\max} пересекает обе граничные сферы Эвальда, эффективная область становится чашеобразной и содержит число узлов равное

$$N = \frac{\pi d_{\max}^{*4}(\lambda_{\max} - \lambda_{\min})}{4V^*}, \quad \text{при} \quad d_{\max}^* < 2/\lambda_{\max}.$$
(4.49)

Условие $d^*_{\max} < 2/\lambda_{\max}$ означает что даже при λ_{\max} угол 2θ никогда не может приблизиться к 180°. При типичном значении λ_{\max} порядка 2 Å пределом применимости условия (4.49) является $d^*_{\max} < 1$ Å⁻¹. Данный предел обычно выполняется

¹) В данном случае предел дифракции кристалла, указывает предельный угол рассеяния, при котором кристалл, в силу своей отражательной способности, еще может давать реально наблюдаемые брэгговские отражения (т. е. предел, до которого он еще «светит»). Не следует путать предел дифракции, который здесь главным образом зависит от свойств кристалла, с *дифракционным пределом* в оптике (см. § 1.1), который определяется длиной волны излучения и указывает предельный размер пятна, в которое можно сфокусировать его лучи.

²) В монокристальной дифрактометрии на монохроматическом излучении для характеристики наборов данных вместо предельного разрешения d_{\max}^* часто используется понятие предела измерения (sin θ_{\max})/ λ , который означает то же самое, но по величине вдвое меньше.



Рис. 4.20. Эффективная и доступная области измерения в методе Лауэ. Эффективная область измерений (а) определяется частью рассеивающего объема, ограниченной предельными сферами распространения с радиусами $1/\lambda_{\min}$ и $1/\lambda_{\max}$, и сферой предела дифракции, которая указана как «сфера разрешения» с радиусом $d^*_{\max} = 1/d_{\min}$. Доступная область измерений (б), определяет часть эффективной области, ограниченную размерами апертуры регистрирующего устройства (линии ОМ и ОN)

для макромолекулярных кристаллов белков. Но для множества кристаллов с малой элементарной ячейкой d^*_{\max} значительно больше, поэтому к ним надо применять условие (4.48).

Дополнительным, а часто и наиболее сильным условием, определяющим число регистрируемых рефлексов при передней съемке, является угол приемной апертуры детектора. Из-за ограниченности размеров плоской фотопленки или приемного окна двумерного детектора они могут зарегистрировать только те дифракционные лучи, которые лежат внутри четырехгранной пирамиды или конуса (*предельный конус регистрации*) с основанием на окне регистрирующего устройства и вершиной в центре кристалла (рис. 4.21).

Кроме того, при дифракционных измерениях для рентгеноструктурного анализа следует игнорировать отражения с брэгговским углам θ_{\min} порядка $1,5-2^{\circ}$ вблизи первичного пучка, где велик фон малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, который не связан с брэгговским отражением. Указанные условия ограничивают область доступных для регистрации на лауэграммах рефлексов диапазоном брэгговских углов θ промежутком между предельными конусами (рис. 4.21)

$$\theta_{\min} < \theta < \theta_{\max}.$$
(4.50)

Таким образом каждый конкретный прибор для лауэвской дифрактометрии позволяет проводить съемку лишь в пределах сравнительно небольшой части отража-

ющего объема, которая в обратном пространстве заключена между двумя конусами

Mцетектора × $2\theta_{\text{max}}$ Первичный $72\theta_{\min}$ пучок Mалоугловая [риемное окно область Кристалл

Рис. 4.21. Эффективная область измерения в методе Лауэ

вращения ОМ и ОN вокруг направления первичного пучка (рис. 4.20, б). Предельные конусы сужают объем измерений, до размера поля доступных индексов отражений, показанной сеткой на рис. 4.20, которую надо еще обрезать сферой предела дифракции d^*_{\max} . Из поля доступных индексов также совсем выпадает небольшая часть отражающего объема вблизи нулевого узла, где ограничивающие конусы ОМ и ОЛ не пересекают ни одну из возможных сфер Эвальда. В результате получается доступная область измерений, которая определяет объем обратного пространства, доступного для наблюдения на одной лауэграмме, регистрируемой в конкретном эксперименте.

> Приемная апертура $\theta_{\rm max}$ регистрирующего устройства определяется размерами его окна и расстоянием до образца. Если используется детектор (фотопленка, IP — пластина изображения или

ССД детектор) с круглым приемным окном радиуса R, расположенный на расстоянии М от образца (рис. 4.21), то предельный брэгговский угол, ограничивающий измерения, равен

$$\theta_{\max} = 0.5 \, \operatorname{arctg} \left(R/M \right). \tag{4.51}$$

С помощью этой простой формулы легко оценить, где следует устанавливать детектор, чтобы быстрее зарегистрировать рефлексы от образца. Например, легко показать, что при отношении R/M = 1,732 можно поймать практически все рефлексы от кристалла белка, возможные при одной конкретной установке кристалла. При измерении белковых кристаллов с дифракционном пределом $d^*_{
m max}=0.5~{
m \AA}^{-1}$ на белом излучении с верхней границей полосы длин волн $\lambda_{\rm max} = 2,0$ Å максимальный угол, согласно формуле Брэгга, может иметь величину $\theta_{\max} = \arcsin\left(\lambda_{\max} d_{\max}^*/2\right) = 30^\circ$, что действительно соответствует величине отношения между радиусом приемного окна и его расстоянием от образца R/M = 1,732, при котором будут регистрироваться все отражения.

Однако, чаще всего приходится искать компромисс между качеством получаемой картины и скоростью сбора данных, и исходя из этого выбирать расстояние между образцом и детектором. Очевидно, что для увеличения приемного угла детектора надо устанавливать его как можно ближе к образцу, конечно, помня что брэгговские отражения с $\theta > 45^{\circ}$ можно зарегистрировать только методом обратной съемки, т.е. на эпиграммах. Однако произвольное уменьшение расстояния M от образца до детектора может привести к пространственному наложению соседних рефлексов, особенно в случае образцов с большой элементарной ячейкой, и помешать их разделению на лауэграмме. Экспериментально было установлено (Clifton et al., 1991), что увеличивать это расстояние тоже не всегда хорошо, поскольку это может приводить к ухудшению отношения пик/фон для рефлексов, возбуждаемых излучением с большой длиной волны, так как поглощение жесткого фон и мягкого излучения от брэгговского рефлекса различно. Кроме того, увеличение расстояния M сопровождается уменьшением приемной апертуры детектора, что, помимо уменьшения числа регистрируемых рефлексов и снижения их контрастности, дает еще один неприятный эффект. Исключенная из измерения ограничением приемной апертуры детектора область обратного пространства определяется конусом с вершиной в начале обратной решетки и образующей, совпадающей с направлением первичного пучка. Если приемный угол детектора сделать меньше величины $\arcsin(\lambda_{\max}d^*_{\max}/2)$, то из измерений будут выпадать рефлексы с большими брэгговскими углами. Поскольку рефлексы с наложением гармоник (мультиплетные рефлексы, получающиеся наложением отражений разных порядков от разных длин волн) чаще всего возникают при малых θ , то уменьшение апертуры детектора, как правило, исключает из измерений наиболее ценные синглетные высокоугловые рефлексы.

Насколько велик обрезанный рассмотренными геометрическими и дифракционными условиями доступный объем обратного пространства, или другими словами, сколько узлов обратной решетки можно зарегистрировать на одной лауэграмме? Ответить на этот вопрос можно, сделав достаточно простые прикидочные оценки с помощью приведенных выше формул.

Многочисленными исследованиями (см. Ren et al., 1999) показано, что оптимальным спектральным интервалом для съемки по методу Лауэ является интервал длин волн от 0,5 Å до 2,0 Å. Однако обработка дифракционных картин тем проще, чем уже спектральный интервал (об этом мы дальше вспомним еще не один раз). Более длинные волны нежелательны из-за высокого поглощения в образце, создающего сильные радиационные повреждения кристалла, сокращающие срок жизни образца иногда настолько, что кристалл разрушается до окончания сбора данных. Обычно более короткая длина волны, благодаря малому коэффициенту поглощения, создает меньше тепловых и радиационных повреждений в образце. При этом облегчается задача учета поглощения и уменьшаются ошибки, обусловленные этим эффектом, которые трудно полностью скорректировать при обработке экспериментальных данных. Но уменьшать длину волны произвольным образом тоже опасно, поскольку большинство рентгеновских детекторов обладают пониженной эффективностью детектирования коротковолнового излучения. Результаты обработки экспериментальных данных, полученных методом Лауэ, показывают (см. статьи Helliwell, Habash et al., 1989; Śrajer et al., 1996; Yang et al., 1998; Genick et al., 1997), что наиболее приемлемой является область длин волн 0,4-1,8 Å (или энергия 7-30 кэВ).

Рассмотрим случаи макромолекулярных кристаллов белков и металлоорганики. Кристаллы белков имеют огромные объемы элементарной ячейки порядка $V = 1/V^* = 10^5 A^3$, но предел дифракции d_{\max}^* у них мал. В частности, в монокристальной дифрактометрии на монохроматическом излучении сбор данных от таких кристаллов ограничивается пределом $(\sin \theta)/\lambda < 0.25 \text{ Å}^{-1}$, что эквивалентно используемой в наших формулах величине предела дифракции $d_{\max}^* = 0.5 \text{ Å}^{-1}$. Согласно формуле (4.50), при $d_{\max}^* < 2/\lambda_{\max}$ число N возможных рефлексов прямо пропорционально ширине полосы используемого излучения. При $d_{\max}^* = 0.5 \text{ Å}^{-1}$ для рассматриваемого в данном примере белка это число можно оценить, как 4908 $\Delta\lambda$ [Å] ≈ 5800 рефлексов на одной лауэграмме, если используется интервал длин волн 0,4–1,8 Å. Если кристалл обладает большим пределом дифракции, например, $d_{\max}^* = 1 \text{ Å}^{-1}$, то число возможных для наблюдения рефлексов возрастает больше чем на порядок. Даже для маломолекулярных кристаллов с объемом ячейки 1000 A³ при съемке на полосе рентгеновских лучей с длиной волны 0,45–2,60 Å на одной лауэграмме можно наблюдать более 1600 рефлексов одновременно.

Несмотря на ограничение объема доступных для регистрации на лауэграмме узлов обратной решетки условиями предела дифракции и предельными конусами (4.21), остающаяся доступной область измерения не так и мала, и получение полного набора данных в методе Лауэ может выполняться несравненно быстрее, чем при последовательном измерении рефлексов на дифрактометрах с монохроматическим излучением. В работе Clifton et al. (1991), где анализируется стратегия сбора данных для кристаллов, относящихся к разным лауэвским классам, показано, что эффективность сбора данных с помощью съемки по методу Лауэ различна для разных областей длин волн. Она зависит от симметрии кристалла, его ориентировки относительно направления первичного пучка рентгеновских лучей, расстояния между пленкой и кристаллом или приемной апертуры двухкоординатного детектора. Посредством оптимизации этих параметров и использования преимуществ, которые предоставляются дифракционной симметрией лауэвских классов, часто можно собрать почти полный набор дифракционных данных для структурного анализа за одну или две экспозиции. В статье Хардинга (Harding, 1995) показано, что на одной лауэграмме получаемой на СИ для удачно ориентированного монокристалла можно зарегистрировать значительную часть брэгговских отражений для определения структуры. Так, например, можно получить до 45% рефлексов от орторомбического кристалла и почти 90% от тетрагонального (4/mmm) кристалла. Это свойство метода Лауэ делает его очень привлекательным для быстрых исследований структурных изменений, проходящих в реальном времени.

4.3.6.3. Связь лауэграммы с обратной решеткой. Лауэграммы и эпиграммы являются изображением обратной решетки и по их виду легко определяется форма элементарной ячейки кристалла и его лауэвский класс (см. Васильев, 1977. С. 110–120; Русаков, 1978. С. 149–157), а тонкая структура пятен является характеристикой качества кристалла. Поэтому метод Лауэ всегда был средством предварительного исследования качества и симметрии кристаллов перед рентгеноструктурным анализом.

То, что лауэграмма действительно является изображением обратной решетки, можно проиллюстрировать с помощью схемы получения гномонической проекции лауэвского пятна от одной из плоскостей кристалла, приведенной на рис. 4.22. На схеме слева изображены: луч \overline{s} , дифрагированный от плоскости (hkl) кристалла; фотопленка, установленная перпендикулярно первичному пучку рентгеновских лучей; рефлекс R, созданный дифрагированным лучом на фотопленке; плоскость проекции, совмещенная с плоскостью пленки; вектор нормали к отражающей плоскости кристалла, пересекающийся с плоскостью проекции в точке N. Очевидно, что между расстоянием l рефлекса R от следа первичного пучка и расстоянием L точки пересечения N нормали к отражающей плоскости есть простая однозначная геометрическая связь, причем эта связь сохранится (с изменением масштаба проекции), если плоскость проекции параллельно отнести на любое расстояние от кристалла. Данный рисунок показывает простой способ преобразования положения пятен на лауэграмме в положение следов выхода нормалей соответствующих кристаллографических плоскостей на плоской проекции. Но именно нормалями к отражающим плоскостям определяются узлы обратной решетки кристалла.

Справа показан рисунок, изображающий с помощью модели Эвальда проецирование одного из узлов обратной решетки из доступной области отражений лауэграммы через фиксированный центр (через нулевой узел обратной решетки) на поверхность плоской проекции. Из сравнения углов на правом и левом рисунке следует, что они изображают одну и ту же процедуру, т.е. построение гномонической проекции узла обратной решетки, только схема слева показывает метод практического построения гномонической проекции по реальной лауэграмме, а правая схема показывает чему



Рис. 4.22. Связь между гномонической проекцией и рентгеновским дифракционным изображением кристалла в методе Лауэ. (а) — схема брэгговского отражения рентгеновского луча плоскостью (hkl) кристалла, изображенная в прямом пространстве, и связь получаемого рефлекса с выходом нормали к отражающей плоскости (окружность на этой схеме не является сферой Эвальда, а лишь служит для определения системы координат и углов, стрелка *ON* является нормалью к отражающей плоскости). (б) — схема процесса формирования лауэграммы и построения гномонической проекции представленная в обратном пространстве с помощью модели Эвальда

эта процедура соответствует в обратном пространстве ¹). Такое построение можно повторить для всех пятен лауэграммы, используя в качестве фиксированной точки отсчета след первичного пучка на ней.

Из рис. 4.22, (*a*) можно сделать не совсем очевидный, но очень важный для анализа лауэграмм вывод. Вспомним рассмотренное выше условие зональности и что рефлексы от плоскостей кристаллографической зоны на лауэграмме располагаются по зональным кривым, а узлы обратной решетки, принадлежащие к данной зоне, лежат

¹) Гномоническая проекция заимствована рентгенографией из картографии и астрономии, где она давно широко применялась. Это одна из древнейших центральных проекций, использовавшаяся для построения географических карт еще в 6 веке до нашей эры древнегреческим ученым Фалесом Милетским. Она представляет как бы широкоугольный взгляд на сферу из ее центра. Изображение точек и линий сферы на гномонической проекции получается их проектированием на касательную плоскость лучами, проходящими через центр сферы. Уникальной особенностью гномонической проекции является то, что все большие круги сферы на ней изображаются прямыми линиями. Недостаток у этой проекции такой же, как и у человеческого глаза — малая апертура, поэтому, если не использовать бесконечную плоскость, то на ней можно получить изображение лишь сравнительно небольшой области сферы. Кроме центральной гномонической проекции существует и полярная, в которой центр проекции располагается на полюсе (на поверхности) сферы. Этот вариант гномонической проекции еще называют стереографической проекцией.

в центральной плоскости зоны, которая является отображением оси зоны. Пересечение этой центральной плоскости зоны с плоскостью гномонической проекции, как и линия пересечения двух любых плоскостей, является прямой. Отсюда следует, что отображения узлов обратной решетки, принадлежащих одной зоне, на гномонической



Рис. 4.23. Пример, демонстрирующий, что зональные кривые на лауэграмме превращаются в зональные прямые выхода узлов обратной решетки на гномонической проекции. (*a*) — экспериментальная лауэграмма кристалла амилазы (mercury amylase) и (б) — соответствующая ей гномоническая проекция (рисунки взяты из статьи Carr et al., 1992)

проекции должны располагаться на одной прямой. Это хорошо видно на реальном примере рис. 4.23, где показана лауэграмма и соответствующая ей гномоническая проекция.

Причины такого расположения узлов на гномонических проекциях также можно объяснить на основе известного из кристаллографии принципа построения обратной решетки с помощью обратного кристаллографического комплекса, в котором ориентация плоскостей определяются направлениями их нормалей, а направления в кристалле задаются перпендикулярными к ним плоскостями. При построении обратной решетки начала всех возможные нормалей к кристаллографическим плоскостям параллельно переносятся в одну точку пересечения (нулевой узел обратной решетки), куда переносятся и все плоскости, определяющие кристаллографические направления. Оси кристаллографических зон тоже являются такими плоскостями в обратном кристаллографическом комплексе, хотя, в отличие от реальных кристаллографических плоскостей, участвующих в дифракции рентгеновских лучей, они не дают физических эффектов.

Как мы уже видели, гномоническая проекция обратной решетки и лауэграмма кристалла непосредственно связаны между собой простыми геометрическими соотношениями. Уникальность гномонической проекции состоит в том, что все большие круги на ней изображаются прямыми линиями. Поскольку все центральные зональные плоскости пересекаются в нулевом узле обратной решетки, являющемся в нашем случае центром сферы гномонической проекции, то их пересечения с этой сферой будут именно большими кругами, а тогда их гномоническими проекциями будут прямые линии. Конечно, как зональные оси в прямом пространстве, так и соответствующие им центральные плоскости в обратном пространстве, являются лишь воображаемыми геометрическими направлениями и плоскостями и не могут сами по себе создавать какие-либо физические эффекты. Однако, принадлежащие к этим зонам кристаллографические плоскости или узлы обратной решетки являются реальностью и дают реальные дифракционные рефлексы на лауэграммах, которые изображаются точками на гномонической проекции. В силу принадлежности к кристаллографическим зонам эти точки на гномонической проекции должны принадлежать прямым, соответствующим проекции оси соответствующей зоны. Данный эффект наглядно иллюстрируется на рис. 4.23, б, где четко просматривается распределение проекций рефлексов по зональным прямым.

Связь между геометрией расположения пятен на лауэграмме и обратной решеткой, а также однозначная связь между обратной и прямой решеткой кристалла позволяют довольно легко решать и обратную задачу — генерирование теоретической геометрии расположения пятен на лауэграмме по известным параметрам элементарной ячейки кристалла для любой известной геометрии эксперимента. Эта процедура, как правило применяется при работе с методом Лауэ и весьма полезна для анализа экспериментальных лауэграмм, а для точного определения интегральных интенсивностей рефлексов в сложных случаях просто необходима.

4.3.6.4. Индицирование и моделирование лауэграмм. Дифракционные пятна на лауэграмме и оси зон довольно легко индицируются (см., например, Русаков, 1978 или Васильев, 1977), и эта задача является одной из простейших задач индицирования, которая рассматривается в начале любого курса по рентгеновской кристаллографии.

Предварительная обработка ряда лауэграмм для последующего их использования в рентгеноструктурном анализе, включая индицирование, подробно обсуждается в статье (Yang et al., 1998). Для надежного индицирования и вычисления параметров элементарной ячейки очень важно точно знать геометрические параметры проведенного эксперимента: положение оси пучка рентгеновских лучей на детекторе, точное расстояние между образцом и детектором, положения и углы всех рефлексов. Эти параметры наиболее точно определяются из анализа самих лауэграмм. Например, положение оси пучка рентгеновских лучей можно определить по точке пересечения нескольких наиболее ярких зональных эллипсов на лауэграмме, которые по своей природе обязаны пересекаться именно по центру пучка. Для индицирования обычно на первой из отснятых лауэграмм находят положения четырех наиболее ярко выраженных узловых пятен (точки пересечения зональных эллипсов вдали от следа первичного пучка), определяют их индексы и далее индицируют все пятна лауэграммы. Последующие лауэграммы индицируются автоматически по первой с учетом известного угла поворота кристалла. Конечно, все эти громоздкие расчеты делаются с помощью компьютера, поскольку число пятен, которые надо индицировать на лауэграмме макромолекулярных кристаллов может достигать десятков тысяч. После индицирования лауэграммы определяются параметры элементарной ячейки (в примере, рассматриваемом в статье Yang et al., (1998), это параметры a, b, c и угол β для кристалла рестриктоцина), параметры съемки (положение оси первичного пучка и расстояние между образцом и детектором), а также ориентация образца в координатах экспериментальной установки. Эти параметры сначала уточняются раздельно, а затем вместе. На основе параметров уточненных в этой процедуре рассчитывается теоретическая геометрическая картина расположения пятен на лауэграмме с учетом длины волны.

Часто рентгеноструктурный анализ методом Лауэ проводится на монокристаллах, параметры элементарной ячейки которых известны из предыдущих исследований на монохроматическом излучении. В этом случае использование метода Лауэ обычно обусловлено либо желанием сократить время измерений, например, в случае макромолекулярных кристаллов, либо провести исследования изменений структуры во времени. Если для исследуемого кристалла точно известна матрица его ориентации на гониометрической головке, то данный кристалл просто устанавливают в лауэвском эксперименте так, чтобы одно из ребер элементарной ячейки была направлено вдоль первичного пучка рентгеновских лучей. Тогда индексы всех рефлексов легко и непосредственно рассчитываются по известным параметрам кристалла и геометрии измерений. Никаких дополнительных уточнений при этом не требуется (см., например, Rabinovich & Lourie 1987). Такой способ часто используется в исследованиях с разрешением по времени, где метод Лауэ служит вспомогательным средством, обеспечивающим высокую скорость съемки дифракционных данных.

Если из измерений на монохроматическом излучении параметры элементарной ячейки и ориентация кристалла известны лишь приблизительно, то их можно уточнить по измерениям в методе Лауэ, сравнивая смоделированную по данным монохроматического эксперимента лауэграмму с реальным снимком на полихроматическом излучении. Такое сравнение одновременно можно использовать для определения и уточнения положений длинноволновой и коротковолновой границ спектра используемого для съемки излучения и предела дифракции кристалла. Если определить индексы нескольких узловых пятен лауэграммы, которые наблюдаются на пересечении ряда зональных линий и имею малые индексы, хотя и не всегда простые, то по ним автоматически удается определить относительные параметры элементарной ячейки и ориентацию кристалла в дифракционном эксперименте (см., например, Gomez de Anderez et al. 1989; Нао et al., 1995). При известных параметрах элементарной ячейки также не составляет большого труда определить ориентацию кристалла при съемке лауэграммы, если она не известна.

Стандартную задачу определения ориентации кристалла методом Лауэ можно упростить, если рассчитать теоретическую лауэграмму по известным параметрам кристалла и подгонять ее к реально измеренной. Таким образом сразу удается определить матрицу ориентации кристалла (см., например, Helliwell, Habash et al., 1989). Все эти способы хороши, когда метод Лауэ используется в качестве дополнения к дифрактометрии на монохроматическом излучении или использует ее результаты.

В последнее время съемка на полихроматическом синхротронном излучении очень часто применяется как самостоятельный метод рентгеноструктурного анализа сложных кристаллов с неизвестными параметрами и ориентацией и тогда приходится проводить индицирование лауэграмм с помощью классических разработанных для этого способов или разрабатывать новые более эффективные. Индицирование обычно проводится с помощью построения уже упоминавшейся гномонической проекции лауэграммы и нахождения на ней главных зональных линий. Конечно, индицирование лауэграмм, содержащих большое число пятен, типа той, которая показана на рис. 4.23, весьма трудоемко, но задача достаточно быстро решается с помощью компьютера. Для автоматического и полуавтоматического индицирования лауэграмм кристаллов разработан ряд алгоритмов и компьютерных программ, описанных, например, в работах Helliwell, Habash et al. (1989); Carr et al. (1992); Ravelli et al., (1996), обзор которых можно найти в статье Ravelli et al., (1996).

Интересно отметить две особенности индицирования лауэграмм. Оказывается, что определение элементарной ячейки и индицирование происходит проще в случае кристаллов с большой элементарной ячейкой, например, макромолекулярных кристаллов и белков, чем в случае сравнительно простых веществ с малыми периодами, хотя число пятен на лауэграммах макромолекулярных кристаллов исчисляется многими тысячами по сравнению с десятками на лауэграммах кристаллов с малым объемом элементарной ячейки. Этот, на первый взгляд удивительный феномен, обусловлен тем, что на сильно заселенных лауэграммах (см. например, рис. 4.23, *а*) зональные линии очень четко видны и пересекаются между собой в характерных точках, называемых узловыми точками, которые соответствуют главным плоскостям в прямой элементарной ячейке, имеющим малые индексы Миллера. Это дает определенные вехи для начала процесса определения формы элементарной ячейки и индицирования и сильно упрощает этот процесс (Carr et al., 1992). В то же время, на лауэграммах кристаллов с малой ячейкой, имеющих малое число дифракционных рефлексов (см., например, рис. 4.16,*a*), эти рефлексы не просто связать даже в зональные линии. Вторая особенность развития техники индицирования проявилась в последние два десятилетия вместе с фантастическим развитием компьютеров и их возросшей доступностью. Если в предыдущий период исследователи стремились к уменьшению ручного труда при обработке эксперимента и разрабатывали для этого сложные аналитические методы, то, благодаря высокому быстродействию и доступности компьютеров, чаще стали прибегать к методам «тупого» перебора и проверки вариантов, который оказался в случае индицирования лауэграмм весьма эффективным и позволил довести эту процедуру почти до полной автоматизации.

Примером такого подхода может служить метод полуавтоматического индицирования, предложенный в работе Ravelli et al. (1996). В данном методе используется распознавание главных зональных кривых на лауэграмме. По списку этих зональных кривых строится ячейка в прямом пространстве. Нормированные по длине перпендикуляры к плоскостям этой ячейки используются для систематического поиска других возможных ячеек в прямом пространстве. Поскольку абсолютные значения межплоскостных расстояний по лауэграммам определить нельзя, то объемы этих ячеек приводятся к некоторому произвольному, но одинаковому для всех ячеек масштабу. Затем полученные ячейки редуцируются и группируются по частоте их появления в списке. Обычно наиболее часто появляющиеся ячейки оказываются правильными элементарными ячейками кристалла. У остальных ячеек одна или более осей (ребер) оказываются удвоенными. Правильная ячейка выделяется из списка наиболее часто появляющихся ячеек путем сравнения смоделированных по ним лауэграмм с экспериментально измеренной. Для оценки наиболее точного соответствия вычисляются средние квадратические отклонения расчетных положений пятен от реально измеренных на лауэграмме. В уточнении участвуют относительные параметры ячейки, ориентация кристалла и геометрические параметры съемки. Этот метод был опробован на различных наборах данных от органических и неорганических соединений, измеренных с помощью пластин IP и белого излучения от отпаянной рентгеновской трубки с молибденовым анодом. Для каждой из полученных лауэграмм была найдена правильная элементарная ячейка. Дальнейшее уточнение относительных параметров элементарной ячейки путем подгонки расчетных и экспериментально измеренных положений пятен на лауэграмме подтвердило хорошее согласие параметров полученных из метода Лауэ с относительными параметрами, получаемыми при измерениях на монохроматическом излучении.

К сожалению, по одной лауэграмме можно определить индексы всех рефлексов лишь с точностью до целочисленного множителя, поскольку неизвестна длина волны, вызвавшей появление каждого или хотя бы одного из пятен. Всегда существует вероятность, что наблюдаемое пятно не является брэгговским отражением первого порядка. Поэтому классическим методом индицирования по лауэграммам обычно можно определить форму элементарной ячейки кристалла (лауэвский класс) и лишь соотношение длин осей его элементарной ячейки, но не их абсолютные значения. Метод, позволяющий по одной лауэграмме с высокой точностью найти соотношение длин ребер элементарной ячейки и углы между ними, рассмотрен, например, в статье (Carr et al., 1992), но точно найти абсолютные размеры элементарной ячейки авторам этого метода тоже не удается.

Для точного определения абсолютных значений размеров элементарной ячейки требуется точно знать какую-нибудь реперную длину волны $\lambda_{\rm ref}$ в используемом
спектре. В качестве такой длины волны можно использовать, например, коротковолновую границу λ_{\min} применяемой в эксперименте спектральной полосы излучения или какую-нибудь характерную точку спектра первичного излучения. К настоящему времени разработан ряд методов и ухищрений для определения этой реперной точки спектра и для практически автоматического индицирования лауэграмм (Ravelli et al., 1996). Если для получения лауэграмм применяется непрерывный спектр тормозного излучения рентгеновской трубки, то его интенсивность вблизи коротковолнового края плавно растет с увеличением длины волны. Это нарастание достаточно хорошо описывается математически, поэтому по нему можно рассчитать масштабный фактор для определения размеров элементарной ячейки. Такой метод использования распределения интенсивности около коротковолнового края тормозного спектра применительно к нахождению длин ребер элементарной ячейки по лауэграмме разработан в работе Hao et al., (1995). Точность определения параметров элементарной ячейки с помощью этого метода по данным авторов составил около 3-5%, что не является хорошей точностью для рентгеноструктурного анализа. В работе Ravelli et al., (1996) в качестве реперной точки для определения абсолютного значения объема элементарной ячейки, который можно использовать для масштабирования относительных значений осей элементарной ячейки, применялась характеристическая линия Мо $K\beta_1$, обеспечившая определение объема с точностью 1,2%.

Еще один из методов, предложенный в работе Нао et al., (1995), для определения λ_{\min} использует обрезание непрерывного спектра с коротковолновой стороны поглощающим фильтром, имеющим скачок поглощения при длине волны, которая должна быть коротковолновым краем полосы используемого для съемки излучения. Подобный метод также применялся в исследовании Carr, Dodd and Harding, (1993), проводившемся методом Лауэ на синхротронном излучении, что позволило авторам с высокой точностью определить λ_{\min} и повысить точность измерения параметров решетки и масштабного фактора приведения интенсивностей к одной шкале до 0,2-0,5%. В качестве фильтра применялась палладиевая фольга толщиной 0,1 мм с краем поглощения при длине волны 0,5092 Å. Коэффициент поглощения $\exp{(-\mu t)}$ фольги был равен 0,0011 и 0,3150 соответственно при длине волны на 0,01 Å ниже и на 0,01 Å выше края поглощения. Хотя точность определения размеров элементарной ячейки и в этом случае оставалась ниже, чем в методах дифрактометрии монокристаллов на монохроматическом излучении, ее уже хватало для того, чтобы определять изменение параметров элементарной ячейки кристалла методом Лауэ с разрешением во времени.

Поскольку при измерениях на СИ обычно применяется подготовка первичного пучка с помощью рентгенооптической системы, включающей фокусирующие и коллимирующие зеркала с покрытием из тяжелых металлов, то в качестве реперной точки для определения длин волн в первичном пучке можно использовать характерное резкое падение интенсивности спектра в области скачка поглощения в покрытии зеркала.

4.3.6.5. Астеризм и радиальное удлинение пятен на лауэграммах. Лауэграммы по своей природе обладают повышенной чувствительностью к дефектам кристаллической решетки, и поэтому обычно используются для определения качества кристаллов перед рентгеноструктурным анализом. Качество кристаллов определяется по виду лауэвских пятен. Хороший кристалл дает на лауэграмме четкие пятна. Если кристалл представляет собой сросток двух или нескольких кристаллов, то каждое пятно на лауэграмме расщепляется на несколько близко расположенных пятен, число которых равно числу сросшихся кристаллов. Если кристалл деформирован или имеет внутренние напряжения, то дифракционные пятна на лауэграмме имеют сильно выраженную эллиптическую форму, а при большой концентрации дефектов у размытых

пятен появляются хвосты, как правило вытянутые в радиальном направлении от следа первичного пучка. Это явление называется *рентгеновским астеризмом*. Астеризм пятен на лауэграммах объясняется тем, что деформированный монокристалл содержит повышенное количество дефектов кристаллической решетки, которые, если говорить терминами кинематической теории дифракции рентгеновских лучей, увеличивают мозаичность кристалла¹). Направление и величина размытия лауэвских пятен в астеризме зависят от размера, формы и углов разворота фрагментов, и поэтому может использоваться для характеристики искажений структуры кристалла и выявления некоторых типов дефектов в нем.

Возникновение астеризма и радиальное удлинение дифракционных пятен на лауэграмме достаточно просто и наглядно объясняется с точки зрения модели мозаичного кристалла. Например, если рассматривать кристалл с изотропной мозаичностью, описывающейся распределением Гаусса с угловой шириной δ , то в дифракционной модели Эвальда (рис. 4.24 на с. 429) это будет означать, что вектор обратной решетки каждого узла может иметь различные ориентации, распределенные в пределах этого угла δ , но, конечно, без изменения длины, так как межплоскостные расстояния в мозаичном кристалле остаются такими же, как и в совершенном ²). В результате конец вектора обратной решетки в дифракционной плоскости будет распределен по дуге окружности от точки 1 до точки 2 (см. врезку на рис. 4.24). Если мозаичность изотропна, то реально вектор обратной решетки будет распределен по поверхности сферического сектора ограниченного круговым конусом с углом раствора δ . Таким образом в случае мозаичного кристалла узлы обратной решетки представляются шапками сферической формы, а не бесконечно малыми точками.

Угловая ширина мозаичности δ реальных монокристаллов по величине обычно меньше градуса, а в кристаллах хорошего качества измеряется несколькими угловыми минутами. Поэтому, в силу малости угла, с достаточно хорошей точностью можно считать след конца вектора обратной решетки распределенным по прямой линии 1-2, которая перпендикулярна среднему направлению вектора обратной решетки. С помощью схемы, изображенной на вставке к рис. 4.24, легко понять, что брэгговское отражение для такого узла обратной решетки будет не одним лучом, а пучком лучей, с углом расходимости в дифракционной плоскости $2\Delta\theta = 2\delta$, что обозначено на рис. 4.24, а. Следовательно расходимость пучка дифрагированных лучей в дифракционной плоскости определяется только шириной распределения мозаичности кристалла, а диапазон вариаций брэгговского угла для дифракционного пятна в этой плоскости (полуширина брэгговского пятна в сечении дифракционной плоскостью) равен $\Delta heta = \delta$. Если пересечение размытого мозаичностью узла обратной решетки с дифракционной плоскостью (на нашем рисунке это фронтальная проекция) практически является отрезком прямой линии, то на боковой и вертикальной проекциях это будет выражаться проекциями диска, плоскость которого наклонна к плоскостям проекции, т.е. эллипсами.

¹) Связь дефектов кристаллической решетки с мозаичностью и их влияние на искажение формы и положения рентгеновских дифракционных рефлексов, а также на интенсивность дифракции, очень подробно рассматривается в книге М. А. Кривоглаза (1983), а также применительно к рентгеноструктурному анализу излагается в книге Асланов, Фетисов и др. (1989), С. 189–210.

²) Подробнее о размытии узла обратной решетки мозаичностью кристалла см. Асланов, Фетисов и др. (1989). С. 36–50, 88–92; Aslanov et al., 1998. С. 34–37, 45.



Рис. 4.24. Модель Эвальда для брэгговского отражения узлом hkl обратной решетки мозаичного монокристалла. На врезке справа вверху приведено более подробное изображения части схемы (*a*), представляющее сечение модели плоскостью дифракции с изображением граничный положений вектора обратной решетки, следа его распределения между крайними положения ями 1 и 2, а также ход граничных лучей брэгговского отражения в случае непрерывного спектра (чтобы не загромождать рисунок, изображена только центральная сфера распространения, соответствующая максимуму распределения мозаичности). Схемы (*a*-*в*) изображают ортогональные проекции трехмерной дифракционной картины в случае метода Лауэ (правая система координат XYZ с осью X, направленной навстречу первичному рентгеновскому лучу, дифракционная плоскость совпадает с плоскостью XY). (*a*) — сечение модели Эвальда в дифракционной плоскости узла hkl — фронтальная проекция; (*б*) — вид сверху; (*в*) — вид слева (проекция YZ параллельна плоскости лауэграммы). Проекции (*a*-*в*) взяты из обзора Ren et al., (1999)

Диапазон азимутальных углов, обусловленный мозаичностью, равен

$$\Delta \varphi = \frac{\delta}{\cos \theta},\tag{4.52}$$

где θ обозначает средний брэгговских угол, соответствующий максимуму распределения мозаичности. При этом угловой диапазон расходимости лучей перпендикулярно к $\Delta \theta$ равен

$$\Delta \omega = 2\delta \sin \theta. \tag{4.53}$$

Отношение $2\Delta\theta/\Delta\omega$ дает коэффициент e_m удлинения брэгговского пятна на лауэграмме

$$e_m = \frac{2\Delta\theta}{\Delta\omega} = \frac{1}{\sin\theta}.$$
(4.54)

Рассмотрим, что будет регистрироваться на плоском детекторе или фотопленке, установленной перпендикулярно направлению первичного луча. Каждый дифрагированный луч, распространяющийся под углом к первичному лучу, будет падать на поверхность детектора также под наклоном в радиальном направлении от следа первичного луча на поверхности детектора. Это будет приводить к дополнительному удлинению дифракционного пятна с коэффициентом $1/\cos 2\theta$. Таким образом, полный коэффициент e_n радиального удлинения зарегистрированного на лауэграмме пятна будет

$$e_n = \frac{1}{\sin \theta \, \cos \, 2\theta}.\tag{4.55}$$

Форма экспериментально наблюдаемых дифракционных пятен на лауэграммах складывается из четырех эффектов: (1) морфологии кристалла, (2) его мозаичности, (3) расходимости или сходимости первичного пучка рентгеновских лучей и (4) угла падения дифрагированных лучей на плоскость детектора или фотопленки. Если учитывать морфологию кристалла, а сходимостью лучей в первичном пучке пренебречь, то удлинение пятен на детекторе можно выразить, как (Ren et al., 1999)

$$e_c = \frac{x + (2\delta M/\cos 2\theta)}{x\cos 2\theta + 2\delta M\sin \theta},\tag{4.56}$$

где величина *x* линейный размер кристалла, а *M* обозначает расстояние от кристалла до детектора (см. рис. 4.21).

Этот коэффициент удлинения лауэвских пятен зависит от мозаичности кристалла. Можно показать, что $e_c \leqslant e_n$, т. е. что коэффициент удлинения не растет бесконечно, как может показаться на первый взгляд. Указанный предел e_n не зависит от ширины δ мозаичности кристалла, но удлинение пятен на лауэграмме всегда пропорционально ширине мозаичности. Приведенные формулы при известном распределении мозаичности позволяют моделировать ширину и форму лауэвских пятен на рентгенограммах, и наоборот, по форме и ширине наиболее представительных лауэвских пятен можно получить информацию о мозаичности кристалла.

В статье (Ren et al., 1999) приведены результаты моделирования радиального удлинения лауэвских пятен мозаичностью образца, где показано, что при малой мозаичности ($\delta = 0,1^{\circ}$) радиальный размер пятен составляет около 370 мкм и лишь слегка искажает дифракционную картину. Однако, при ширине мозаичности порядка 0,5° радиальный и азимутальный размеры пятен равны соответственно 2,0 и 0,32 мм при брэгговском угле $\theta = 10^{\circ}$, что явно выглядит, как астеризм с коэффициентом удлинения 6,2. При увеличении концентрации дефектов и, следовательно, ширины

мозаичности до 2° лауэвские пятна при том же брэгговском угле уже имеют размеры 7,9 \times 1,3 мм даже в случае бесконечно малого кристалла ¹).

Явление астеризма и размытие пятен на лауэграммах приводит к пространственному перекрыванию соседних рефлексов и сильно осложняет их анализ, особенно в случае кристаллов с большой элементарной ячейкой и при измерениях на источниках с большой угловой расходимостью рентгеновских лучей. Проблема несколько облегчается при съемках на высоко коллимированном синхротронном излучении, а применение разработанных в последнее время методов анализа изображений к лауэграммам почти полностью решать задачу разделения пространственно перекрывающихся рефлексов (см., например, Ren et al. 1999).

4.3.6.6. Пространственное наложение рефлексов на лауэграммах. Из-за высокой плотности дифракционных пятен на лауэграммах, особенно от макромолекулярных кристаллов, многие рефлексы пространственно перекрываются друг с другом. Этот эффект, наряду с проблемой наложения гармоник, сильно осложняет определение брэгговской интегральной интенсивности по отражениям на лауэграммах с точностью, приемлемой для вычисления структурных амплитуд и их использования в структурном анализе. Проблема наложения соседних рефлексов свойственна не только методу Лауэ. С ней также часто приходится сталкиваться при дифрактометрии на монохроматическом излучении кристаллов с большими периодами ячейки, поэтому подходы к ее решению в обоих случаях близки и на сегодняшний день неплохо разработаны.

Причины густого заселения определенных областей лауэграмм, приводящие к пространственному перекрытию дифракционных пятен, теоретически анализировалась в работе Cruickshank, Helliwell & Moffat (1991). В ходе анализа авторы рассматривали угловое распределение пятен на лауэграммах и влияние разных параметров эксперимента на это распределение.

Пространственное перекрытие рефлексов на детекторе при съемке по методу Лауэ происходит, когда мало угловое расстояние между соседними отражениями. К счастью, в силу зонального характера распределения пятен на лауэграммах, эффект пространственного перекрытия рефлексов имеет одномерный характер и разделение перекрывающихся рефлексов может достаточно эффективно выполняться с помощью геометрического анализа лауэграммы методами математического анализа изображений.

Каждая зональная кривая соответствует зональной плоскости узлов обратной решетки, которая отображается точкой uvw в прямой решетке. Если P[uvw] является расстоянием точки uvw от начала обратной решетки, а угол ψ углом между осью зоны и пучком падающих лучей, то среднее расстояние между пятнами на зональной кривой пропорциональна величине $P \sin \psi$, а ширина пустоты рядом с зональной кривой пропорциональна l/P. Это объясняет, почему наиболее густо заселенные зональные кривые с обеих сторон окружены более широкими пустыми пространствами и показывает, что проблемы локального пространственного перекрытия по своему характеру и природе одномерны (т. е. перекрытие происходит вдоль зональной кривой, а не между зональными кривыми). Подавляющее большинство малых угловых промежутков получаются между парами смежных однократных рефлексов. Пятна с наложением гармоник отстоят дальше от своих соседей, которые всегда однократны. Подробный анализ выявляет факторы, от которых зависит пространственное пере

¹) Авторы (Ren et al., 1999) проводят расчетные оценки для расстояния кристалл-детектор 100 мм и размера кристалла 200 мкм, что типично для реальных экспериментов.

крытие пятен, и указывает тактику проведения эксперимента для минимизации этого эффекта.

Для разделения перекрывающихся рефлексов используют описание формы пятен на плоскости лауэграммы с помощью функции формы, имеющей глобальные параметры, относящиеся ко всей площади снимка, и локальные параметры, связанные с отдельными конкретными участками приемного окна детектора. Такие функции могут быть аналитическими функциями, полиномами или сплайн-функциями. Их параметры подбираются уточнением по наиболее выраженным пятнам конкретной лауэграммы, и далее полученная функция применяется для расчета формы всех пятен, в том числе и перекрывающихся. Высокая точность описания перекрывающихся пятен с помощью функции формы, кроме самой функции, требует знания точного положения центра пятна. Поэтому перед определением интегральных интенсивностей обычно по известным параметрам ячейки генерируется теоретическая модель лауэграммы, на которой точно определены центры всей возможных рефлексов, по которым затем центрируются соответствующие аппроксимирующие профили. Подобный подход к первичной обработке лауэграмм сегодня применяется практически во всех пакетах программ для обработки данных в методе Лауэ.

 Φ ункция, моделирующая форму рефлексов, имеет ряд переменных параметров, позволяющих аппроксимировать изменение формы по площади снимка. Подход к аналитическому описанию практически полностью идентичен иногда применяющемуся аналитическому описанию профилей рефлексов в монокристальной дифрактометрии на монохроматическом излучении, который довольно подробно рассмотрен в книгах Асланов, Фетисов и др. (1989), Aslanov et al. (1998). Но поскольку при анализе лауэграмм рассматриваются двумерные изображения, то число параметров аппроксимирующей функции больше ¹). Кроме того, из-за использования двухкоординатного детектора и широкого диапазона длин волн должно учитываться распределение эффективности детектора по площади приемного окна, на которую, кроме качества изготовления детектора, влияет различие эффективности регистрации фотонов с разной энергией, присутствующих в белом спектре. Величины параметров аппроксимирующей функции обычно непрерывно и плавно меняются по площади лауэграммы, учитывая разные виды неоднородностей при измерениях и переменность величины фона в разных точках. Для простоты вычислений, как правило изображение делится на квадраты, в каждом из которых большинство параметров функции, которые плавно меняются по площади, имеют приблизительно постоянные значения. Такое деление проводится по объективным критериям, следующим из анализа всего изображения. Для построения аппроксимирующей функции по всей лауэграмме выбирается некоторое число сильных рефлексов с большим отношением сигнал/шум, которые не страдают от наложения соседних рефлексов и положение центров тяжести которых можно определить с высокой точностью. На лауэграммах макромолекул, где особенно сильно проявляется наложение рефлексов, обычно удается набрать несколько сотен таких пятен, которые используются для уточнения параметров функции, описывающей их профили.

Информация об интегральной интенсивности из лауэграмм извлекается путем подгонки модели, аппроксимирующей форму пятен к реальным изображениям. Од-

¹) В присутствии многих длин волн и зависимости эффективности детектирования от длины волны состоит главное отличие определения интегральных интенсивностей рефлексов, регистрируемых двумерным детектором при съемке монокристаллов на монохроматическом и полихроматическом излучении. Из-за этого методы, хорошо работающие при обработке данных монохроматических измерений, не дают хороших результатов при анализе данных в методе Лауэ.

новременно с такой подгонкой проводится коррекция на систематические ошибки и минимизация шума.

Один из первых методов решения задачи определения интегральной интенсивности при пространственном перекрытии с помощью описания профилей в ограниченном интервале был предложен в работе Shrive et al. (1990). В этой работе показано, что с помощью функции формы можно определить интегральную интенсивность рефлекса, если хоть какая-то его часть не закрыта наложением ближайших соседей. Однако, такую процедуру трудно выполнить корректно, особенно в случае лауэграммы с высоким фоном, поскольку не понятно, какая часть рефлекса не содержит вклада от соседнего пятна, и приходится полагаться на субъективный критерий отбрасывания части рефлекса.

Более изощренный метод анализа формы рефлексов используется в программе LaueView для анализа лауэграмм (Ren & Moffat, 1995, *a*). В этом методе, кроме использования полиномов для более гибкого описания формы пятен и учета геометрических эффектов их уширения, анализируются не только те пиксели изображения, которые не поражены наложениями соседних рефлексов, а вся область рефлекса, аппроксимирующаяся функцией формы, т. е. строится полная модель каждого рефлекса. Использование полиномов для моделирования формы рефлексов обеспечивает вполне адекватное описание рефлексов даже сложной формы, которые могут получаться при работе с кристаллами не высокого качества. Следует отметить, что функция моделирования плоского профиля лауэвских пятен (Ren & Moffat, 1995, *a*; Ren et al. 1999;) включает в себя параметры мозаичности кристалла. Поэтому с помощью уточнения параметров аналитической функции формы по конкретной лауэграмме можно создать физическую модель распределения мозаичности в кристалле.

Поскольку определение интегральных интенсивностей с помощью функции формы проводится для всех пятен, как перекрывающихся, так и не перекрывающихся, то, с одной стороны, это очень хорошо, поскольку интегрируется одинаковая часть мощности отражения для всех рефлексов, и следовательно, все интегральные интенсивности на лауэграмме определяются в одном масштабе (нет перекосов, обусловленных разной степенью обрезания рафлексов). Однако такой способ интегрирования делает выбор параметров функции формы ключевым и очень ответственным моментом рентгеноструктурного анализа по лауэграммам.

4.3.6.7. Интегральная интенсивность и структурная амплитуда в методе Лауэ. Физика брэгговского рассеяния рентгеновских лучей монокристаллом при измерениях на монохроматическом и полихроматическом излучениях ничем не отличаются. Поэтому интегральная интенсивность отражения в методе Лауэ может быть описана через отражательную способность и структурную амплитуду тем же самым выражением (4.3), полученным для дифрактометрии монокристаллов на монохроматическом излучении. Разница состоит лишь в том, что при измерениях на полихроматическом излучении отражение, даже от одного и того же узла обратной решетки при разной установке кристалла, может происходить на разных длинах волн, что должно учитываться этим выражением посредством присвоения его членам зависимости от длины волны. Поэтому в общем виде выражение интегральной интенсивности синглетного рефлекса $I_L(\vec{H})$ в методе Лауэ следует записать в виде

$$I_{L}(\vec{H}) = I_{0}(\lambda)Q(\vec{H}) V_{\rm kp} = I_{0}(\lambda) \left(\frac{e^{2}}{mc^{2}}\right)^{2} \left|F(\vec{H})\right|^{2} \lambda^{3} n^{2} PL(\lambda) V_{\rm kp}.$$
(4.57)

Все символы в этой формуле имеют обычное значение, но интенсивность первичного пучка может быть разной для разных длин волн, и множитель Лоренца *L*, учитывающий интегрирование всей мощности излучения, рассеиваемой объемом узла обратной

решетки с вектором \overline{H} , тоже зависит от длины волны. Различие измерения интегральной интенсивности на монохроматическом излучении и в методе Лауэ состоит в том, что в первом случае кристалл при измерении вращается и интегрирование проводится по углу его поворота, а во втором случае кристалл неподвижен и интегрирование проводится по длине волны¹). Вывод выражения множителя интегральности отражения для метода Лауэ, который можно найти, например, в книгах Васильев (1977) — С. 147, Coppens (1992) или в статье Rabinovich & Lourier (1987), дает формулу

$$L = \frac{\lambda}{2\sin^2\theta}.\tag{4.58}$$

Подробнейший анализ приводимых в литературе выражений для фактора Лоренца в методе Лауэ дается в статье Lange, (1995). Подстановка формулы (4.57) в (4.58) приводит к выражению

$$I_L(\vec{H},\lambda) = I_0(\lambda) \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \left|F(\vec{H})\right|^2 \lambda^4 n^2 \frac{P}{2\sin^2\theta} V_{\rm kp},\tag{4.59}$$

в котором интегральная интенсивность брэгговского рефлекса зависит от длины волны, которая участвует в этом отражении. Таким образом интегральная отражательная способность единицы объема кристалла в методе Лауэ определяется выражением

$$Q_L(\vec{H},\lambda) = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \left|F(\vec{H})\right|^2 \lambda^4 n^2 \frac{P}{2\sin^2\theta}$$
(4.60)

и в противоположность соответствующему выражению для метода интегрирования по углу (1.82), оказывается пропорциональной λ^4 , а не λ^3 и имеет другую зависимость от sin θ .

Использование широкой спектральной полосы при измерениях интегральных интенсивностей заставляет анализировать зависящие от длины волны факторы, такие как спектральное распределение источника и зависимость от энергии излучения физических процессов участвующих в рассеянии и регистрации рентгеновских лучей. Последние из перечисленных факторов включают поглощение и экстинкцию, а также зависимость отклика детектора от длины волны. Интегральная интенсивность в формуле (4.59) является предельным значением, которое отличается от измеряемого в эксперименте $I_L(\vec{H})_m$ и связано с ним соотношением

$$I_L(\vec{H})_m = I_L(\vec{H},\lambda)A(\lambda)y(\lambda)q(\lambda) = I_0(\lambda)Q_L(\vec{H},\lambda)A(\lambda)y(\lambda)q(\lambda),$$
(4.61)

где мультипликативные поправки учитывают эффекты соответственно поглощения, экстинкции и эффективности детектора, а интенсивность первичного излучения $I_0(\lambda)$, генерирующего брэгговское отражение, является функцией длины волны, т.е. может быть различна для разных длин волн в первичном пучке, а следовательно различна для разных рефлексов на лауэграмме.

¹) Хотя в методе Лауэ рентгеновское излучение с широкой спектральной полосой возбуждает брэгговские отражения одновременно в довольно большой области обратного пространства, интегральная интенсивность каждого отдельного рефлекса от неподвижного образца при съемке на этом широком непрерывном спектре получается в результате взаимодействия с его очень узкой частью (обычно $\Delta\lambda/\lambda < 0,01$), которая определяется собственной шириной отражения от данной плоскости кристалла и мозаичностью образца.

4.3.6.8. Нормировка на зависимость интенсивности от длины волны. При определении структурных амплитуд по интегральным интенсивностям рентгеновских дифракционных рефлексов даже измеренным на монохроматическом излучении требуется вводить ряд поправок. В методе Лауэ интегральные интенсивности разных рефлексов относятся к разным длинам волн, которым соответствуют разные интенсивности в используемом широком спектре, а поправки становятся зависимыми от длины волны. Поэтому при извлечении структурных амплитуд из интегральной интенсивности лауэвских пятен используется поправочный множитель, учитывающий сразу все эффекты зависящие от длины волны. Поскольку каждой длине волны непрерывного спектра соответствует своя интенсивность, то величина этого коэффициента различна для разных длин волн, и он обычно изображается функцией $f(\lambda)$, иногда называемой нормировочной лямбда-кривой. Данный множитель является не просто спектральным распределением излучения, падающего на образец, а вдобавок к нему включает в себя зависимость от длины волны интегральной отражательной способности, экстинкции и поправки на поглощение в кристалле, а также различие отклика детектора на разные длины волны. Таким образом, лямбда-кривая должна описывать исходное распределение интенсивности в зависимости от длины волны (спектр пучка), искаженное влиянием поглощения, которое различно для разных длин волн, откликом детектора, который тоже различен для разных длин волн, и также разным для разных длин волн коэффициентом рассеяния. Следовательно λ -кривая дает общую поправку, приводящую набор интегральных интенсивностей, измеренный на полихроматическом излучении, к единой шкале структурных амплитуд или к набору интенсивностей, которые получались бы дифрактометрическими измерениями на монохроматическом излучении.

Рентгеновский спектр источника, а также функцию $f(\lambda)$ можно получить либо из результатов прямого измерения спектрального распределения первичного пучка, или определить по набору дифракционных данных. Практически применяемые методы нахождения нормировочной λ -кривой можно разделить на три группы: (1) использование эталонных кристаллов (например, кристалла кремния) с известной структурой (Wood, Thompson & Mathewman, 1983); (2) использование в качестве эталона для вычисления λ -кривой известных наборов данных, измеренных на монохроматическом излучении (Helliwell et al., 1989); (3) использование симметрически эквивалентных рефлексов исследуемого кристалла.

Функцию $f(\lambda)$ можно найти путем измерения интегральных интенсивностей брэгговских отражений от одного и того же эталонного кристалла на полихроматическом $I_L(\vec{H})_m$ и монохроматическом $I_m(\vec{H})$ излучениях (Clifton et al., 1991), определив ее, как

$$f(\lambda) = \left\langle \frac{I_L(\vec{H})_m}{I_m(\vec{H})} \right\rangle_{\lambda},\tag{4.62}$$

где берется среднее по всем рефлексам собранным на каждой конкретной длине волны. В этом случае придется получить ряд наборов монохроматических данных на разных длинах волн. Альтернативой может быть измерение интенсивностей только в методе Лауэ, а монохроматические интенсивности можно рассчитать для любой длины волны по известным структурным факторам с учетом необходимых поправок.

Подобный способ применялся, например, в работе Рабиновича и Лурье (Rabinovich and Lourie, 1987), где привел к хорошим результатам. В качестве эталона они использовали кристалл 4,4'-dimethylchalcone (DMA), а съемку лауэграмм проводили поочередно при ориентации разных главных осей элементарной ячейки [100], [001], [101] вдоль направления первичного пучка, чтобы получить больше рефлексов на разных длинах волн. Недостаток такого метода определения $f(\lambda)$

заключается в том, что λ -кривая, измеренная на эталоне, может отличаться от того, что было бы на реально исследуемом кристалле, к которому она потом применяется. Эффекты рассеяния и поглощения в эталоне и исследуемом образце могут быть существенно разными, поэтому применение такой нормировочной кривой может приводить к систематическим искажениям набора данных. Кроме того, сам метод структурного анализа методом Лауэ оказывается зависимым от наличия эталонного кристалла и частично теряет свою самостоятельность.

В качестве нормировачной кривой можно использовать и спектральное распределение падающего на образец пучка рентгеновских лучей, полученное прямыми измерениями, например, с помощью энегргодисперсионного детектора (ионизационной камеры или PIN-диода)¹). В этом случае интенсивность отдельных лауэвских пятен может нормироваться на интенсивность из такого распределения с одновременной коррекцией на соответствующие множители: LP-фактор, коэффициет поглощения, зависимость отклика детектора от длины волны и угла падения лучей. Правда, отдельные из этих множителей не всегда легко определить правильно.

Наконец, функцию $f(\lambda)$ можно получить из самого набора данных, измеренных методом Лауэ, поскольку при сборе данных этим методом, когда лауэграммы снимаются при разных ориентациях кристалла, одни и те же hkl могут появляться несколько раз на разных длинах волн. В дополнение к этому можно сравнить симметрически эквивалентные рефлексы, которые имеют одинаковые структурные амплитуды, но даже на одном кадре измеряются на разной длине волны. Данный метод определения наиболее подходит для рентгеноструктурного анализа методом Лауэ, так как, во-первых, он дает нормировочную кривую измеренную прямо для исследуемого образца, во-вторых, он не требует помощи от каких-либо других дифракционных и спектральных измерений и делает метод Лауэ полностью самостоятельным. Именно этот метод построения лямбда-кривых применяется в новейших пакетах программ для обработки результатов лауэвских дифракционных измерений.

Для реализации этого метода строится многопараметрическая математическая модель функции $f(\lambda)$, которая уточняется методом наименьших квадратов по экспериментально измеренным данным. Способ моделирования и алгоритм уточнения лямбда-кривой подробно рассмотрен, например, в работе (Ren and Moffat, 1995, *b*). Рассмотренный способ применяется в программе LaueView, созданной одним из авторов этой статьи. Следует отметить, что для построения нормировояной функции $f(\lambda)$ не требуется полный трехмерный набор данных. Иногда он может быть построен по одной лауэграмме, хотя чаще приходится использовать несколько снимков, полученных при разной ориентировке кристалла на гониометре. Надо понимать, что функции $f(\lambda)$, восстанавленная по набору данных включает в себя все эффекты, зависящие от длины волны. Поэтому лямбда-кривые полученные с использованием наборов данных от кристаллов разного размера будут различны из-за разницы поглощения.

Многократное систематическое тестирование этого алгоритма (например, Ren & Moffat, 1995, a; Yang et al., 1998), в том числе в случаях сложных спектров, таких как спектры с резкими пиками от ондуляторов (Šrajer et al., 2000), показало, что программа обеспечивает получение надежной нормировочной кривой $f(\lambda)$, обеспечивающей набору структурных амплитуд точность сравнимую с точность получаемой в дифракционных экспериментах на монохроматическом излучении. Наглядной демонстрацией качества работы этого метода моделирования нормировочной функции $f(\lambda)$ могут быть результаты, показанные на рис. 4.25.

¹⁾ Способы измерения спектра первичного пучка рассматривались в гл. 3.

На этом рисунке, взятом из статьи (Ren & Moffat, 1995, *a*), сравнивается спектр рентгеновских лучей, используемый в дифракционных измерениях методом Лауэ, экспериментально измеренный ионизационной камерой с помощью сканирования длин волн пучка монохроматором, с лямбда-кривой, восстановленной по лауэграммам исследуемого кристалла. В реальном спектре с коротковолновой стороны от



Рис. 4.25. Демонстрация качества моделирования нормировочной функции $f(\lambda)$ с помощью программы LaetView (Ren & Moffat, 1995,*a*). Кривая *1* (с шумом) — экспериментально измеренный рентгеновский спектр излучения пучка X26С источника СИ NSLS, подаваемый на исследуемый образец. *2* функция $f(\lambda)$, восстановленная по набору данных на лауэграммах от кристалла лизозима (lysozyme). *3* — функция $f(\lambda)$ после введения поправки на поглошение

максимуми видны скачки поглощения покрытием зеркала (L_I, L_{II} и L_{II} платины при энергиях 13,88; 13,27 и 11,56 кэВ), а с длинноволновой стороны скачки поглощения в материалах окон монохроматора (алюминиевая фольга) и ионизационной камеры (бериллиевая фольга). Восстановленная кривая $f(\lambda)$ практически совпадает со спектром (кривые приведены к одной шкале) с коротковолновой стороны и проходит ниже с длинноволновой стороны. После учета поглощения рентгеновских лучей в образце восстановленная по набору дифракционных данных нормировочная кривая практически полностью совпадает со спектром, что показывает верность работы алгоритма восстановления.

Наличие экспериментально измеренного спектра является очень полезным фактором, позволяющим проверять правильность и надежность смоделированной нормиро-

вочной функции $f(\lambda)$. Но нормировочная функция может моделироваться по набору дифракционных данных и без экспериментального спектра излучения, а надежность ее восстановления можно проверить, например, сравнивая $f(\lambda)$ полученные по разным наборам данных, измеренных на разных кристаллах, как это делается в работе Šrajer et al., (2000). Такую проверку очень полезно делать при работе на спектрах сложной формы, где приходится использовать аппроксимирующие полиномы высокого порядка, обладающие высокой гибкостью.

Необходимость нормировки данных на длину волны является характерным отличием метода Лауэ от других дифракционных методов структурного анализа, и эта процедура является наибольее важной во всем процессе обработки данных. Если нормировка проводится неточно или неправильно, то эта процедура станет существенным источником ошибок в определении структурных амплитуд.

4.3.6.9. Проблема гармоник — энергетическое наложение рефлексов. Очень серьезной проблемой, практически на долгие годы исключившей метод Лауэ из числа методов рентгеноструктурного анализа, является проблема наложения гармоник. Природа этого явления, заключающегося в наложении в одном пятне лауэграммы браэгговских отражений от одной системы плоскостей кристалла, но возбужденных рентгеновскими лучами с разными длинами волн, объясняется наличием целочисленного коэффициента n в формуле Брэгга-Вульфа $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$. Это целое положительное число определяет число длин волн, укладывающееся на длине разно-

сти хода лучей, отраженных двумя соседними плоскостями, и называется *порядком* отражения. Наличие коэффициента n в формуле Брэгга–Вульфа указывает на то, что при измерении брэгговского отражения от плоскостей кристалла с промежутком d_{hkl} на полихроматическом излучении под одним и тем же углом θ_{hkl} помимо отражения первого порядка на длине волны λ одновременно могут наблюдаться отра-



Рис. 4.26. Схема, иллюстрирующая с помощью модели Эвальда механизм возникновения и наложения гармоник при дифракционной съемке методом Лауэ. Отраженные лучи 1 и 2, возникающие от узлов обратной решетки лежащих на одном радиальном направлении \overline{H} и находящихся в пределах сферы дифракционного предела, распространяются под одним углом 20 и образуют дифракционное пятно с наложением дифракционных порядков 1 и 2. Узел 3, лежащий на том же радиальном направлении, расположен за пределом сферы предела дифракции кристалла, поэтому отражения от него не наблюдается

жения высших порядков на длинах волн λ/n , если такие длины волн присутствуют в спектральной полосе. Данный эффект можно изобразить графически на модели Эвальда (рис. 4.26).

По условиям построения модели Эвальда (см. гл. 1) биссектриса угла 2θ должна быть перпендикулярна к вектору брэгговски рассеивающего узла обратной решетки. Это означает, что дифракционные лучи от всех узлов, лежащих на одном радиальном направлении \overline{H} в обратной решетке, должны иметь одинаковые углы распространения, т. е. будут регистрироваться как одно отражение, если установить точечный детектор под углом 2θ к направлению распространения первичного пучка рентгеновских лучей. Таким образом, при дифракционных измерениях на «белом» излучении зарегистрированные рефлексы могут быть наложением нескольких отражений с кратными длинами волн, т. е. с разной энергией фотонов. Этот эффект, известный как энергетическое наложение или наложение гармоник, делает очень трудной задачу определения абсолютных значений межплоскостных расстояний и периодов элементарной ячейки по измерениям на полихроматическом излучении. Наложение гармоник также является большой проблемой для определения действительной интенсивности, пораженных этим эффектом рефлексов.

В бесконечной обратной решетке на каждом радиальном направлении может быть бесконечное число узлов, индексы hkl которых связаны соотношением nh, nk, nl, и это страшно. Однако, наблюдаемая в эксперименте решетка дифракционного изображения ¹) представляет лишь малую часть обратной решетки, вырезанную либо центрированной в нулевом узле сферой ограничения, определяемой радиусом $2/\lambda_{min}$, либо ограниченную дифракционным пределом кристалла, т.е. пределом, до которого «светит» конкретный кристалл. Например, в случае, изображенном на рис. 4.26, в отражающем объеме находятся только три узла обратной решетки из бесконечного множества, которое может быть на направлении \overline{H} , но лишь два из них попадают в сферу дифракционного предела и способны давать отражения.

Долгое время интуитивно считалось, что при съемке монокристалла на полихроматическом излучении с широкой спектральной полосой почти все регистрируемые рефлексы являются мультиплетными, т.е. связаны с наложением гармоник. Это ничем не подтвержденное заключение было теоретически проанализировано в работе (Cruickshank, Helliwell and Moffat, 1987). В результате этого исследования установлено:

(1) Если двумерный детектор имеет неограниченную приемную апертуру, то при неограниченной ширине спектра непрерывного излучения большая часть брэгговских рефлексов на лауэграммах (72,8%) оказывается синглетными.

(2) Доля синглетных рефлексов возрастает более чем до 83%, если рассматривать реально используемый в экспериментах ограниченный диапазон длин волн от λ_{\max} до λ_{\min} (приведенная цифра получена для диапазона длин волн 0,3 Å $< \lambda < 3,0$ Å). Остальные 17% мультиплетных (состоящих из нескольких порядков отражения) рефлексов соответствуют узлам обратной решетки, расположенным на закономерно распределенных радиальных линиях ²).

(3) Доля синглетных рефлексов от общего числа лауэвских пятен зависит только от величины отношения λ_{\max} к λ_{\min} , а не от пространственной группы кристалла, размеров его элементарной ячейки, ориентации или предельного разрешения кристалла d^*_{\max} (при условии, что $d^*_{\max} < 2/\lambda_{\max}$, где $d^*_{\max} = 1/d_{\min}$).

(4) Общее число синглетных радиальных направлений в обратной решетке, как и полное число возбуждаемых брэгговских отражений, практически прямо пропорционально диапазону длин волн, который используется при съемке лауэграммы.

(5) При данном пределе дифракции d^* пропорция между отражениями, которые принадлежат синглетным или дублетным радиальным направлениям в обратной решетке, заметно зависит от d^* , а также от отношения $\lambda_{\max}/\lambda_{\min}$, причем эта пропорция обычно оказывается тем меньше, чем меньше предел дифракции кристалла.

(6) Уменьшение углового размера приемной апертуры детектора может сильно уменьшать эту пропорцию, причем, к сожалению, теряются важные для, как для анализа лауэграммы, так и для рентгеноструктурного анализа синглетные рефлексы.

Эти выводы подтверждаются результатами анализа рентгеновских лауэграмм от макромолекулярных кристаллов, а также многочисленными результатами компьютерного моделирования лауэграмм. Всестороннее исследование распределения мультиплетных рефлексов, проведенное в работе (Cruickshank, Helliwell and Moffat, 1987), показывает, что мультиплетным, т.е. состоящими из наложения нескольких гармо-

440

¹⁾ О сходстве и различии между обратной решеткой и решеткой дифракционного изображения см. в § 1.7.2. Главным отличием в данном рассмотрении является ограниченность решетки дифракционного изображения и возможность систематических погасаний.

²) Радиальными линиями здесь называются линии, проведенные из нулевого узла обратной решетки на модели Эвальда. На таких линиях лежат все векторы обратной решетки в построении Эвальда.

ник, оказываются не более 17 % всех возможных отражений, причем распределение этих рефлексов в обратном пространстве подчиняется определенной закономерности. Интересно, что данный результат справедлив даже для широкого интервала длин волн, такого как, например, 0,3 Å < λ < 3,0 Å. Этот удивительный вывод показывает, что метод Лауэ вполне может использоваться для количественного рентгеноструктрного анализа и проблема гармоник не так страшна, как может показаться.

Рентгеноструктурный анализ на стадии расшифровки и уточнения атомной структуры нуждается в максимально полном наборе данных. Поэтому потеря отражений, пораженных наложением гармоник, крайне нежелательна, и должны предприниматься все возможные усилия для их сохранения и использования в наборе данных. Необходимость разделения и использования при уточнении структур энергетически перекрывающихся рефлесков важна не только с точки зрения повышения полноты набора данных со стороны края низкого разрешения, но и для определения винтовых осей в элементарной ячейке по систематическим погасаниям.

Есть ряд различных подходов к решению проблемы разделения гармоник в лауэвских дифракционных рефлексах. Наиболее прямым экспериментальным решением было бы использование для регистрации лауэграмм двухкоординатного рентгеновского детектора с высоким энергетическим разрешением. Если такой детектор имеет достаточное разрешение по энергии, то можно регистрировать интенсивность гармоник раздельно, несмотря на то что их отражения попадают в одну точку на детекторе. Но пока таких детекторов нет. Поэтому разработан ряд экспериментальных и теоретических способов разделения энергетически наложенных отражений на интенсивности отдельных составляющих их компонентов. В экспериментальных методах используется зависимость поглощения от длины волны. Примером может служить способ разделения гармоник по результатам съемки лауэграмм на стопку фотопленок (Rabinovich & Lourie, 1988; Helliwell, Habash et al., 1989). Излучение высших гармоник, имеющих более короткую длину волны, проникает в эту стопку гораздо глубже, чем излучение основного отражения, и благодаря этому их интенсивности можно разделить. Развертка лауэвского пятна, состоящего из j = 1, 2, ..., nгармоник, делалась путем подгонки структурных факторов $F_i(hkl) = F_0(jh, jk, jl)$ к полной интенсивности $I_i(hkl)$ лауэвского пятна, зарегистрированной на *i*-й пленке. Приблизительно тот же эффект достигается при повторной съемке лауэграммы с фильтрами ослабителями, сильнее поглощающими основное излучение и пропускающими высшие порядки (Hanley et al., 1996). Принципиальным недостатком этих методов является введение в эксперимент дополнительного внешнего фактора в виде поглотителя, что увеличивает вероятность ошибок, особенно в случае неправильного определения поглощения в нем.

Существуют свободные от этого недостатка способы разделения интенсивности мультиплетных рефлексов путем анализа самого набора интенсивностей рефлексов, собранных в методе Лауэ, которые используют избыточность этого набора, т. е. многократное появление одних и тех же узлов обратной решетки в разных лауэграммах на разных длинах волн. Один из таких методов анализа многократно появляющихся в наборе узлов обратной решетки и симметрически эквивалентных рефлексов на разных длинах волн с одновременным использованием уточненной нормировочной лямбда-кривой для разделения интенсивности гармоник был предложен в статье (Campbell and Hao, 1993), идея которого была затем развита и применена практически в программе LaueView (Ren and Moffat, 1995, *b*). При известной элементарной ячейке и ориентации кристалла в лауэвском эксперименте доволньно просто рассчитать, какие рефлексы поражены наложением гармоник (Cruickshank, Helliwell and Moffat, 1987). Разделить же интенсивности, генерируемые разными длинами волн, можно, если известна структурная амплитуда соответствующая каждой из гармоник. Метод используемый для разделения мультиплетных рефлексов в программе LaueView использует определение структурных амплитуд по синглетным рефлексам, являющихся симметрическими эквивалентами узла мультиплетного рефлекса, а затем с помощью полного коэффициета перехода от структурной амплитуды к интенсивности (с учетом длины волны излучения, который дается лямбда-кривой) осуществляется переход к интенсивностям разных гармоник, составляющих мультиплетное отражение. Подгонка результата к реально измеренной интенсивности мультиплетного рефлекса позволяет определить вклад в эту интенсивность каждой из гармоник. Алгоритм, заложенный в этот расчет, можно представить в виде уравнения (Ren and Moffat, 1995, *b*)

$$I_j(\vec{H}_0) = \sum_{n_{\min}}^{n_{\max}} \frac{F^2(n\vec{H}_0)}{f_j(n\vec{H}_0)}.$$
(4.63)

В этой формуле $I_j(\vec{H_0})$ полная интегральная интенсивность *j*-го мультиплетного рефлекса, измеренная по лауэграмме, $F^2(n\vec{H_0})$ — квадрат структурной амплитуды, соответствующей *n*-й гармонике, а $f_j(n\vec{H_0})$ обозначает полный коэффициент перехода (полный масштабный коэффициент) от интенсивности *n*-й гармоники к ее структурной амплитуде, который зависит от длины волны и может быть определен по лямбда-кривой $f(\lambda)$.

Уравнение (4.63) решается методом наименьших квадратов, если число измеренных интенсивностей $I_j(\vec{H_0})$ пятен, включая синглетные симметрически эквивалентные рефлексы, равно или больше числа неизвестных структурных амплитуд $F^2(n\vec{H_0})$. Это условие можно выполнить практически всегда, при необходимости снимая лауэграммы при разных поворотах кристалла. Очевидно, что корректное решение может быть получено только после восстановления правильной лямбда-кривой, включающей в себя все факторы данного конкретного эксперимента.

4.3.6.10. Сбор дифракционных данных методом Лауэ. Возобновление интереса к использованию метода Лауэ для рентгеноструктурного анализа главным образом связано с желанием исследовать динамику изменений структуры в реальных процессах, происходящих как в макромолекулярных кристаллах, так и кристаллах с малым объемом элементарной ячейки. При этом приходится анализировать существовавшие и разрабатывать новые подходы к сбору и обработке данных. Такой систематический анализ можно найти, например, в работах Rabinovich & Lourie, (1987); Helliwell, Habash et al., (1989); Ren et al. (1999).

Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов методом Лауэ на синхротронном излучении гораздо проще, дешевле и эффективнее, в смысле использования потенциала источника излучения, чем монокристальная дифрактометрия на монохроматическом излучении. Во-первых, в методе Лауэ используется доволно большая часть естественно непрерывного спектра синхротронного излучения, тогда как при монохроматической дифрактометрии полезно используется лишь его незначительная часть, а все остальное выбрасывается и должно гаситься. Во-вторых, при съемке методом Лауэ прецизионность и точность механики гониометра, на котором устанавливается образец, может быть на порядок ниже, а соответственно почти пропорционально дешевле может быть и сам гониометр (одна и наиболее дорогих частей монокристального дифрактометра). В-третьих, из всей системы кондиционирования и подготовки пучка достаточно иметь лишь одно рентгеновское зеркало (например, цилиндрическое фокусирующее зеркало, сжимающее пучок СИ в горизонтальной плоскости) без дорогих и сложных монохроматоров. Для регистрации может использоваться практически та же система детектирования с двухкоординатным детектором, которая обычно в наши дни используется для съемки макромолекулярных кристаллов на синхротронном излучении методом монохроматической дифрактометрии. Правда, с детектором в методе Лауэ все несколько сложнее, потому что ему приходится регистрировать одновременно очень сильные и очень слабые отражения и на разных длинах волн. Поэтому желательно, чтобы зависимость отклика детектора от длины волны в рабочем диапазоне была минимальна, а его динамический диапазон был бы достаточно широк, что не всегда легко выполнить. Таким образом требования к рентгеновскому детектору в методе Лауэ гораздо более суровое, чем в монохроматической дифрактометрии, хотя практика показывает, что пластины IP могут вполне удовлетворительно работать в качестве детекторов в лауэвской дифрактометрии.

Из приведенного выше рассмотрения принципов метода Лауэ понятно, что полный набор интенсивностей от исследуемого образца невозможно получить на одной лауэграмме, снятой при одной единственной ориентации кристалла. Для получения трехмерного набора данных по сфере предельной дифракции необходимо последовательно снять ряд лауэграмм, каждый раз путем изменения ориентировки кристалла, например, поворотом вокруг оси перпендикулярной направлению первичного пучка, вводя в доступный объем измерений все новые узлы. Чтобы проводить съемку без пропусков, величина угла поворота $\Delta \varphi$ не должна превышать угловой ширины доступной области измерений, ограниченной конусами ОЛ и ОМ, сферой предельного разрешения, и граничными сферами Эвальда (см. рис. 4.20). Угловое расстояние $\Delta arphi$ между соседними лауэвскими изображениями довольно сильно сказывается на результирующих картах электронной плотности, получаемых по набору данных (Ren & Moffat, 1995b; Bradbrook et al., 1997). Поскольку доступный объем измерения имеет довольно сложную форму, то для выбора углов поворота образца между последовательными снимками требуется определенная стратегия, чтобы не потерять узлы обратной решетки, расположенные внутри сферы предельного разрешения, и затратить на измерения минимум времени. Разработке оптимальных стратегий измерения посвящен ряд систематических исследований, например, Helliwell et al., (1989); Cruickshank et al., (1991); Clifton et al., (1991); Yang et al., (1998), главные выводы которых систематизированы в обзоре Ren et al., (1999).

Как правило, получаемый таким образом набор данных является избыточным, поскольку некоторые из узлов обратной решетки возбуждаются и регистрируются на соседних снимках на разных длинах волн. Этот эффект является положительным свойством сбора данных в методе Лауэ, так как позволяет использовать такие рефлексы для уточнения нормировочной лямбда-кривой и дает дополнительные данные для уточнения методом наименьших квадратов. Однако, несмотря на избыточность, такие наборы данных оказываются не совсем полными для данной сферы разрешения. Никоим образом не могут быть зарегистрированы узлы, попадающие в промежуток между конусами ОЛ и ОМ в небольшой области вблизи от нулевого узла, где они не пересекают ни одну из сфер отражения (см. рис. 4.20, б), поэтому в трехмерном наборе всегда имеется некоторая пустота в области низкого разрешения (Ren et al., 1999). Это является очень неприятным свойством метода Лауэ, поскольку теряются рефлексы с малыми индексами, относящиеся к главным плоскостям элементарной ячейки, что затрудняет обработку лауэграмм и отрицательно сказывается на деталях карт электронной плотности, получаемых по наборам дифракционных данных. Число потерянных рефлексов вблизи пустоты низкого разрешения увеличивается, если применять съемку с грубым шагом $\Delta \varphi$, и наоборот, съемка с мелким шагом уменьшает число потерянных рефлексов.

От чего зависит измеряемый набор данных, получаемых в дифракционном эксперименте на полихроматическом излучении?

4.3.6.11. Факторы, влияющие на качество экспериментальных данных в *методе Лауэ.* Главными причинами, портящими качество наборов дифракционных данных, получаемых методом Лауэ, являются такие, как пространственное перекрытие рефлексов, неполное измерение интегральной интенсивности рефлексов вблизи пределов высокого и низкого разрешения, а также наложение гармоник (Helliwell, Habash et al., 1989; Ren et all, 1999). Кроме того, часто возникают трудности одновременного измерения интенсивности очень слабых и очень силных рефлексов, появляющихся на одной лауэграмме. Если задача устранения или минимизации влияния этих причин не решается, то страдает полнота и точность получаемого набора данных. В последнее десятилетие эти проблемы в основном решены, и стало возможным получать на полихроматическом излучении наборы дифракционных данных, по крайней мере от макромолекулярных кристаллов, сравнимые по качеству с лучшими монохроматическими данными (см. обзор Ren et al., 1999). Этот прогресс в развитии метода Лауэ для рентгеноструктурного анализа был достигнут благодаря разработке математических методов разделения кратных энергетически накладывающихся и пространственно перекрывающихся дифракционных рефлексов, а также благодаря появившейся возможности оптимального выбора спектра из синхротронного излучения и применению новых более совершенных двухкоординатных детекторов рентгеновского излучения для проведения дифракционных измерений.

Детекторы для регистрации лауэграмм. Одновременное существование на одной лауэграмме очень сильных и очень слабых рефлексов предъявляет особенно высокие требования к ширине динамического диапазона ¹) детекторов, которые могут использоваться для регистрации для сбора данных этим методом. Естественно, что лауэграммы должны регистрироваться двумерными координатно чувствительным детекторами. Детектор должен иметь достаточно большую активную область, чтобы регистрировать рефлексы из области высокого разрешения, генерируемые на более длинных волнах спектра, и обеспечивать достаточно широкую приемную апертуру при работе с большим расстоянием образец-детектор, если требуется максимально разделять пространственно перекрывающиеся дифракционные пятна. Функция ширины пятен должна быть достаточно узкой, чтобы не ухудшать пространственное перекрытие.

Очень важно, чтобы детектор обладал высокой квантовой эффективностью (DQE) в используемой энергетической полосе. Это особенно важно для экспериментов с разрешением по времени, где приходится регистрировать изображение от слабого сигнала во время коротких экспозиций. Желательно, чтобы DQE менялась в зависимости от дозы облучения, т. е. чтобы она была выше при пониженной дозе облучения. Для повышения отношения сигнал/шум от слабых рефлексов надо иметь низкий шум считывания. Должна учитываться зависимость отклика детектора от длины волны излучения, которую можно установить с помощью калибровки детектора на разных энергиях, хотя при восстановлении лямбда-кривой по экспериментальному набору эта характеристика автоматически включается в нормировочную кривую прямо из экспериментальных данных.

Для регистрации лауэграмм в последние годы успешно применяются пластины IP и CCD детекторы. Следует отметить, что, благодаря возможности с высокой точностью рассчитывать геометрию расположения рефлексов на лауэграмме для любых ориентировок исследуемого кристалла и хорошо разработанным процедурам разделения соседних пятен, существует возможность регистрации, например, двух и даже более снимков от разным образом ориентированного образца на одном детекто-

¹) О динамическом диапазоне детекторов см. § 3.2.11.

ре, смещая окно детектора не небольшое расстояние вверх или вниз. После съемки полученный суммарный набор пятен с помощью теоретических модельных лауэграмм можно рассортировать на две отдельные лауэграммы, относящиеся к конкретным ориентировкам образца. Такой способ съемки обычно используется в скоростных измерениях с разрешением по времени, и позволяет не терять время на считывание данных или замену пластин IP перед каждым кадром.

Спектр первичного пучка. Важнейшей составляющей лауэвского дифракционного эксперимента является спектр первичного пучка излучения. Экспериментально установлено, что оптимальный выбора спектра и ширины его полосы может существенно улучшить качество набора экспериментальных данных. Сегодня доступность синхротронного излучения и наличие рентгеновской оптики позволяют экспериментатору возможность выбирать нужный для каждого конкретного эксперимента спектр, а не приспосабливаться к единственному имеющемуся непрерывному спектру рентгеновской трубки. Однако такая свобода ставит новые вопросы и заставляет анализировать выгоды и потери, которые несет этот выбор, и находить необходимый компромисс. Что при этом приходится учитывать?

Целый ряд исследований показал, что качество данных можно значительно улучшить экспериментально, если использовать более узкую спектральную полосу. В результате сужения полосы спектра улучшается разрешение дифракционных пятен, уменьшается число пространственно перекрывающихся рефлексов и пятен, пораженных наложением гармоник, а также снижается фон на лауэграмме. Как следствие, возрастает отношение сигнал/фон и улучшается точность определения интенсивности рефлексов. Вместе с тем, при более узкой спектральной полосе для получения полного набора данных придется снимать большее число кадров с меньшим шагом поворота образца. Кроме того, что это увеличивает длительность эксперимента, возрастает вероятность внесения дополнительных ошибок при сведении к одному масштабу интенсивностей, измеренных по разным лауэграммам, так как число их возрастает. При узкой полосе спектра возникает еще одна серьезная проблема: появляется большое число рефлексов, интенсивность которых измерена не полностью (особенно со стороны края низкого разрешения, где, как видно из рис. 4.20, б, граничные сферы Эвальда ближе всего примыкают друг к другу и доступный объем измерений очень узок и имеет быстро меняющуюся форму), так как для их полного интегрирования не хватает длин волн. Какая ширина спектральной полосы является оптимальной и в какой области длин волн лучше проводить съемку?

Из практики известно, что, с точки зрения полноты набора и сложности обработки данных, лучше и легче работать с более коротковолновым излучением. При этом уменьшаются ошибки, связанные с учетом поглощения при определении интегральных интенсивностей, которые иногда бывает трудно полностью скорректировать. Однако коротковолновое излучение создает экспериментальную проблему, связанную с тем, что большинство рентгеновских детекторов имеют пониженную эффективность детектирования коротковолнового излучения. Использование длинноволнового излучения, в свою очередь, чревато проблемами пониженного пространственного разрешения, высокого поглощения и связанного с ним теплового поврежедения кристалла, которое может снижать срок жизни образца настолько, что становится невозможно завершить сбор данных.

Довольно большой опыт работы с методом Лауэ, в том числе и на синхротронном излучении, показывает (см. статьи Helliwell, Habash et al., 1989; Šrajer et al., 1996; Genick et al., 1997; Yang et al., 1998; Šrajer et al., 2000), что наиболее приемлемой для решения большинства задач рентгеноструктурного анализа является область длин волн 0,4–1,8 Å (или область энергий 7–30 кэВ).

Форма спектра излучения, попадающего на образец, по дороге от источника излучения испытывает влияние различных рентгенооптических элементов, например, фокусирующих рентгеновских зеркал со специальным покрытием, повышающим их эффективность, поэтому может заметно отличаться от плавного распределения, выдаваемого, например, поворотным магнитом накопительного кольца источника СИ. В результате в спектре появляются резкие провалы интенсивности, обусловленные скачками поглощения на рентгенооптических элементах. Желание работать на максимально ярком излучении или на излучении с определенной длительностью импульса часто заставляет прибегать к излучению от онуляторов, спектр которого имеет сложную форму с резкими максимумами и минимумами. Несомненным достоинством ондуляторного излучения является его высокая яркость, которая может значительно превышать яркость СИ из поворотных магнитов, и простота выбора спектральной полосы с высокой интенсивностью. Но сложная форма спектра требует больших усилий для восстановления нормировочной лямбда-кривой. В настоящее время уже разработаны методы восстановления нормировочной λ -кривой по экспериментальным наборам дифракционных данных с высокой точностью даже в случае сложных спектров с резкими максимумами и минимумами (см., например, программы LaueView или Precognition). Тестирование этих методов для случаев разных сложных спектров ондуляторного излучения, проведенное в работе Šrajer, Crosson et al., (2000), подтвердило их эффективность и надежность. Тем не менее, если нет необходимости в чрезвычайно высокой яркости или специальной поляризации и коллимированности пучков рентгеновских лучей, то лучше не рисковать и не тратить больших усилий на получение сложной нормировочной функции, а использовать рентгеновские лучи с плавным спектром из поворотных магнитов или вигглеров.

4.3.6.12. Стратегия измерений в методе Лауэ. Благодаря одновременности возникновения и регистрации рефлексов, метод Лауэ позволяет проводить сбор данных (регистрацию интегральный интенсивности и положения рефлексов) от монокристаллов с огромной скоростью (до 10⁵ рефлексов в секунду и даже быстрее при измерениях на макромолекулярных кристаллах с высокой плотностью рефлексов). Но чтобы с помощью этого метода собрать полный набор данных для структурного анализа кристаллов, как с большой, так и малой элементарной ячейкой, требуется определенная стратегия измерений. Систематической разработке оптимальной стратегии сбора данных методом Лауэ посвящено большое число теоретических и экспериментальных исследований, например таких, как описанные в работах Rabinovich and Lourie (1987); Helliwell, Habash et al., (1989); Clifton et al. (1991). Довольно подробный анализ стратегий сбора данных в методе Лауэ дается в многочисленных публикациях Моффата и Рэна, и результаты этого анализа суммированы в обзоре Ren et al. (1999).

Выбор правильной стратегии для сбора данных можно показать на примере исследования, проведенного в работе (Yang et al., 1998), посвященной сравнению качества рентгеноструктурных данных, получаемых методом Лауэ, с качеством данных, получаемых в монокристальном дифракционном эксперименте. Объектом для тестирования набора данных служил макромолекулярный кристалл рестриктоцина. Для сравнения был отснят набор дифракционных данных на четырехкружном дифрактометре FAST (Энраф-Нониус) с двухкоординатным телевизионным детектором и обычной рентгеновской трубкой, который часто используется для съемки белковых кристаллов. Съемка методом Лауэ проводилась на синхротронном излучении ¹). Пучок белого синхротронного излучения фокусировался цилиндрическим рентге-

¹) Пучок Х26С синхротронного накопительного кольца NSLS.

новским зеркалом¹) с платиновым покрытием и коллимировался до диаметра 300 микрон. Коротковолновая часть спектра естественным образом обрезалась покрытием зеркала, а длинноволновую часть обрезали введением в пучок алюминиевой фольги толщиной около 150 мкм, которая заодно ослабляла избыточную интенсивность пучка рентгеновских лучей, предотвращая радиационный разогрев кристалла. Дифракционные картины регистрировали на пластины IP размером 20,1 × 25,2 см (лауэвская камера BioCARS с IP детектором Fuji HR-III_N), установленную на расстоянии 120 мм от образца. Максимальный доступный для регистрации угол 20 (область высокого разрешения и больших длин волн) составлял 59° в вертикальном направлении. При выборе расстояния между образцом и детектором приходится искать компромисс между тем, чтобы максимально разделить пространственно перекрывающиеся рефлексы, которые лучше разделяются при больших расстояниях, и стремлением поймать максимальное число рефлексов и длин волн рентгеновского спектра. Если апертура 2θ будет мала, что случается при больших расстояниях между образцом и детектором, то часть длин волн выпадет из измерения и по полученным данным будет невозможно восстановить лямбда-кривую для последующей нормировки набора данных на длину волны ²).

Поскольку на лауэграммах одновременно присутствуют дифракционные пятна с высокой интенсивностью, которые обычно сосредоточены в области низкого разрешения, и большое число слабых пятен, которые особенно густо расположены в области высокого разрешения, то, чтобы измерять интенсивности тех и других с примерно одинаковой точностью и без превышения динамического диапазона детектора, измерения проводили дважды с сильно различающимися экспозициями. Для измерения сильных рефлексов съемка проводилась с очень короткой экспозицией (0.5 мс, причем для надежности каждый кадр снимали трижды) ³). Для выявления слабых рефлексов и точного измерения их интенсивности проводилась повторная съемка с экспозицией в 20 раз длиннее (10 мс на снимок, причем для надежности каждый кадр снимался дважды). Набор дифракционных данных получался из отдельных лауэграмм (в данном случае 31 кадр) отснятых с шагом поворота образца $\Delta \varphi = 8^\circ$ и покрывал область 216° или 224° с учетом приемной апертуры IP детектора и смещений пластины при повторных экспозициях. Повторная съемка с разными экспозициями необходима при работе методом Лауэ практически всегда. Это обусловлено проблемой наложения гармоник, которую всегда приходится решать для получения правильного набора |F(hkl)|. В данном эксперименте полное время экспозиций на все снимки составило 325,5 мс, а время съемки всего набора данных с учетом времени потраченного на замену пластин было 30 мин. Последующая обработка изображений заняла 2 ч. Если использовать полностью автоматизированную систему регистрации с помощью CCD детектора или IP детектор с автоматической системой считывания

¹) Как пояснялось в гл. 3, цилиндрически фокусирующим принято называть изогнутое зеркало с вертикально расположенной осью изгиба, т.е. такое зеркало фокусирует лучи в горизонтальной плоскости. Платиновое покрытие зеркала обрезает рентгеновские спектры с коротковолновой стороны по длине волны порядка 1 Å.

²) Для восстановления лямбда-кривой в данном случае используется алгоритм программы LaueView.

³) При скоростных съемках дифракционных картин на IP пластины, особенно в случае похожих картин, часто используют метод фотографирования нескольких изображений на одну пластину при небольшом линейном смещении пластины в плоскости на фиксированную длину. Затем при обработке изображений эти наложенные картины разделяются. Практически все современные программы для обработки лауэграмм имеют модули, позволяющие проводить вычитание таких наложенных изображений.

данных (см. гл. 3 данной книги), то время получения набора данных будет сравнимо со скоростью считывания данных с детектора, т.е. будет измеряться секундами или несколькими минутами.

4.3.6.13. Обработка данных получаемых методом Лауэ. Цель обработки данных дифракционного эксперимента состоит в приведении набора экспериментально измеренных интегральных интенсивностей к набору структурных амплитуд, которые можно использовать для расшифровки или уточнения атомной структуры кристалла. При обработке интенсивности дифракционных отражений, получаемых при съемке методом Лауэ, измеренные на лауэграммах интегральные интенсивности должны быть приведены к единой шкале путем учета того, что интенсивность каждой длины волны, участвующей в формировании дифракционных пятен, в первичном пучке различна. Надо также учесть поглощение в кристалле, поляризацию рентгеновского пучка, влияние температуры и прочие эффекты, участвующие в рассеянии рентгеновских лучей. Кроме того, необходимо разделить мултиплетные рефлексы на составляющие их гармоники и определить интенсивность, соответствующую каждой из них. Обработку данных в методе Лауэ можно разделить на три больших части:

1. Расчет теоретической лауэграммы, на которой должны быть определены центры всех дифракционных пятен и длина волны, соответствующая каждому пятну. Данный этап очень важен для двух следующих, поскольку его результаты служат основой для правильного определения интегральных интенсивностей.

2. Определение интегральной интенсивности $I_L(\vec{H})_m$ каждого дифракционного рефлекса, зарегистрированного на экспериментальной лауэграмме. Эта процедура должна учитывать реальную форму пятен.

3. Приведение набора интенсивностей к единой шкале, где интенсивности всех рефлексов будут преобразованы к соответствующим структурным амплитудам. При этом должна проводиться коррекция на искажения эффектами, которые были перечислены выше.

Поскольку дифрактограммы в методе Лауэ отягощены многими эффектами, в частности, могут иметь размытые и вытянутые пятна, а также пространственное наложение соседних пятен, то для определения интегральной интенсивности, соответствующей каждому пятну, приходится применять методы, используемые при обработке изображений. По данным самой лауэграммы разрабатывается многопараметрическая гибкая модель описания формы оцифрованных изображений отдельных пятен. Информация об интегральных интенсивностях извлекается из лауэграммы путем подгонки этой аппроксимирующей модели к изображению на лауэграмме с учетом положения пятен на теоретической рентгенограмме, сгенерированной на первом этапе обработки данных. Как правило, аппроксимация применяется к характерным локальным группам пятен, на которые разбивается лауэграмма. Таким образом удается определить интенсивности всех подряд, как разделенных, так и перекрывающихся рефлексов на всех лауэграммах, полученных при сборе данных. На этом этапе определяется также интенсивность рефлексов, пораженных наложением гармоник, и интенсивность частично измереннных рефлексов, для которых не хватило длин волн для полного интегрирования их отражательной способности, но окончательная обработка этих рефлексов переностися на следующий этап. Определение интегральных интенсивностей $I_L(\vec{H})_m$ является критическим моментом обработки данных, откуда могут возникнуть любые систематические ошибки, делающие напрасными все последующие усилия рентгеноструктурного анализа.

На третьем этапе решается проблема определения правильной интенсивности рефлексов, пораженных наложением гармоник, и все интенсивности измеренные

по лауэграмме приводятся к единой шкале, т.е. к набору структурных факторов, соответствующих каждому брэгговскому отражению.

4.3.6.14. Некоторые компьютерные программы для обработки лауэграмм.

«Laue-Cell» Программа для автоматического индицирования лауэграмм.

Авторы: Ravelli, R.B.G., Hezemans, A. M. F., Krabbendam, H. & Kroon, J. Towards automatic indexing of the Laue diffraction pattern. (1996). J. Appl. Cryst. 29, 270–278.

В программе реализован метод полуавтоматического индицирования дифракционных пятен на лауэграммах. Метод основан на распознавании конусов на лауэграмме с помощью алгоритма подбора плоскостей в обратном пространстве. По результатам такого распознавания можно реконструировать ячейки в прямом пространстве и получить относительные параметры ячейки и ориентацию кристалла на гониометре при съемке. Полученные ячейки, имеющие произвольный масштаб, затем редуцируются и группируются по частоте из появления. Обычно наиболее часто появляющиеся ячейки оказываются правильными элементарными ячейками кристалла. У остальных ячеек одна или более осей (ребер) оказываются удвоенными. Такие ячейки легко отделяются от правильно выбранной ячейки путем сравнения соответствующей смоделированной на компьютере лауэграммы с экспериментально измеренным снимком. Программа включена в пакет программ PrecognitionTM.

«LaueView» Пакет программ для обработки наборов данных, полученных методом Лауэ. Решает проблемы разделения гармоник и пространственно перекрывающихся рефлексов и определения интегральой интенсивности, а также определяет λ-кривые, проводит нормализацию набора данных на длину волны и приводит данные к единой шкале. *Авторы*: Ren Z. & Molfat K. Quantitative analysis of synchrotron Laue

Asmopы: Ren Z. & Mollat K. Quantitative analysis of synchrotron Laue diffraction pattern in macromolecular crystallography. (1995). J. Appl. Cryst. 28, P. 461–481.

PrecognitionTM Пакет программ для автоматической обработки наборов данных, полученных методом Лауэ. Описание и результаты тестирования: Brunzelle J. S., Shafaee P., Yang X., Weigand S., Ren Z. ans Anderson W. F. Automated crystallographic system for high-throughput protein structure determination. (2003). Acta Cryst. D59, P. 1138-1144. Программу можно приобрести в Интернете: http://renzresearch.com/ Precognition/index.html . Программа PrecognitionTM является развитием пакета программ LaueView. Последнее поколение программы PrecognitionTM включает: автоиндицирование; интегрирование интенсивности; развертку пространственно перекрывающихся рефлексов; нормализацию данных на длину волны; приведение к единой шкале и развертку гармоник. Программа требует минимального участия исследователя (пользователя) в процессе обработки и имеет свой встроенный модуль принятия решений в случае трудных случаев. В обеих программах, PrecognitionTM и LaueView, используется аналитическое описание профиля, позволяющее в процессе обработки следить за формой и структурой лауэвских пятен.

4.3.6.15. Некоторые результаты полученные методом Лауэ. Первые применения метода Лауэ для структурного анализа страдали от неполного понимания геометрических принципов метода и несовершенства методов обработки экспериментальных данных. В частности, при обработке данных терялись данные от узлов обратной решетки с малым разрешением из-за перекрытия в гармониках и отсутствия точного метода нормализации длины волны (см. Hajdu et al., 1991). Исследования, проведенные в последнее время показали, что первая из указанных проблем была решена благодаря разработки более совершенных алгоритмов обработки данных (Ren & Moffat, 1995a,b; Clifton et al., 1997; Moffat, 1997; Yang et al., 1998). Обычно дифракционные данные, полученные методом Лауэ при правильном сборе данных, обеспечивают полноту и могут конкурировать с данными получаемыми на монохроматическом излучении. Вдобавок, лауэвские данные имеют явное преимуществом, поскольку обладают естественной избыточностью (одни и те же узлы обратной решетки регистрируются на соседних лауэграммах на разных длиннах волн, поэтому при обработке соответствующие структурные амплитуды встречаются в наборе несколько раз), обеспечивающей точное масштабирование и усреднение данных.

Исследования структурных изменений с наносекундным разрешением. Пример эффективного применения метода Лауэ для исследований с разрешением по времени приводится в статье Хелливелла (2002). В этой статье утверждается, что современной тенденцией структурного анализа кристаллов является исследование эволюции промежуточных состояний в процессе реакций белковых молекул, таких как энзимы типа HMBS, а также исследование возмущений в молекулах меньшего размера в зависимости от температуры. Такие исследования стали возможны благодаря разработке и совершенствованию методов получения наборов дифракционных данных с высокой скоростью и повторяемостью. В результате стали проводиться прямые экспериментальные изучаения связи структуры со свойствами и функционированием белков. Особенно стремительно кристаллогарфия белков с разрешением по времени стала развиваться после того, как стали доступны съемки методом Лауэ на сфокусированных пучках СИ, где реально проводить измерения наборов данных с экспозициями меньше наносекунды (Bourgeois et al., 1996). Благодаря этому было достигнуто разрешение значительно меньше времени существования промежуточных структур.

Первое сообщение о лауэграммах от белковых кристаллов, полученных с экспозицией меньше минуты на синхротронном излучении из поворотного магнита источника СИ первого поколения CHESS появились в середине 1980-х годов (см. например, Moffat et al., 1986). Последующие эксперименты позволили получить методом Лауэ наборы данных с внутренним R-фактором сравнимым с тем, что получается в обычной монокристальной дифрактометрии на монохроматическом излучении (Helliwell, Gomez de Anderez et al., 1989; Campbell & Hao, 1993), и указали на возможность использования таких данных для вычисления интерпретируемых карт электронной плотности. В результате последующего совершенствования экспериментальной и теоретической базы метода Лауэ стало возможно получать надежные наборы данных с экспозицией из наносекундной области (см. обзор Ren et al. 1999).

4.3.7. Дифрактометрия микрообразцов и микродифракция. В рентгеноструктурном анализе часто встречаются задачи, требующие исследований с помощью очень тонких пучков рентгеновских лучей (микронного и субмикронного диаметра). Наиболее очевидной задачей такого рода является случай, когда не удается вырастить кристаллы достаточного размере (~ 0,2 мм) для расшифровки структуры методом классической монокристальной дифрактометрии. Например, фармацевтическая промышленность может предложить для структурного анализа лишь образцы очень малых размеров (10 мкм и меньше). Некоторые вещества, например, высокотемпературные сверхпроводники вообще обычно получаются только в поликристаллическом состоянии. Исследования новейших материалов, в частности наночастиц и наноструктур, также требуют исследования образцов очень малого объема. Очень часто из-за сложности структур таких веществ попытки их решения по дифрактограммам порошков методом Ритвелда не приводит к результатам, и тогда последней надеждой исследователя остается попытка получить данные монокристальным методом от микрокристалла, отобранного из порошка (размером 1–10 мкм, а часто и меньше микрона). Однако, уменьшение размера образца даже в десять раз приводит к уменьшению интенсивности рефлексов в тысячу раз, как видно из формулы (4.1). Учитывая, что получение набора данных для структурного анализа на лабораторных дифрактометрах, где на образец обычно подается поток фотонов порядка 10⁸ фотон/с, занимает от десятков до сотен часов, то такое снижение интенсивности отражений в сочетании с уменьшением в 100 раз интегрального потока фотонов, падающих на образец из-за уменьшения размера образца делает измерения микроскопических образцов в лабораторных условиях практически нереальными. Проблему можно решить, если получить пучок с микронным сечением и потоком порядка 10¹¹ фотон/с. Тогда скорость получения набора данных от образца размерами порядка 20 мкм может стать сравнимой со скоростью измерения на обычном образце с размером около 0,2 мм. Микропучки рентгеновских лучей, получаемые из источников СИ явились революционным достижением, которое невероятно расширило возможности рентгеноструктурного анализа, обеспечив возможность исследования структуры объектов размерами меньше микрона (Riekel, 2000).

Эксперименты еще на источниках СИ второго поколения показали, что с помощью фокусирующей рентгеновской оптики от них можно получать пучки монохроматических рентгеновских лучей микронного сечения с потоком фотонов порядка 10⁸ фотон/с. В частности, на накопительном кольце NSLS уже долгое время эксплуатируется канал X20A/NSLS¹) излучения из поворотного магнита, дающий пучок сечением 5×5 мкм² с таким потоком, который используется для монокристальной микродифрактометрии и исследования тонких поверхностных слоев. Фокусировка пучка излучения из поворотного магнита осуществляется с помощью цилиндрического изогнутого зеркала с платиновым покрытием, которое сводит монохроматизированный пучок в пятно размером 0.5×0.5 мм², затем сжимающееся с помощью сходящейся капиллярной трубки до размера 5×5 мкм² (расходимость лучей в зоне образца 5 мрад). Более интенсивные микропучки с гораздо меньшей расходимостью лучей можно получить от ондулятора. Сильно коллимированные по своей природе пучки ондулятононого излучения фокусировать гораздо легче, а возможность оптимизировать спектр ондуляторов на определенную длину волны сделали их главным источником излучения для измерений на рентгеновских микропучках. На том же накопительном кольце после его модернизации в середине 1990-х годов специально для микродифракции был создан пучок X13B/NSLS, где источником служит ондулятор с малым магнитным зазором, выдающим рентгеновские лучи в диапазоне энергий 3,8-24 кэВ, и на этом пучке установлена экспериментальная станция для микродифракционных исследований (рис. 4.27).

Используемая рентгенооптическая система обеспечивает фокусировку пучка ондуляторного излучения в зоне образца на дифрактометре в пятно размерами $10 \times 3 \text{ мкm}^2$ соответственно в горизонтальном и вертикальном направлениях с суммарным потоком ~ $5 \cdot 10^9$ фотон/с. Получаемый пучок рентгеновских лучей имеет расходимость 10×10 мкрад². Рентгенооптическая схема пучка устроена так, что позволяет получать либо монохроматическое излучение для нормальной монокристальной микродифрактометрии, либо микропучок полихроматического рентгеновсого излучения для съемок методом Лауэ. Переход от режима монохроматизации к режиму белого излучения осуществляется вертикальным смещением камеры двух-

¹) Информация о канале X20A/NSLS есть в Интернете: http://www.nsls.bnl.gov/beamlines/ bynumber.asp .



Рис. 4.27. Типичная схема комбинированного пучка для микродифракционных измерений либо в режиме монохроматической дифрактометрии, либо в режиме белого излучения (метод Лауэ). КВ — микрофокусирующие скрещенные зеркала Киркпатрика-Баеза (покрытие Au) с фокусным расстоянием ~ 20–25 см. Современные многослойные рентгеновские зеркала и зеркала с профилированной толщиной покрытия имеют небольшую длину (порядка 10 см). Подобная схема используется на пучке X13B/NSLS. Все юстировки и фокусировки осуществляются автоматической системой управления рентгенооптической системой и дифрактометром

кристального Si(111) монохроматора и разворотом его кристаллов в горизонтальное положение, чтобы пропустить пучок без монохроматизации.

После создания источников СИ 3-го поколения, имеющих большое число вставных магнитных устройств для генерирования ондуляторного излучения, стали доступны сверх яркие пучки рентгеновских лучей микронного сечения с малой расходимостью, позволяющие проводить монокристальный рентгеноструктурный анализ на кристаллах очень малого размера Harding (1995); Harding (1996). Уже первые опыты с микропучками от этих источников позволили получить наборы дифракционных данных для рентгеноструктурного анализа от кристаллов рекордно малого размера, например (Neder et al., 1996), был получен набор данных от кристалла каолинита (CaF₂) с объемом 0,4 мкм³ достаточный для уточнения положений всех атомов. Этот пример является очень показательным, поскольку каолинит кристаллизуется в необычной пространственной группе C1 и обладает очень слабыми рефлексами.

Сочетание коллимированного сверхяркого настраиваемого излучения из ондуляторов на источниках СИ 3-го поколения с современной рентгеновской фокусирующей оптикой (многослойные зеркала и капиллярная фокусирующая оптика полного отражения) обеспечиваются получение пучков сечением порядка 1 мкм² и даже меньше с суммарным потоком монохроматических фотонов до 10¹¹ фотон/с и более. Например, пучок диаметром 2 мкм на специализированном микродифракционном канале ID13/ESRF из настраиваемого двухметрового вакуумного ондулятора имеет плотность потока моноэнергетических фотонов с энергией 13 кэВ порядка 10¹⁰ фотон/с/мкм² при токе накопительного кольца 100 мА и конечной фокусировке стеклянным капилляром. На канале ID22 этого же источника ESRF в пучке сечением 1,5 мкм² достигается монохроматический поток 10¹² фотон/с. Рентгеноопитческая система, состоящая из многослойной структуры с переменным по длине периодом и изгибаемого зеркала с иридиевым покрытием (Ziegler et al., 2001), установленная на пучке BM5 /ESRF, обеспечивает еще более сильное сжатие пучка (коэффициент уменьшения 128), позволившее получать в зоне образца на дифрактометре пучок диаметром меньше микрона в диапазоне энергий 7-30 кэВ.

Строящиеся сегодня источники 4-го поколения (ЛУР и ЛСЭ) обещают выдавать уже сфокусированные пучки сечением меньше микрона с яркостью на много порядков выше этой. Поэтому уже в наши дни минимальный размер кристалла не является лимитирующим фактором для получения наборов дифракционных данных монокристальным методом, а главной проблемой становится способность образца выдержать высокий поток излучения и возможность манипуляций с образцом субмикронных размеров при его подготовке и измерениях. Для монтажа образцов на держатели в работе (Neder et al. (б) 1996) был специально разработан метод наклеивания микрокристаллов размером меньше микрона на стеклянный волосок диаметром порядка микрона в растровом электронном микроскопе. Юстировку образца на гониометре дифрактометра приходится также проводить под сильным микроскопом и с помощью прецизионной механики. Для контроля за юстировкой микрообразцов в рентгеновском пучке в последнее время используют специальные ССD камеры высокого разрешения.

Первые опыты дифрактометрии монокристаллов микроскопического размера на монохроматизированном СИ с помощью обычного четырехкружного дифрактометра с точечным детектором (Harding, 1995) столкнулись с трудностью обнаружения рефлексов, которые оказались очень узкими из-за малого размера образца и практически отсутствующей расходимости пучка. Поэтому в последующих экспериментах на микропучках стали использовать двухкоординатные детекторы, на которых легко обнаруживаются все рефлексы. В настоящее время практически все дифрактометры для измерений на микроскопических образцах оборудуются либо ССD детекторами, либо IP камерами. Предпочтение обычно отдается ССD детекторам, поскольку считывание информации с них происходит на порядок быстрее.

Еще одной проблемой дифрактометрии кристаллов субмикроскопического размера является регистрация слабых рефлексов на сильном фоне (Harding, 1996), так как чем меньше образец, тем ниже отношение сигнал фон. Предельный размер образца, на котором можно проводить надежные измерения интенсивности, зависит от соотношения между размером элементарной ячейки кристалла и длиной волны излучения, которое определяет среднюю величину интегральной интенсивности отражения кристаллом, как (Neder et al., 1996)

$$\langle I \rangle \sim I_0 \left\langle \left| F(hkl) \right|^2 \right\rangle \lambda^3 L \frac{V_{\rm Kp}}{V_{\rm sq}^2}.$$
 (4.64)

В данном соотношении поглощением в кристалле можно пренебречь, учитывая малый размер образца. Для грубой оценки рассеивающей способности образца в случае более или менее сложных кристаллов (сложнее, чем уже упоминавшийся CaF₂) можно приближенно заменить величину квадрата структурной амплитуды суммой квадратов атомных факторов Σf^2 по всем атомам в элементарной ячейке. Конечно, при более точных оценках надо учитывать зависимость f от sin θ/λ и влияние тепловых колебаний. Из приближенной оценки следует, что интенсивность отражений разных кристаллов пропорциональна отношению

$$\left(\sum f^2\right) \frac{V_{\rm Kp}}{V_{\rm gq}^2}.\tag{4.65}$$

Для приближенной оценки, если не обращать внимания на жесткость кристалла и тепловые колебания, интенсивность отражений от разных кристаллов при измерении в одних и тех же условиях можно сравнить еще проще — по их рассеивающей способности *S*, выраженной формулой

$$S = \left(\frac{F_{000}}{V_{\rm sry}}\right)^2 \lambda^3 V_{\rm Kp},\tag{4.66}$$

где F_{000} является структурным фактором нулевого узла, равным числу электронов в элементарной ячейке. По этой оценке кристаллы, используемые в обычной монокристальной дифрактометрии, имеют рассеивающую способность порядка 10^{17} , тогда как при исследовании микрокристаллов с объемом меньше кубического микрона приходится работать с рассеивающей способностью порядка $10^{12} - 10^{13}$. Поэтому при дифрактометрии микрокристаллов требуется плотность потока фотонов в первичном пучке на 4–5 порядков выше, чем при нормальной дифрактометрии монокристаллов, о чем уже говорилось в начале данного параграфа.

При дифракционных измерениях на уже упоминавшемся микрокристалле каолинита (Neder et al. 1996) объемом 0,4 мкм3 использовалось излучение с длиной волны 0,6882 Å и рассеивающая способность составляла 8 10¹⁰. В исследовании Осуми с сотрудниками (Ohsumi, 1991), проведенном на остро сфокусированном и коллимированном микропучке СИ из источника Photon Factory, методом Лауэ был получена дифракционная картина от монокристаллической микросферы молибдена объемом $0,27\,$ мкм 3 , для которой рассеивающая способность была равна $7\cdot 10^{12}\,$ на длине волны $\lambda = 1,54$ Å. В этом исследовании показано, что дифракционную картину с помощью микропучков яркого СИ современными методами можно измерить от любого кристалла, который можно различить в оптический микроскоп, в частности можно измерить интенсивности дифракционных рефлексов от молибденового кристалла, состоящего из 109 атомов, т.е. имеющего объем 0,02 мкм³. Сложнее дело обстоит с кристаллами, состоящими из более легких атомов. В исследовании Хардинга (Harding, 1995) показано что интенсивность отражения микрокристаллом металлоорганического кластера золота $Au_{10}(PPh_3)_7 |S_2C_2(CN_2)|_2$ размером $35 \times 10 \times 10$ мкм³ сравнима с интенсивностью отражения кристалла CaF₂ намного меньшего размера $(2,2 \times 2,2 \times 2,2 \text{ мкм}^3)$ или кристалла рубредоксина (rubredoxin — белок с небольшой молекулой с 400 неводородными атомами + FeS₄) нормального размера. Поэтому каждый конкретный случай требует оценки оптимального размера микрообразца.

Сегодня на микродифрактометрах, работающих на микропучках СИ практически рутинными являются рентгеноструктурные измерения полных наборов данных от образцов размером 15 мкм и больше, причем наборы данных от таких маленьких кристалликов получаются не хуже, чем от нормальных образцов, а чаще даже лучше. Осложнения в работе с микрообразцами, по сравнению с обычной монокристальной дифрактометрией, часто возникают из-за более высокой концентарции дефектов в них и более высокой мозаичности. Поэтому микродифрактометрия требует более тщательного отбора образцов и проверки их качества и идентичности с помощью предварительных дифракционных измерений и рассмотрения формы рефлексов или микроскопического осмотра с большим увеличением.

Конструкция микродифрактометров, работающих на синхротронном излучении отличается от обычных дифрактометров в основном рентгеновской оптикой и более строгими требованиями к механической стабильности и точности линейных перемещений на гониометре. В качестве наиболее общего примера оборудования станции рентгеновской микродифракции на синхротронном излучении можно рассмотреть микродифрактометр (Riekel, 2004), действующий на пучке ID13 источника ESRF (Гренобль, Франиция) ¹). Источником рентгеновских лучей для этого дифрактометра служит настраиваемый вакуумный ондулятор, встроенный в накопительное кольцо. Доступный диапазон энергий рентгеновского излучения простирается от 5 кэВ (край обрезания бериллиевыми окнами) до 17 кэВ (край поглощения в покрытии фокуси-

¹) Belrhali H., Bram A., Cusack S. and Riekel C. (ESRF Newsletter, 1997). Доступно в Интернете: http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/SCMatter/ID13/pnmapage/.

рующего зеркала). Отбор излучения проводится двухкристальным монохроматором (Si-111) охлаждаемым жидким азотом. Для получения микропучков «большого» диаметра (≥ 5 мкм) используется зеркало Киркпатрика-Баеза в сочетании с микроскопическими коллимирующими диафрагмами. С помощью специального зеракала Киркпатрика-Баеза возможно получение пучка диаметром меньше микрона (~ 0,5 мкм). Имеется микрокапиллярный стеклянный фокусирующий коллиматор, позволяющий получать на выходе пучок диаметром 2 мкм. Супер-тонкие пучки (диаметром около 100 нм) с расходимостью порядка 1 мрад на рассматриваемом дифрактометре получаются с помощью специального рентгеновского волновода (Müller et al., 2000) при предварительном горизонтальном сжатии пучка рентгеновским зеркалом до размера около 3 мкм. Как правило, измерения проводятся на длинах волн короче 1 Å. Диаметр пучка регулируется фокусирующим зеркалом и микродиафрагмами, в зоне образца можно стандартно выбирать размер пучка между 5/10/30 мкм. Поток монохроматических фотонов в этом пучке составляет 5 · 10¹⁰-10¹² фот/с. Дифракционная картина регистрируется двумерным CCD детектором MarCCD с диаметром приемного окна 130 мм, который синхронизирован с системой управления дифрактометром и механизмом управления затвором пучка. Сбор данных обычно проводится методом вращения ориентированного монокристалла. Для ориентации образца и угловых сканирований на данном дифрактометре в начале его разработки использовался прецизионный каппа-гониометр Nonius. Использование гониометра с тремя осями вращения кристалла очень выгодно, поскольку позволяет легко ориентировать любую ось кристалла перпендикулярно пучку рентгеновских лучей или вдоль него и таким образом оптимизировать процесс измерений. Однако из соображений механической точности в последнее время каппа-гониометр заменен гониометром с одной горизонтальной осью, но эксцентричность оси не превышает 1 мкм, что на порядок лучше, чем сфера расхождения осей каппа-гониометра. Для монтажа микрокристаллов на дифрактометре используется длиннофокусный микроскоп QUESTAR. Точная юстировка микрокристалла в пучке рентгеновских лучей выполняется под контролем специальной ССD-камеры «Х-гау eye» («Рентгеновский глаз»). Весь дифрактометр в сборе установлен на прецизионном юстировочном столе, обеспечивающем его перемещения с микронной точностью, что позволяет работать с большими кристаллами в режиме топографии их поверхности, когда в процессе сбора данных требуется бороться с радиационным повреждением образца путем перехода к свежим участкам. Поскольку на рассматриваемом дифрактометре часто измеряются биологические объекты, то он имеет низкотемпературную приставку Oxford Cryostream 700, позволяющую охлаждать образец до температуры 85К, которая используется практически во всех экспериментах (обычно измерения проводятся при 100 К). Измерения на монохроматическом излучении проводятся последовательными кадрами, как это обычно делается при работе с двумерным детектором, т.е. для интегрирования интенсивности проводится угловое сканирование (качание) образца в пределах примерно $1-6^\circ$ в зависимости от качества и сложности структур кристалла. Стандартное время экспозиции на каждый кадр колеблется от 0.5 до 30 с. Съемка полного набора данных обычно занимает от 30 мин до 2 ч в зависимости от качества образца и шага измерений.

Кроме рассмотренного применения микропучков СИ для рентгеноструктурного анализа микрокристаллов, они нашли очень широкое применение в рентгеноструктурном анализе белков и макромолекулярных кристаллов, получение дифракционных данных от который занимает очень много времени, а образцы быстро разрушаются мощным рентгеновским излучением. Редкие из таких кристаллов из-за радиационного повреждения доживают до окончания полного сбора данных. Смена образцов в процессе эксперимента приводит к большим трудностям расшифровки структуры по объединенному из нескольких кусков набору данных, поскольку разные кристаллы могут различаться не только степенью совершенства, но и химическим составом. Использование остро сфокусированного микропучка в сочетании с кристаллом нормального размера позволяет проводить измерения на соседних участках одного и того же кристалла, последовательно переходя от радиационно поврежденных к свежим участкам. В этом случае сшивка набора данных происходит менее болезненно. Такая «сканирующая» микродифрактометрия сегодня очень широко применяется в рентгеноструктурном анализе белков. Съемка в режиме топографического перемещения по объему образца требует усложнения конструкции микродифрактометра, который для подобных измерений должен иметь стол, обеспечивающий перемещения микрогониометра по трем ортогональным координатам с точностью порядка микрона или долей микрона без нарушения юстировки дифрактометра, причем должен обеспечиваться визуальный контроль за положением рентгеновского микропучка на образце. Подобная система реализована¹) в конструкции микродифрактометра, который рассматривался только что.

4.4. Дифрактометрия порошков

Абсолютное большинство расшифрованных на сегодняшний день кристаллических структур решены с помощью рентгеновских или нейтронных дифракционных данных, полученных от монокристаллических образцов. Но для этих методов требуются монокристаллические образцы сравнительно большого размера (как правило не менее 10 мкм), даже если используется очень яркий источник излучения, такой, как синхротрон. Однако, большинство веществ существуют в природе в поликристаллической форме и состоят из множества мелких кристаллитов размерами меньше микрона. Из них часто трудно, а порой невозможно, приготовить монокристаллический образец пригодный для проведения рентгеноструктурного анализа. Более того, ряд материалов, применяемых в современных технологиях (например, высокотемпературные сверхпроводники) получаются только в поликристаллическом виде и могут иметь переменную стехиометрию. Поэтому, даже если из подобных материалов удастся вырастить монокристаллический образец, нет гарантии, что его стехиометрический состав эквивалентен составу реального материала, из которого он был выращен. В таких случаях очень привлекательно использовать метод, который позволял бы решать структурную задачу по поликристаллическим образцам. Вследствие этого в последние 30-40 лет много внимания уделялось развитию рентгеноструктурного анализа по дифрактограммам порошков и к настоящему времени разработаны весьма эффективные методы этого анализа.

Сбор дифракционных данных для структурного анализа от поликристаллических или порошковых образцов намного проще, чем в монокристальном рентгеноструктурном анализе, и его можно даже назвать сильно упрощенным вариантом монокристальной дифрактометрии. Однако интерпретация результатов порошковой дифрактометрии и их связь с атомной структурой кристалла сильно затруднены. Почему это происходит, как удается с этим справляться и в чем может помочь здесь синхротронное излучение постараемся выяснить в следующем кратком обзоре.

4.4.1. Основная идея рентгеновской кристаллографии порошков.

4.4.1.1. Эксперимент. Экспериментальные методы получения рентгеновских дифрактограмм от поликристаллических образцов (известные, как методы дифрак-

¹) См. в Интернете: http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/SCMatter/ID13/scanning/ .

тометрии порошков) появились почти сразу после открытия явления дифракции рентгеновских лучей и постоянно развивались параллельно с методами дифрактометрии монокристаллов. С начала 1920-х годов, когда экспериментальные методы порошковой дифракции были уже хорошо разработаны, они более половины столетия с успехом применялись в материаловедении, но не для решения кристаллических структур. Причина такого пренебрежения рентгеновской дифрактометрией порошков с остороны кристаллографов заключается в одномерном характере дифракционной информации, которую содержит порошковая дифрактограмма.

Порошковый образец состоит из большого числа идентичных мелких кристалликов, которые в идеальном случае хаотически ориентированы относительно друг друга. При рассмотрении в обратном пространстве это означает, что каждый вектор обратной решетки равномерно распределен вокруг нулевого узла, образуя своим концом сферу. Таким образом, каждый узел hkl обратной решетки порошкового образца оказывается размазанным по сфере с центром в нулевом узле, а совокупность всех узлов образует набор концентрических сфер. При облучении образца параллельным пучком монохроматических рентгеновских лучей сфера Эвальда будет пересекаться со сферой распределения узла обратной решетки, а точки, расположенные по линии этого пересечения будут удовлетворять условию брэгговского отражения (см. схему рис. 4.28, a).



Рис. 4.28. Схема формирования брэгговского отражения от поликристаллического (порошкового) образца в обратном (*a*) и прямом (*б*) пространствах

Очевидно, что линией пересечения двух сфер — сферы отражения и сферы распределения узла обратной решетки — должна быть окружность с центром, лежащим на направлении первичного луча. При этом направляющий вектор \vec{s}/λ дифрагированных пучков будет описывать конус вращения с углом между осью и образующей 2θ , равным удвоенному брэгговскому углу, и с основанием на окружности пересечения. В прямом пространстве это означает, что брэгговское отражение от кристаллографических плоскостей с межплоскостным расстоянием d происходит лучами, распространяющимися от образца конусом с углом раствора 2θ относительно направления пучка (рис. 4.28, δ).

При облучении порошкового образца пучком рентгеновских лучей все сферы распределения узлов обратной решетки одновременно пересекаются сферой отражения, образуя кольца с центрами на оси первичного пучка, поэтому одновременно должны появляться все брэгговские отражения *hkl* возможные для данного образца на используемой длине волны излучения. Понятно, что концы всех векторов обратной решетки, соответствующие разным системам кристаллографических плоскостей с одинаковыми межплоскостными расстояниями d, в случае порошкового образца попадают на сферу узлов обратной решетки с одним радиусом, а следовательно брэгговские отражения от них сливаются вместе и наблюдаются под одним брэгговским углом θ , тогда как в случае монокристалла на четырехкружном дифрактометре они регистрировались бы при одинаковом угле θ , но при разных углах ω , φ , χ . Таким образом трехмерное дифракционное изображение, которое наблюдается от монокристалла, становится одномерным в поликристаллическом состоянии того же вещества и характеризуется только брэгговским углами θ , что делает его намного менее информативным для расшифровки кристаллической структуры. Но несмотря на это, во второй половине прошлого века были разработаны аналитические методы, позволяющие успешно извлекать структурную информацию и из дифрактограмм поликристаллов.

На данный момент существуют два подхода к рентгеноструктурному анализу по дифрактограммам порошков: (1) разделение дифрактограммы на отдельные пики и их использование в рентгеноструктурном анализе подобно тому, как используются дифракционные рефлексы от монокристаллов; (2) полнопрофильный анализ с помощью метода Ритвелда, в котором используются все точки дифрактограммы порошка без исключения. Сравнительная скудность структурной информации на дифрактограмме порошка, в частности слияние на ней симметрически эквивалентных рефлексов, заставляет при структуром анализе очень бережно относиться ко всем точкам дифрактограммы, поэтому при рентгеноструктурном анализе по порошкам большое внимание уделяется не только интегральным интенсивностям брэгговских отражений, как в монокристальном рентгеноструктурном анализе, но и приходится внимательно изучать профили интенсивности (см. Чернышев, 2001). Поэтому в дифрактометрии порошков очень важной характеристикой качества эксперимента является угловая разрешающая способность, которая должна быть намного выше, чем при монокристальной дифрактометрии.

4.4.1.2. Анализ экспериментальных данных. Процедура расшифровки кристаллических структур по данным монокристальной дифрактометрии обычно заключается в использовании измеренных значений интегральной интенсивности брэговских рефлексов в прямых методах или анализе Паттерсона, которые позволяют решать проблему с неизвестными фазами экспериментально измеренных структурных амплитуд. Как правило, для успешной расшифровки кристаллической структуры требуется около 10 брэгговских рефлексов на каждый независимый атом в элементарной ячейке кристалла, и монокристальный дифракционный эксперимент обычно с лихвой обеспечивает нужное для этого число рефлексов, поскольку в

этом эксперименте брэгговские отражения разделены друг от друга и образуют набор данных, который довольно легко соотносится с кристаллической структурой дифрагирующего монокристалла.

Все гораздо сложнее в случае дифрактометрии порошков, где все эквивалентные рефлексы, раздельно наблюдаемые в монокристальной дфрактометрии, сливаются в один дифракционный пик. Из-за одномерности дифракционной картины порошка часто бывает трудно установить соответствие между рентгенограммой и кристаллической структурой исследуемого вещества, и исследователь сталкивается с проблемой обработки экспериментальных данных уже на стадии индицирования порошковых дифрактограмм. В случае сложных структур дополнительной и самой большой трудностью оказывается пространственное перекрытие пиков с близкими брэгговскими углами, которые сливаются в один расширенный трудно интерпретируемый пик, как это видно на примере реальной дифрактограммы, показанной на рис. 4.29.



Рис. 4.29. Дифрактограмма *p*-фенилазоанилина гидрохлорида ($C_{12}H_{12}N_3^+$, CI^-) измеренная на дифрактометре Брэгга-Брентано (Си $K\alpha$ — излучение, 465 рефлексов, $h = 0 \div 5$, $k = 0 \div 13$, $l = -5 \div 5$). Сверху вниз: экспериментальная кривая, штрихи положения рефлексов, разность между экспериментальной кривой и кривой рассчитанной по уточненной структуре. Из визуального сравнения экспериментальной дифрактограммы с реальным числом соответствующих ей рефлексов (второй уровень диаграммы) видно, что очень большое число рефлексов на дифрактограмме визуально различить невозможно. Диаграмма заимствована из статьи (Yatsenko et al., 2000)

Поскольку число структурных параметров, определяемых из дифракционных данных, прямо зависит от числа наблюдаемых рефлексов, то из-за перекрытия пиков на порошковых дифрактограммах получаемый набор интегральных интенсивностей брэгговских рефлексов сильно сокращен и не обеспечивает решения сложных кристаллических структур. Наложение соседних дифракционных пиков особенно усугубляется, если дифрактометрическая установка обладает низкой угловой разрешающей способностью, которая зависит как от используемой схемы измерений, точности изготовления дифрактометра, так и от спектральных и геометрических характеристик первичного пучка рентгеновских лучей. По этой причине при изготовлении порошковых дифрактометров их высокая угловая разрешающая способность всегда является намного более важной характеристикой прибора, чем в монокристальной дифрактометрии. Проблема перекрытия пиков настолько затрудняет анализ и так трудно решается, что очень долго кристаллографы вообще отказывались применять дифрактометрию порошков для решения более или менее сложных кристаллических структур.

В ряде случаев проблему пространственного перекрытия дифракционных рефлексов удается преодолеть с помощью специальных математических методов. Эти методы обычно основаны либо на использовании структурных параметров исследуемого вещества, если о них что-либо известно или можно что-нибудь предположить (метод Ритвелда), либо на предположении о форме брэгговских рефлексов безотносительно к модели кристаллической структуры (методы разложения дифрактограммы на отдельные пики). В обоих случаях строится некоторая математическая модель формы брэгговского рефлекса, учитывающая свойства образца и инструментальную функцию дифрактометра, и эта модель применяется к конкретной экспериментальной дифрактограмме для анализа ее связи со структурой исследуемого вещества.

Методы разложения дифрактограммы на отдельные брэгговские пики без учета модели кристаллической структуры дифрагирующего образца обычно основаны на аппроксимации профиля интенсивности рефлекса какими-либо аналитическими функциями с подбираемыми (варьирующимися) параметрами, определенными в некоторой области углов 20 (Young, Prince and Sparks, 1982; Young and Wiles, 1982). Единственная дополнительная информация, необходимая для разложения слившихся рефлексов, связана с числом пиков, которые могут присутствовать в анализируемой области. Такая задача разделения пиков относится к задачам уточнения дифрактограмм путем подбора параметров аналитического описания профиля («search-match» problem), решение которых давно и неплохо разработано в порошковой дифрактометрии. При решении данной задачи в методе наименьших квадратов уточняется целый ряд переменных параметров, описывающих отдельные пики интенсивности. В уточнении должны участвовать параметры ширины и асимметрии пиков, нулевая точка шкалы рентгеновского гониометра, параметры функции, описывающей фон и т. д. После подгонки уточняемых параметров до такого состояния, когда аналитическое выражение профиля будет хорошо совпадать с профилем экспериментально измеренной дифрактограммы, по аналитическому выражению легко определяются интегральные интенсивности отдельных пиков, в том числе визуально неразличимых на экспериментальной дифрактограмме. Полученный таким образом набор интегральных интенсивностей далее может использоваться в обычных программах для уточнения кристаллической структуры, таких как прямые методы или анализ Паттерсона.

В 60-х годах после разработки Ритвелдом (Rietveld, 1967; 1969; Young, 2005) полнопрофильного анализа порошковых дифрактограм с помощью метода наименьших квадратов произошел настоящий прорыв в области расшифровки кристаллических структур по порошкам. С помощью этого метода Ритвелд смог обойти проблему перекрытия пиков, используя все точки дифрактограммы и некую начальную модель кристаллической структуры. Суть метода состоит в обработке всех без исключения интенсивностей y_i , измеряемых на каждом шаге сканирования в широком диапазоне углов 2θ , в том числе и на участках фона. Все измеренные при последовательном шаговом сканировании интенсивности без исключения обрабатываются методом наименьших квадратов, определяющим наименьшие квадраты отклонения этих данных от модели дифрактограммы, которая учитывает максимальное число параметров эксперимента, в том числе структуру кристалла, влияние дифракционно-оптических и инструментальных факторов, физических характеристик образца, таких как, например, параметры кристаллической решетки, преимущественные ориентировки (текстура) и т.п. Правда, начальную модель для уточнения структуры по

приходится выбирать из некоторых общих соображений об исследуемом веществе. Однако метод успешно работает, особенно в случае неорганических материалов, и уже многие сотни структур, в том числе и довольно сложных (с числом варьируемых при уточнении параметров 10–50), расшифрованы с его помощью. Поскольку метод Ритвелда предполагает достаточно точное знание функции разрешения измерительного прибора и гауссовскую форму дифракционных пиков, то вначале его применяли только в нейтронной дифрактометрии, где форма спектрального распределения первичного пучка хорошо описывается функцией Гаусса. Расшифровка структур методом Ритвелда по рентгенограммам стала широко применяться лишь с разработкой сложных математических моделей инструментальной функции дифрактометра, с появлением мощных компьютеров и совершенного программного обеспечения. Эффективность этого метода резко возросла с применением синхротронного излучения в дифрактометрии порошков. Вырезаемые из спектра СИ рентгеновской оптикой квазимонохроматические линии по распределению близки к гауссовским и идеально подходят для метода Ритвелда, упрощая весь анализ.

При знакомстве с порошковым рентгеноструктурным анализом важно понимать, что оба рассмотренных метода — метод разделения пиков и метод Ритвелда, используют аналитическую аппроксимацию профиля дифрактограммы, но делают они это существенно различным образом. Различие состоит в способе извлечения интенсивностей из дифрактограммы, измеренной полнопрофильным шаговым сканированием. В методе разделения пиков все рефлексы, кроме полностью перекрывающихся, обрабатываются как отдельные уточняемые переменные, тогда как в методе Ритвелда все подряд измеренные интенсивности сначала моделируются по существенно ограниченному числу переменных, которые получаются из предположения о модели кристаллической структуры. Эти методы могут также различаться способом уточнения положений пиков интенсивности. Например, в модели разделения пиков обычно имеется большее число параметров, которые надо определять, из-за чего модель имеет большее число степеней свободы, чем модель в методе Ритвелда. Поэтому шаг измерения экспериментального профиля для его последующей обработки методом разделения пиков должен быть мельче, чем для обработки по методу Ритевелда. Поскольку метод разделения пиков вообще не содержит предположений о структуре кристалла, то он может применяться для расшифровки новых неизвестных структур (ab initio), а не только для уточнения известной структуры. Но оба этих метода требуют либо высокой разрешающей способности, либо достаточно точного знания функции разрешения дифрактометра. Использование синхротронного излучения значительно повышает точность и эффективность структурного анализа, как методом Ритвелда, так и методом разложения дифрактограмм. Сегодня для решения новых структур по дифрактограммам порошков часто метод разделения пиков и метод Ритвелда используются совместно (Чернышев, 2001; Чернышев, 2003). Поскольку с помощью съемки на СИ можно получить дифрактограмму с высоким угловым разрешением, а детерминированность и простота формы спектра дают возможность провести надежное аналитическое разделение большинства перекрывающихся рефлексов, то по дифрактограмме, снятой на синхротроном излучении во многих случаях можно довольно надежно определить мотив структуры. Далее с помощью найденного мотива по той же дифрактограмме структурный анализ методом Ритвелда позволяет уточнить структуру и определить положения всех атомов, в том числе тех, которые не удается выявить по разделенным пикам на стадии поиска мотива.

4.4.2. Экспериментальные методы порошкового рентгеноструктурного анализа. Одновременное возникновение всех дифракционных отражений от порошкового образца дает возможность очень просто регистрировать дифракционную картину. Еще в 1916 году голландский физик-теоретик Петер Дебай (впоследствии Нобелевский лауреат по химии) и швейцарский физик Пауль Шеррер разработали простой метод и рентгеновскую камеру (рис. 4.30, б) для фотографирования дифракционных картин от порошковых образцов и дали объяснение получаемым изображениям (Debye & Scherrer, 1916).



Рис. 4.30. Метод фотографической съемки дифракции по методу Дебая-Шеррера. (*a*) — схема съемки дифракционной картины порошкового образца 4 на цилиндрическую фотопленку 5 в методе Дебая-Шеррера. Радиальными стрелками обозначены лучи брэгговского отражения под углами $2\theta_1$, $2\theta_2$ и т. д. к направлению первичного пучка. Точка *O* обозначает след от первичного пучка параллельных рентгеновских лучей, вырезаемого щелью 3, который используется в качестве начала отсчета ($\theta = 0^{\circ}$) при измерении брэгговских углов по дебаеграмме. Пересечение конусов дифрагированных образцов лучей с пленкой оставляет на дебаеграмме 6 характерные дифракционные линии. Очевидно, что линия пересечения конуса с углом раствора $2\theta = 180^{\circ}$ будет прямой. (*б*) — типичная рентгеновская камера Дебая-Шеррера. (*в*) — пример дебаеграммы порошка кварца (половина пленки) и кривая ее фотометрирования

В этом методе, который применяется до наших дней и называется методом Дебая-Шеррера, используется тонкий пучок параллельных монохроматических рентгеновских лучей, в который помещается маленький цилиндрический образец вещества, состоящий из спрессованных частиц порошка и имеющий диаметр сравнимый с диаметром пучка. Возникающие брэгговские дифракционные отражения от образца регистрируются на фотопленку, расположенную по кольцу вокруг образца. Пересечение цилиндрической пленки с конусами дифрагированных лучей создает на фотопленке резкие линии с формой характерной для таких пересечений (рис. 4.30 *a*, *в*). В наши дни фотографическая регистрация дифракционных картин для рентгеноструктурного анализа практически не применяется, а в дифрактометрии порошка, как и в монокристальной дифрактометрии, съемки рентгеновских дифракционных картин проводятся на рентгеновских дифрактометрах со счетчиками квантов, которые обеспечивают гораздо более высокую точность измерения интенсивности рефлексов и их угловых положений.

Проводя параллель между монокристальной и порошковой дифрактометрией, можно сказать, что при съемке порошкового образца с идеально хаотическим распределением кристаллитов на дифрактометре нет нужды ориентировать его по осям $\omega,$ φ и χ , чтобы получить брэгговское отражение, как это делается в монокристальной дифрактометрии, поскольку все отражения уже есть при любой ориентации такого образца. Достаточно лишь установить детектор под соответствующим углом $2\theta_{bkl}$ к направлению первичного пучка, чтобы зарегистрировать нужное отражение. Хотя отражение может быть зарегистрировано по любому направлению, лежащему на поверхности конуса дифрагированных лучей, обычно измерения проводят в плоскости экваториального сечения конусов, как показано на рис. 4.28, б. Таким образом, для измерения дифракционной картины от порошкового образца четырехкружный дифрактометр не требуется, а в простейшем случае достаточно иметь дифрактометр с одной единственной осью, обеспечивающей поворот рентгеновского детектора вокруг образца, и воспользоваться рассмотренной выше схемой рис. 4.30, а. Это сильно упрощает конструкцию порошковых дифрактометров по сравнению с монокристальными, хотя сделать их однокружными не удается.

Дело с конструкцией порошковых дифрактометров осложняется тем, что интенсивность отражений от поликристаллов значительно слабее, чем от монокристаллов, и испытывает влияние кристаллографической текстуры, неоднородности размера кристаллитов и плотности их упаковки в образце. Из формул, описывающих интенсивность дифракции (4.1), следует, что интегральная интенсивность брэгговского рефлекса пропорциональна рассеивающему объему кристаллов. К сожалению, полный объем кристаллитов порошкового образца, отражающих под брэгговским углом $2\theta_{hkl}$ в направлении детектора, составляет очень малую долю от всех кристалликов в облучаемом рентгеновскими лучами объеме, так как другие ориентированы относительно пучка менее удачно и для них условие брэгговского отражения не выполняется. Из-за этого при равном облучаемом объеме образца брэгговски рассеивающий объем в поликристалле меньше, чем в монокристалле, а поэтому интегральная интенсивность рефлекса от порошкового образца оказывается в сотни раз слабее, чем от монокристалла, установленного в отражающее положение для той же кристаллографической плоскости (*hkl*).

Природа не идеальна, поэтому частицы в порошковых образцах на самом деле не являются идеально малыми и хаотически ориентированными ¹). Возможная неоднородность плотности упаковки кристалликов в порошковом образце и их преимущественная ориентировка в пространстве (*текстура*) является еще одной проблемой, которая может серьезно влиять на интенсивность измеряемых рефлексов в порошковой дифрактометрии. Преимущественная ориентировка кристалликов может приводить к неравномерности распределения интенсивности по дебаевскому кольцу и к нарушению соотношения интенсивностей отражений на дифрактограмме порошка. В экстремальных случаях текстура в порошковом образце может изменять

¹) Обычно исследуемый образец для съемки методом Дебая-Шеррера приготавливают из порошка исследуемого вещества с размером кристалликов $10^{-3} - 10^{-5}$ мм, упаковывая его в прозрачный для рентгеновских лучей капилляр, например, из плавленого кварца или стекла с диаметром канала 0,1–0,3 мм. Набивка капилляра не должна приводить к преимущественной ориентировке кристалликов порошка по кристаллографическим направлениям, но в то же время должна обеспечивать одинаковую плотность по всему объему капилляра. Оба эти условия одновременно выполнить очень трудно, поэтому текстура в образцах практически неизбежна.
относительные интенсивности ¹) рефлексов на дифрактограмме на порядок. Отрицательные эффекты от возможной неоднородности плотности упаковки кристалликов в порошковом образце, крупнозернистости порошка, а также частично проблема текстуры, могут быть снижены или устранены вращением образца, при котором свойства усредняются по объему. Поэтому в камерах Дебая-Шеррера предусмотрено вращение образца вокруг собственной оси при съемке. Очевидно, что подобные манипуляции с образцом должны быть и в дифрактометрах, для чего рентгеновский гониометр кроме оси вращения детектора должен иметь и какие-то оси для вращения образца, поэтому гониометры порошковых дифрактометров обычно делают с двумя и более кругами.

4.4.2.1. Схемы измерений в дифрактометрии порошков. Используемые в порошковых дифрактометрах методы съемки можно разделить на (1) методы с использованием пучка параллельных рентгеновских лучей и (2) методы с фокусировкой дифрагированных пучков.

Фокусирующие схемы. Для количественной порошковой дифрактометрии в лабораториях чаще всего применяются фокусирующие схемы (см. рис. 4.31) основанные на парофокусирующей геометрии Зеемана–Болина (Seemann, 1919; Bohlin, 1920), например, дифрактометры Брэгга–Брентано (см. рис. 4.31, *г*).

Характерной особенностью всех фокусирующих схем дифрактометрии является то, что на плоский образец подается пучок рентгеновских лучей с углом расходимости порядка 1°, благодаря чему увеличивается облучаемая площадь образца и объем вещества, участвующего в формировании дифракционного отражения.

При определенном расположении источника, образца и регистрирующего устройства (см. рис. 4.31) отраженные образцом лучи фокусируются в месте наблюдения в узкую линию, которая сканируется детектором с приемной щелью, имеющей угловую ширину 0,05–0,2°. В результате фокусировки достигается усиление инетенсивности дифракционных линий и повышается угловое разрешение брэгговских пиков на дифракционной картине (пики делаются у́же).

Как видно из схем рис. 4.31 идеальная фокусировка достигается при использовании порошковых образцов изогнутых по окружности фокусировки. Точечным источником расходящегося пучка рентгеновских лучей может быть, как узкая щель, через которую внутрь круга фокусировки или в рентгеновскую камеру проникают рентгеновские лучи от источника излучения, так и тонкий фокус рентгеновской трубки. Главное для фокусировки, чтобы этот источник, будь то щель или фокус рентгеновской трубки, располагались на окружности фокусировки. Фокусировка оказывается более точной, когда на окружность устанавливается узкая щель, но в лабораторных дифрактометрах обычно с целью повышения светосилы на окружность фокусировки помещают линейный фокус острофокусной рентгеновской трубки. Для уменьшения фона и размера источника расходящихся лучей на окружности фокусировки иногда применяют фокусирующий монохроматор Иогансона (см. табл. 3.5), дающий на окружности фокусировки острый фокус чистого монохроматического излучения (рис. 4.31, в). Реально изготавливать образцы изогнутые по окружности фокусировки сложно, поэтому на практике при съемке чаще используются плоские образцы.

¹) Для описания дифрактограмм порошков часто используется относительная шкала интенсивности, где за единицу принимается интегральная интенсивность самой сильно линии дифрактограммы, а интенсивность остальных линий делится на эту величину.

¹) Соавтором данного способа дифрактометрического измерения был Брэгг-отец (Уильям Генри Брэгг).



Рис. 4.31. Фокусирующие геометрии съемки в дифрактометрии порошков. Фокусировка при отражении образцом лучей точечного источника происходит потому, что величина брэгговского угла для всех лучей одинакова, поэтому они должны опираться на одну и ту же дугу окружности фокусировки. *а* — геометрия Зеемана-Болина (геометрия расходящегося пучка, Seemann, 1919; Bohlin,1920); *б* — реализация схемы (*a*) в дифрактометре с детектором; *в* — геометрия Зеемана-Болина с фокусирующим монохроматором в качестве источника; *г* — геометрия Брэгга-Брентано¹) (Bragg, 1921; Brentano, 1925); *д* — геометрия Гинье (метод сходящегося пучка, просвечивающего образец, Guinier, 1937)

Предполагается, что при достаточно большом радиусе окружности (180 мм и больше) плоский образец длиной 2–3 см можно считать совпадающим с линией окружности. Такой подход сильно упрощает работу с фокусирующей съемкой, хотя методы становится похожими на схему монохроматора Иоганна (см. табл. 3.5) и подобно ему не обеспечивают точной фокусировки лучей от части образца не лежащей на окружности фокусировки. Из-за этого рассматриваемые методы фокусировки часто называют парафокусирующими ¹). Большой выгодой использования плоских образцов является возможность их вращения вокруг оси, перпендикулярной к поверхности без нарушения условий фокусировки. Это позволяет устранять или минимизировать искажения дифракционных картин эффектами негомогенности плотности и зернистости порошкового образца.

¹) Приставка пара- происходит от используемой в английском языке приставки «рага-», которая в сложных словах означает «почти» или «близко к...», поэтому название «парафокусирующий» можно интерпретировать, как «почти фокусирующий».

Общей бедой всех фокусирующих методов рентгеновской дифрактометрии являются геометрические аберрации, приводящие к искажению профилей интенсивности дифракционных линий и их смещению от правильного положения, что оказывает существенное отрицательное влияние на инструментальную разрешающую способность измерений.

Большинство эффектов аберраций в рентгеновских дифрактометрах подробно рассмотрено в книге (Хейкер, Зевин, 1962). Очевидными из этих геометрических погрешностей, приводящих к ошибкам фокусировки, яляются: непараллельность лучей первичного пучка относительно плоскости дифрактометра (вертикальная расходимость пучка); отклонение части поверхности образца от окружности фокусировки при работе с плоским образцом; неточность установки образца на окружность фокусировки (эффекты смещения образца). К последней из перечисленных аберраций следует также отнести эффект прозрачности образца для рентгеновских лучей, когда глубокие отражающие слои оказываются удаленными от окружности фокусировки.

Причины этих погрешностей легко понятны из геометрических схем, показанных на рис. 4.31. Возможно, пояснения требует только нарушение, связанное с вертикальной расходимостью. Условия фокусировки на приведенных схемах справедливы, если плоскость дифракции параллельна плоскости картинки. Если в качестве источника рентгеновских лучей используется линейный фокус рентгеновской трубки или узкая длинная щель, располагающиеся перпендикулярно плоскости круга фокусировки (перпендикулярно плоскости рисунка), то в первичном пучке могут быть лучи, распространяющиеся наклонно к этой плоскости (вертикальная расходимость пучка). Для них условие фокусировки выполняться не будет, вернее, они будут фокусироваться в точке, не лежащей на данной окружности, что создает геометрические аберрации, приводящие к размытию и искажению профиля интенсивности регистрируемых рефлексов по сравнению с их реальной формой. С целью устранения этих погрешностей в дифрактометрах с фокусирующими геометриями съемки применяют вертикальную коллимацию пучка рентгеновских лучей щелями Соллера (стопка металлических пластин расположенных параллельно друг другу с узким зазором, или специальными монохроматорами-коллиматорами), что снижает светосилу дифрактометра. Использование естественно коллимированных в вертикальном направлении пучков СИ из поворотных магнитов в фокусирующих дифрактометрах значительно эффективнее в плане устранения аберраций из-за вертикальной расходимости.

В данном кратком обзоре фокусирующих методов дифрактометрии порошков надо отметить, что в трех из рассмотренных схем (рис. 4.31, a, b, d) все дифракционные линии появляются сразу и могут быть одновременно (за одну экспозицию) зарегистрированы фотопленкой, криволинейным координатным детектором или IP пластиной, изогнутой по окружности фокусировки. Однако, общим недостатком этих схем является почти скользящее «косое» падение на рентгеновскую пленку или изогнутый детектор лучей дифрагированных под малыми брэгговскими углами (например, рефлекс P1 на рис. 4.31, a), что приводит к размытию пиков интенсивности и искажению формы дифракционных линий. Высокоугловые рефлексы, лучи от которых падают на пленку почти перпендикулярно, получаются резкими. Этот недостаток устранен в схеме Брэгга–Брентано (рис. 4.31, a), которая широко применяется в конструкции лабораторных порошковых дифрактометров.

В дифрактометре Брэгга-Брентано используется принцип фокусировки Зеемана-Болина, но радиус окружности фокусировки различен для разных брэгговских углов, благодаря чему расстояние между образцом и детектором удается сохранять постоянным, а детектор всегда смотрит на центр образца. Платой за это оказывается невозможность одновременной регистрации всей дифрактограммы методом Брэгга-Брентано. Данный метод порошковой дифрактометрии был разработан У. Г. Брэггом (Bragg, 1921) и И. Брентано (Brentano, 1925) с самого начала как парафокусирующий метод для работы с плоскими образцами, и предназначен только для дифрактометров с точечным детектором, поэтому он не может использоваться для съемок на фотопленку. Еще одним недостатком этого метода Брэгга–Брентано, обусловленным особенностью съемки (при которой меняется угол между пучком падающих на образец лучей и поверхностью образца при переходе от рефлекса к рефлексу), является изменение длины облучаемого участка поверхности образца, в результате чего рассеивающий объем образца для разных рефлексов различен.

Дифрактометрия с параллельным пучком. Все изображенные на рис. 4.31 геометрии фокусирующих дифрактометров можно легко реализовать на синхротронном излучении из поворотных магнитов, лучи которого имеют большую расходимость в горизонтальной плоскости. Однако, как было показано ранее (см. гл. 3), дифракционные измерения на СИ в горизонтальной плоскости менее эффективны, чем съемка с вертикально расположенной плоскостью дифракции, поскольку угловая зависимость поляризационного фактора при съемке в горизонтальной плоскости сильно влияет на интенсивность регистрируемых отражений. В вертикальной плоскости, где влияние поляризационного множителя минимально, лучи синхротронного излучения практически параллельны и их фокусировку рассмотренными простыми способами обеспечить нельзя. Использование, как геометрии Брэгга-Брентано, так и Зеемана-Болина на пучках СИ не дает никакой выгоды для рентгеноструктурного анализа, по сравнению с методами, в которых фокусировка не используется. По этой причине в дифрактометрии порошков на синхротронном излучении главным образом применяют схемы измерения с вертикально расположенной дифракционной плоскостью и параллельным пучком рентгеновских лучей, показанные на рис. 4.32.

Порошковая дифрактометрия на синхротронном излучении по геометрии и результатам измерений вообще существенно отличается от экспериментов на лабораторных дифрактометрах с рентгеновскими трубками, даже с вращающимся анодом. Пожалуй, самым главным отличием дифрактометрии на СИ от лабораторной дифрактометрии, является необходимость постоянного мониторинга интенсивности и положения первичного пучка в процессе эксперимента, поскольку эти параметры в источниках СИ могут существенно меняться со временем. Во-вторых, расходимость рентгеновских лучей в синхротронном пучке в 100-1000 раз меньше, чем в случае рентгеновской трубки. В-третьих, источник излучения в случае синхротрона находится на расстоянии 10-20 и более метров от образца, тогда как в лабораторном дифрактометре это расстояние не превышает 20 см. Эти особенности существенно влияют на геометрию измерений. На синхротронном излучении измерения проводятся на практически параллельном пучке, тогда как в лабораторных порошковых дифрактометрах, как правило, используются расходящиеся рентгеновские лучи и применяются фокусирующие геометрии. Для снижения влияния эффекта поляризации при измерении интегральных интенсивностей брэгговских отражений на СИ предпочтение отдается схемам дифракционных измерений с вертикально расположенной плоскостью дифракции.

В самом начале истории развития рентгеновской дифрактометрии на синхротронном излучении (начало 1980-х годов) исследователям приходилось приспосабливать для экспериментов то, что было под рукой, т.е. имевшиеся в наличие лабораторные рентгеновские гониометры с наиболее распространенной в порошковой дифрактометрии геометрией Брэгга–Брентано для плоских образцов, и предпринимались попытки использовать для измерений геометрию Дебая–Шеррера с параллельным пучком лучей и цилиндрическим образцом, которая до этого редко применялась в количественных дифракционных измерениях ¹). В наши дни в дифрактометрии порошков на СИ метод параллельного пучка стал практически основной геометрией измерений. Дифрактометры с параллельным пучком фактически являются воспроизведением рассмотренного выше метода Дебая–Шеррера с заменой рентгеновской пленки детектором. В простейшем случае это может быть точечный детектор, последовательно сканирующий область углов 2θ . В более современных дифрактометрах, работающих на пучках синхротронного излучения, для регистрации применяются либо линейные координатные детекторы, либо ренгеночувствительные пластины (IP) с памятью изогнутые по радиусу камеры (см. § 3.2.2.4, § 3.2.2.5, § 3.2.5).

Привлекательность метода параллельного пучка для дифрактометрии порошков на синхротронном излучении заключается в простоте его сочетания с измерением дифракционной картины линейными позиционно чувствительным детекторами. Такие попытки предпринимались уже в начале 1980-х годов (см. обзор Сох, 1992) с прямолинейными ПЧД. Было установлено, что это сочетание весьма эффективно с точки зрения скорости сбора данных, хотя пространственное разрешение дифрактограммы деградирует к концам детектора из-за параллакса лучей, угол падения которых на детектор начинает сильно отклоняться от перпендикуляра. В начале 1990-х годов появились надежные изогнутые ПЧД с высоким пространственным разрешением, и сразу на их основе были изготовлены дифрактометры с геометрией Дебая-Шерреа. Примером одного из первых подобных дифрактометров может служить дифрактометр СРЅ120 с ПЧД фирмы Inel (см. § 3.2.2.4) изогнутым по радиусу 250 мм и приемной апертурой $2\theta = 120^{\circ}$, который стал успешно использоваться для рентгеноструктурного анализа по порошкам (см., например, Ståhl, 1993; Louër et al., 1992). Когда детектор изогнут по радиусу камеры Дебая-Шеррера, как рентгеновская пленка, дифрагированные лучи всегда падают на него перпендикулярно (см. рис. 4.30, а) и геометрические аберрации, связанные с параллаксом лучей практически отсутствуют. В исследованиях с дифрактометром CPS120 было показано (Louër et al. 1992), что угловое разрешение этого прибора было ниже, чем у дифрактометров с фокусирующей геометрией, но более надежное измерение интенсивности и возможность съемки дифракционной картины практически во всем интервале брэгговских углов за одну сравнительно короткую экспозицию позволяло по полученным данным проводить расшифровку и уточнение структур кристаллических веществ методом Ритвелда практически без систематических искажений, которые обычно присутствуют из-за геометрических аберраций и эффектов дефокусировки в фокусирующих дифрактометрах.

Еще более эффективные дифрактометры для съемки по Дебаю-Шерреру появились в последнее время, благодаря совершенствованию техники IP-детекторов (см. §3.2.5). Использование гибких пластин IP большого формата позволяет создать дифрактометр одновременно обладающий всеми достоинствами фотокамеры Дебая-Шеррера и вдобавок к этому позволяющий с высокой точностью измерять интенсивность отражений. При большой ширине пластины появляется возможность быстрой съемки ряда параллельных друг другу дифрактограмм на одну пластину, как показано на рис. 3.23. Это позволяет использовать дифрактометры данного типа,

¹) Угловая ширина дифракционной линии в методе параллельного пучка не может быть меньше диаметра образца в капилляре, который используется для съемки. Тонкие образцы, которые могли бы давать узкие дифракционные линии, при яркости первичного пучка из рентгеновской трубки не позволяют получить приемлемую для точного измерения интенсивность брэгговских рефлексов, а попытка повысить интенсивность с помощью увеличения объема образца пропорционально увеличивает ширину дифракционных линий и снижает разрешающую способность метода.

как в стационарных экспериментах с высоким угловым разрешением, так и для исследований с разрешением по времени быстро протекающих химических реакций и превращений в веществе.

Угловое разрешение дифрактометра с параллельным пучком. В схемах измерений на параллельном пучке исследователей всегда отпугивала низкая, в сравнении с фокусирующими схемами, угловая разрешающая способность. Угловое разрешение дифрактометра, если рассматривать измерения на плоском образце, зависит главным образом от ширины приемной щели детектора, сканирующего дифракционное отражение, и ширины спектральной полосы используемого квази-монохроматического излучения. Для лабораторных порошковых дифрактометров разрешающая способность обычно составляет от 0,1 до 0,2° во всем диапазоне углов 20 доступных для измерения. Угловое разрешение дифрактометра при работе на характеристическом излучении рентгеновских трубок сильно ухудшается с уменьшением угла 20, поскольку при малых углах характеристические линии $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ начинают сливаться. С началом работы на синхротронном излучении выяснилось (см. Сох, 1992), что СИ, благодаря своей исключительно высокой яркости и коллимированности, позволяет не только успешно преодолеть эти проблемы с интенсивностью и разрешающей способностью метода дифрактометрии на параллельном пучке, но и значительно уменьшить искажения дифракционной картины геометрическими аберрациями, которые сильны в лабораторных дифрактометрах. В настоящее время схемы параллельного пучка (рис. 4.32) являются преобладающими в дифрактометрии порошков на СИ.



Рис. 4.32. Схемы параллельного пучка, используемые в дифрактометрии порошков на синхротронном излучении. Измерения проводятся с вертикально расположенной дифракционной плоскостью. I_0 — обозначает первичный пучок от источника излучения (источник обычно расположен на расстоянии около 20 м от образца), IS — входная коллимирующая щель первичного пучка, S — образец; RS — приемная щель для дифрагированных лучей; D — детектор. (*a*) съемка плоского образца с одной приемной щелью RS; (*б*) съемка образца в капилляре (геометрия Дебая-Шеррера) с одной приемной щелью RS; (*в*) съемка плоского образца с приемной щелью Соллера SS; (*г*) съемка плоского образца с кристаллом анализатором перед детектором CA

В исследовании Парриша с сотрудниками (см. Parrish and Hart, 1986), показано что геометрия параллельного пучка синхротронного излучения в комбинации с узкой приемной щелью детектора позволяет определять межплоскостные расстояния с точностью $5,6 \cdot 10^{-5}$ Å даже по брэгговским отражениям под малыми углами θ , причем разрешение не деградирует с уменьшением угла, как происходит при работе с рентгеновской трубкой, поскольку при работе на СИ нет дублета.

Разрешение дифрактометра (измеряемая ширина дифракционного пика на полувысоте) Г в случае съемки плоского образца выражается уравнением (см. Caglioti et. al., 1958)

$$\Gamma = \left[\phi_v^2 \left(2\frac{\operatorname{tg}\,\theta}{\operatorname{tg}\,\theta_M} - 1\right)^2 + \delta^2\right]^{1/2},\tag{4.67}$$

которое получено для случая нейтронной дифрактометрии, где спектральная линия описывается распределением Гаусса. В этой формуле 2θ обозначает угол рассеяния, ϕ_v вертикальную расходимость падающего пучка (для синхротронного излучения она обычно не более 0,01°), θ_M обозначает брэгговский угол монохроматора, а δ является интегральной сверткой угловых апертур коллимирующей щели первичного пучка w_{IS} и приемной щели детектора w_{RS}

$$\delta \approx \frac{(w_{IR}^2 + w_{RS}^2)^{1/2}}{D_{SR}}.$$
(4.68)

Здесь D_{sr} является расстоянием между образцом и приемной щелью детектора. Если принять w_{IS} и w_{RS} равными 1 мм, а расстояние D_{SR} равным 1 м, то влияние δ на функцию разрешения оказывается преобладающим, и величина Γ является постоянной и равной примерно 0,08°.

Если подобную оценку провести для образца в капилляре (см. рис. 4.32, δ), то величина w_{IS} должна быть заменена значением диаметра образца w_{SD} . В результате, при капилляре диаметром 1 мм разрешение должно остаться таким же, как и в случае плоского образца. Однако, на практике при съемке сильно поглощающих веществ желательно работать с капиллярами значительно меньшего диаметра (например, 0,1 мм). Согласно приведенным выражениям, это может значительно повысить разрешение, однако интенсивность отражений упадет до неприемлемого уровня. Решить проблему снижения интенсивность из-за уменьшения диаметра образца можно, например, с помощью увеличения экспозиции и измерений линейным позиционно чувствительным детектором, который позволяет измерить всю дифрактограмму сразу за одну экспозицию при сохранении высокого разрешения. Тогда можно получить высокое угловое разрешение дифрактометра благодаря малости образца, и сбор данных мог бы выполняться за приемлемое время, так как измерения проводятся одновременно во всем диапазоне углов.

Угловую разрешающую способность дифракционных измерений на параллельном пучке можно существенно повысить, измеряя дифракционную картину точечным детектором с кристалл-анализатором из совершенного монокристалла (рис. 4.32, г) вместо узкой приемной щели перед детектором. Подобные схемы с монохроматором из пирографита на дифрагированном пучке рентгеновских лучей часто применяют в лабораторной дифрактометрии порошков для удаления флуоресцентного фона и повышения отношения сигнал/фон. Однако, если используется не просто монокристалл, а совершенный монокристалл германия или кремния, который обладает очень узкой шириной кривой качания (полушириной в несколько тысячных долей градуса) эквивалентной спектральному разрешению в несколько электрон-вольт (см. гл. 3), то такой кристалл-анализатор действует как узкая приемная щель, способная обеспечить дифракционные измерения с угловым разрешением порядка 0,01-0,03° в широком диапазоне углов 20. Данная схема испытывалась при дифрактометрии порошков на синхротронном излучении на источнике CHESS в работе (Hastings, Thomlinson. and Cox, 1984). Эти первые исследования показали, что при измерениях на длине волны $\lambda = 1.54$ Å с кристалл-анализатором из совершенного кристалла Ge разрешающая способность в межплоскостных расстояниях достигала $\Delta d/d = 5\cdot 10^{-4}$

при малых углах ($2\theta = 30^{\circ}$) и мало менялось во всем диапазоне измерения вплоть до предельных углов (при $2\theta = 140^{\circ}$ разрешение составляло $\Delta d/d = 2 \cdot 10^{-4}$). Очень ценно, что, благодаря применению анализатора, пики имели симметричную почти гауссовскую форму, легко и с высокой точностью описывающуюся математически. Было также установлено, что при работе с анализатором на параллельном пучке СИ практически отсутствуют геометрические аберрации дифрактограммы, связанные с ошибками установки образца в центр гониометра, которые всегда заметно проявляются в виде смещения и нарушения формы брэгговских пиков при съемках в фокусирующих геометриях.

Главный недостаток схемы дифрактометра с анализатором заключается в низкой скорости счета из-за малости приемной апертуры идеального кристалл-монохроматора и невозможность съемки с линейными координатными детекторами. Поэтому данная схема работает только с методом шагового сканирования по углу θ , причем из-за высокого углового разрешения и малой светосилы измерения приходится проводить с очень мелким шагом (0,004–0,02°). Тем не менее, такие схемы дифрактометрии



Рис. 4.33. Пример экспериментальной станции дифрактометрии порошков на параллельном пучке рентгеновских лучей с кристалл-анализатором на месте приемной щели детектора: схема канала порошковой дифрактометрии X3B1 источника СИ NSLS (Брукхейвен). Доступно в Интернете: http://powder.physics.sunysb.edu/X3B1overview.html

(см. рис. 4.33) часто применяются на источниках СИ для рентгеноструктурного анализа порошков, когда требуется получать дифрактограммы с максимальным разрешением (примерами могут служить экспериментальные станции на пучках X7A и X3B1 источника NSLS).

Справедливости ради, следует отметить, что измерения с анализатором являются не единственным способом устранения аберраций. Например, аберрации смещения сводятся к минимуму также при регистрации без анализатора, если перед детектором установлена щель Соллера, ограничивающая расходимость принимаемого детектором пучка углом порядка 1 мрад (~ $0,06^{\circ}$). При этом скорость съемки увеличивается более чем в 10 раз по сравнению со съемкой с анализатором из совершенного кристалла, но может возрастать фон флуоресцентного излучения, который отсекается анализатором, но не полностью поглощается коллиматором Соллера.

Величинами, определяющими наилучшее достижимое пространственное разрешение дифрактометра Дебая-Шеррера с позиционно чувствительным детектором (ПЧД), будут диаметр образца и пространственное разрешение детектора, которые надо подставить в формулу (4.67). Из (4.68) можно оценить, что при диаметре капилляра 0,2 мм и таком же пространственном разрешении ПЧД при расстоянии образец-детектор 50 см минимальная полуширина пиков может быть 0,03°. Подобную геометрию с линейным координатным детектором использовали Леман и Кристенсен с сотрудниками (Lehmann et al., 1988) в ранних экспериментах на синхротроне HASYLAB (Hamburg Synchrotronstrahlungslabor). В этом исследовании авторы при анализе порошковых образцов глицил-глицина (часть белковых молекул), который имеет моноклинную элементарную ячейку с 17 независимыми атомами в общих позициях и параметры a = 7,83; b = 9,56; c = 9,42 Å; $\beta = 124/66^{\circ}$ проводили измерения линейным координатным детектором с размером пиксела $0,01^{\circ}$. Это позволило получить инструментальное разрешение порядка $0,02^{\circ}$ в области $2\theta = 15^{\circ}$.

4.4.2.2. Образцы для порошкового PCA. Качество образцов в рентгеноструктурном анализе по порошкам зависит от способа их приготовления. Ошибки в подготовке образцов могут оказывать существенное отрицательное влияние на результаты анализа, приводя к систематическим ошибкам в положении и интенсивности дифракционных линий, не связанным со строением исследуемого вещества. Наиболее существенные систематические ошибки могут возникать из-за неоднородности плотности упаковки порошка в образце, преимущественной ориентации кристаллитов при механических воздействиях, применяемых для спрессовывания порошка в процессе приготовления образца, от присутствующих в порошке крупных зерен, а также от остаточных напряжений или рассеяния связующим веществом, если оно используется при подготовке образцов. Важно, чтобы размер частиц порошка в образце был гомогенным и не более 10 мкм, а желательно 1 мкм или меньше (0,5–1 мкм).

Образцы для рентгеноструктурного анализа чаще всего готовят путем упаковки порошка в какие-либо кюветы (см. пример на рис. 4.34) или оболочки, не дающие резкой дифракционной картины или сильного фона.



Рис. 4.34. Пример кюветы плоского образца для порошковой дифрактометрии. Порошок с размером частиц 0,5–1 мкм запрессовывается (с небольшим усилием) в кювету, поверхность выравнивается по краям кюветы и заклеивается майларовой пленкой, предотвращающей рассыпание порошка и защищающей его от внешнего воздействия. Внизу покзана область образца, облучаемая пучком рентгеновских лучей квадратного сечения падающим наклонно к поверхности образца, Чем меньше угол падения, тем больше длина *L* облучаемой области

При формировании плоских образцов, как правило стараются сделать образец гомогенным по плотности, для чего применяют спрессовывание, при котором трудно избежать преимущественной ориентации частиц порошка в образце. Поэтому при

работе с плоскими образцами практически всегда исследователь сталкивается с проблемой искажения дифракционной картины тектстурой образца.

Методы измерения плоских образцов на отражение обычно предполагают, что образец бесконечно толстый, т. е. неотраженное излучение прямого пучка поглощается в нем полностью. Это условие позволяет достаточно точно определять рассеивающий объем образца. Кроме того, использование толстого слоя порошка предотвращает рассеяние лучей дном кюветы, которое создает вредный фон, искажающий дифракционную картину. Какая толщина может считаться достаточной? Из практики известно, что почти полным поглощением рентгеновских лучей можно считать ослабление интенсивности пучка в тысячу раз после прохождения через образец. Таким образом необходимую толщину образца можно оценить по отношению интенсивности I пучка, прошедшего через образец, к интенсивности I_0 пучка падающего на образец, которое должно быть $I/I_0 = 1000$. Простая оценка по линейному коэффициенту поглощения с помощью формулы (1.38) показывает, что на самом деле эта толщина не столь велика, как может показаться. Например, для измерения порошка кремния на излучении с длиной волны Cu $K\alpha$ ($\lambda \approx 1.54$ Å) тысячекратное ослабление будет происходить в образцах толщиной > 50 мкм, и меньшая толщина образца требуется в случае веществ с более высоким атомным номером.

Наиболее распространенной ошибкой при подготовке плоских образцов, приводящей к систематическим погрешностям в экспериментальных данных, является недостаточный размер области, занимаемой исследуемым материалом. При дифракционных измерениях на плоском образце часто размер облучаемой области меняется в зависимости от брэгговского угла. Поэтому, если область занятая исследуемым веществом недостаточна, то может возникнуть ситуация (при малых брэгговских углах), когда пучок падающих лучей выйдет за пределы этой области (*L* окажется больше диаметра кюветы), что приведет к неправильному определению интенсивности дифракционной линии.

Геометрия съемки по Дебаю-Шерреру интересна для рентгеноструктурного анализа порошков тем, что в капилляре значительно проще приготовить образец с минимальным эффектом текстуры, если использовать мелкий порошок, достаточно большой капилляр и заполнять его не слишком плотно. Хороший результат может быть получен (Сох, 1992) при упаковке порошка в капилляр с внутренним диаметром 0,5-1,0 мм с плотность упаковки 20-30%. В этом случае ориентировка частиц порошка в образце оказывается почти хаотической. Образцы такого диаметра нормально снимаются, если коэффициент поглощения исследуемого вещества не слишком велик (например, если линейный коэффициент поглощения не превышает $100-200 \text{ см}^{-1}$). Из пучка СИ достаточно легко отобрать излучение с длинй волны, при которой коэффициент поглощения будет соответствовать условию благоприятной съемки даже для веществ, содержащих тяжелые элементы. Например, на длине волны 0,7 Å в капилляре диаметром порядка 0,5-1,0 мм можно снимать вещества с химическими элементами 3d, 4d и даже 5f (Cox, 1992). Благодаря возможности приготовления нетекстурированных образцов в капиллярах, простоте точной центровки таких цилиндрических образцов в рентгеновских камерах и на дифрактометрах, а также легкости введения поправок на поглощение, геометрия Дебая-Шеррера позволяет более надежно измерять интенсивность и положение дифракционных линий, чем в фокусирующих методах.

4.4.3. Применение СИ для расшифровки новых структур по дифрактограммам порошков. В последнее время достигнуты большие успехи в полной расшифровке неизвестных структур кристаллических веществ по данным порошковой дифрактометрии. По данным исследования (Le Bail, 2001), число новых неизвестных структур расшифрованных по дифрактограммам порошков к началу XXI века превысило 600. Наиболее показательные примеры и приемы подобных исследований можно найти, например, в большой обзорной статье (Чернышев, 2001). Одним из важнейших достижений последних двух десятилетий, способствовавших развитию методов решения неизвестных кристаллических структур по дифрактограммам порошков, является разработка синхротронных дифрактометров, обеспечивающих высокое разрешение дифракционных линий на рентгенограммах порошков (Cernik et al., 1991). Кроме того произошел большой прогресс в методиках решения структур по порошковым данным, например, благодаря использованию методов Монте Карло, симулированного отжига и генетических алгоритмов (Shankland et al., 1997; Kariuki et al., 1997, Чернышев, 2003). Тем не менее полное решение структур по дифрактограммам порошков пока не стала простым делом. Главным препятствием в этом процессе по прежнему остается перекрытие рефлексов на рентгенограммах сложных веществ и из-за наложения фриделевских пар на любых дифрактограммах порошков.

Современный процесс определения новой кристаллической структуры по порошковым данным можно условно разбить на 6 этапов (Чернышев, 2003): (1) получение образца и подготовка его к измерениям; (2) определение параметров элементарной ячейки и пространственной группы; (3) разложение порошкограммы на сумму интегральных интенсивностей; (4) поиск структурного мотива; (5) полная расшифровка структуры; (6) уточнение структуры методом Ритвелда. Этапы (4)–(5) являются наиболее сложными и проблематичными в этом процессе, особенно если в структуре отсутствует тяжелый атом, сильно отличающийся по атомной массе от остальных элементов химического соединения. Надо сказать, что даже метод традиционного монокристального РСА часто «спотыкается» на этапе (4) и не может обеспечить разумного начального мотива. Тем не менее сегодня существует ряд подходов к анализу порошковых данных (см. Чернышев, 2001; Чернышев, 2003), которые реализованы до уровня компьютерных программ, с помощью которых во многих случаях удается решить кристаллографическую задачу.

Например, В. В. Чернышевым (Чернышев, 2003) разработан комплекс программ MRIA для обработки результатов порошковых измерений, проводимых с помощью времяпролетной нейтронной дифрактометрии, лабораторной рентгеновской дифрактометрии и дифрактометрии на синхротронном излучении. Данный комплекс программ в его современном виде позволяет проводить все этапы обработки дифрактограмм порошков вплоть до определения мотива и уточнения кристаллической структуры вещества. В этом комплексе для реализации этапа (3) в рентгеновской дифрактометрии применен усовершенствованный метод Паули (Pawley, 1980), который позволяет извлекать «квази-монокристальный» набор модулей структурных амплитуд и оценить достоверность полученных параметров элементарной ячейки и пространственной группы. Для определения мотива структуры применяются использованы весьма изощренные математические методы, эффективность которых подтверждается общирными исследованиями, в том числе проведенными в работе (Чернышев, 2003).

Опыт применения в экспериментах для PCA по порошкограммам различных источников излучения и схем дифрактометрии, начиная от обычных дифрактометров Брэгга-Брентано и камер Гинье и до синхротронных дифрактометров высокого разрешения, привел автора работы (Чернышев, 2003) к заключению, что успех расшифровки новой структуры по дифрактограмме порошка сильнее всего зависит от разрешающей способности эксперимента. В этом плане дифракционные данные высокого разрешения, полученные на СИ, предоставляют гораздо больше возможностей для успешной расшифровки новых структур и обеспечивают максимальную точность и надежность рентгеноструктурного анализа. В частности, сильно упрощается задача этапов (2) и (3). Эффективность применения СИ была продемонстрирована в работе (Чернышев, 2003) на примере решения кристаллических структур двух полиморфных модификаций лекарственного препарата мезилита доксазозина. Задача исследования заключалась в определении мест протонирования различных форм мезилита доксазозина, в особенности — безводной и гидратированной. Эту задачу до сих пор не удавалось решить монокристальными методами, поскольку не получались кристаллы достаточных размеров ни для одной из форм этого соединения. Дифрактограммы порошковых образцов безводной С₂₃Н₂₆N₅O⁺₅·CH₃SO⁻₃ [пространственная группа C2/c, a = 35,2591(19) Å; b = 7,7634(5); c = 20,9373(12); $\beta = 118,715(7)^{\circ}$] и (C₂₃H₂₆N₅O⁺₅·CH₃SO⁻₃·2H₂O) гидратированной [пространственная группа P2₁/c, a = 8,2956(6) Å; b = 32,1542(15); c = 10,6473(8); $\beta = 107,372(7)^{\circ}$] форм мезилита доксазозина были измерены с высоким угловым разрешением на экспериментальных станциях для порошковой дифрактометрии ВМ1В и ID31 накопительного кольца ESRF (Гренобль, Франция). Полученные данные позволили однозначно определить пространственные группы и параметры ячейки исследовавшихся соединений. К сожалению, методом Паттерсона не удалось найти положение наиболее тяжелого атома, чтобы получить начало отсчета для дальнейшей расшифровки структуры. Однако реализованный автором в программе MRIA метод систематического поиска молекул, как устойчивого скопления атомов с определенными геометрическими ограничениями, позволил решить структурную задачу.

Приведенный пример демонстрирует способность порошковой дифрактометрии решать довольно сложные структуры с большим числом атомов в элементарной ячейке, но применение СИ в этом примере лишь несколько усиливает разрешающую способность эксперимента и мало чем отличается от излучения рентгеновской трубки. В принципе, эту же задачу автор работы (Чернышев, 2003) точно так же мог бы решить, используя дифракционные данные высокого разрешения, которые можно получить с помощью съемки в современной камере Гинье с изогнутым координатным детектором или IP пластиной ¹). Главное преимущество синхротронного излучения по сравнению с излучением рентгеновских трубок в данном случае состоит совсем в другом, а именно, в возможности предоставлять для измерений любую нужную экспериментатору длину волны, чего не могут делать рентгеновские трубки. Надо сказать, что решение рассмотренной структурной задачи было бы значительно проще, если бы у автора были дополнительные дифракционные данные с аномальным рассеянием, например, на атомах серы. Тогда можно было бы использовать разностную карту аномального рассеяния, как это делалось в рассмотренных нами ранее методах МАД на монокристаллах, для определения позиций атомов серы методом Паттерсона и получения начала отсчета для уточнения всей структуры. Подобный подход к решению новых сложных структур по дифрактограммам порошков был недавно разработан и испытан в ислледовании (Helliwell J.R., Helliwell M. and Jones, 2005).

4.4.3.1. Определение неизвестных структур с помощью аномального рассеяния. Эффективность применения аномальной дифракции для решения неизвестных структур по дифрактограммам порошков продемонстрирована в работе (Helliwell J. R., Helliwell M. and Jones, 2005). Целью этого исследования была попытка адаптировать (для расшифровки новых еще неизвестных структур по дифрактограммам порошков) способы измерения разности фактора аномального рассеяния f', применяемые при исследовании структуры монокристаллов методом МАД. Для

¹) По результатам исследований, проведенных в работе (Чернышев, 2003), разрешающая способность дифракционных измерений в камере Гинье с одной линией излучения Ка₁ сравнима с разрешающей способностью, получаемой на синхротронных дифрактометрах высокого разрешения.

этого были проведены измерения дифрактограмм порошкового образца на ряде длин волн рентгеновского излучения из СИ, включая соответствующие аномальному рассеянию. Для испытания разрабатываемого метода использовался порошковый образец гексагидрата сульфата никеля [Ni(SO₄) \cdot 6(H₂O); пр. гр. $P4_12_12$ (No. 92) с параметрами a = 6,782 и c = 18,274 Å]. Выбранное соединение интересно для данного исследования не только сравнительной простотой, наличием металлического атома Ni, который можно использовать в качестве аномально рассеивающей метки, и уже известной структурой, с которой можно сравнить результаты полученные по порошкам, но и тем, что определение пространственной группы $P4_12_12$, в которой кристаллизуется это вещество, является непростой задачей в случае неизвестного вещества, поскольку легко попасть на энантиометричную группу $P4_32_12$. Поэтому, в случае правильного определения пространственной группы разработанным методом появляется дополнительное подтверждение его надежности.

В общих чертах, разработанный авторми (Helliwell J. R., Helliwell M. and Jones, 2005) метод разностных дисперсионных порошковых дифракционных данных, теория которого довольно подробно описана в статье, состоит в извлечении сигнала от аномально рассеивающих атомов, определение позиций этих атомов с помощью разностных карт Паттерсона (построенных по дифрактограммам аномального и нормального рассеяния), и использование этих позиций для определения начальных фаз при определении полной структуры ¹). Остальная структура с нормально рассеивающими атомами может быть расшифрована по разностным картам Фурье (программа *SHELXL97*, Scheldrik, (1997)), полученным по дифрактограмме нормального рассеяния подобно тому, как это делается в методах структурного анализа с тяжелым атомом.

Дифракционные измерения в работе (Helliwell J. R., Helliwell M. and Jones, 2005) проводились на синхротронном излучении накопительного кольца SRS методом Дебая-Шеррера с образцом упакованным в капилляр. Поскольку никель в исследуемом соединении находится в окисленном состоянии Ni²⁺, то положение его края поглощения, которое для свободного атома должно соответствовать длине волны 1,4878 Å, в соединении может быть смещено окислением и химическим сдвигом из-за связи с окружающими атомами. Поэтому полощение края поглощения измерялось экспериментально с помощью сканирования по длие волны и измерения флуоресцентции прямо от образца²), который затем использовался в дифракционных измерениях. За положение края поглощения никеля в Ni(SO₄) · 6(H₂O) принято положение минимума функции $f'(\lambda)$, оказавшееся равным 1,4889 Å, т.е. сдвинутым в длинноволновую область по сравнению со свободным атомом. Поскольку данное исследование было чисто методическим, то дифракционные измерения в нем проводились на большем числе длин волн (дифрактограммы были сняты на 5 разных длинах волн, включая длину волны края поглощения), чем реально требовалось для структурного анализа, чтобы определить, какие длины волн являются наиболее эффективными. Полученные наборы данных были приведены к одной шкале. При обработке данных и приведении их к общему масштабу учитывалось затухание интенсивности первичного пучка СИ со временем, свойственное накопительным кольцам.

¹) Поскольку авторы работы (Helliwell J. R., Helliwell M. & Jones, 2005) специализируются главным образом в кристаллографии макромолекулярных биологических объектов, то теорию метода, приведенную в статье, они разрабатывали в приближении применительном к кристаллам с большой элементарной ячейкой, содержащей большое число легких атомов и лишь один-два более тяжелых элемента.

²) Метод флуоресцентного измерения фактора аномального рассеяния f' рассматривается в § 4.3.2.2.

Было установлено, что наилучший контраст позиций аномально рассеивающих атомов на разностных картах Паттерсона достигается при использовании двух наборов данных, один из которых измерен на длине волны, соответствеющей минимуму $f'(\lambda)$, а второй на длине волны у основания отрицательного пика $f'(\lambda)$ с длинноволновой стороны. Полное соответствие структуры полученной данным методом с монокристальными данными достигалось после того, как по позициям резонансных меток метом уточнения разностных карт Фурье (уточнение по программе SHELXL97) определялись позиции легких атомов, а потом методом Ритвелда уточнялась вся структура и тепловые параметры. По мнению авторов исследования, возможно применение разработанного метода также и для веществ, в которых резонансно рассеивающая метка имеет и более низкий атомный номер, хотя при этом придется проводить измерения на необычно больших для рентгеноструктурного анализа длинах вол $(2~{
m \AA})$ и даже длинее). Такие измерения требуют серьезной борьбы с поглощением мягких рентгеновских лучей в воздухе, поэтому дифракционные измерения надо проводить либо в вакууме, либо в атмосфере гелия. Возможность и техника подобных дифракционных измерений для структурного анализа уже демонстрировались, причем при очень больших длинах волн (вплоть до 5 Å, включая край поглощения атома S), в работе Cernik et al., (2005). Конечно, измерения с низким пространственным разрешением на большой длине волны позволят определить лишь «каркас» из далеко отстоящих друг от друга (на расстояние не менее половины длины волны излучения) аномально рассеивающих атомов и соответствующие начальные фазы структурных факторов, но координаты более легких атомов по этим данным увидеть не удастся. Поэтому для уточнения полной структуры будет необходим еще и набор данных, измеренный с высоким (атомным) разрешением на длине волны порядка 1 Å (см. Helliwell, Jones, et al., 2005).

4.4.3.2. Ультраскоростные измерения — исследование переходных структур. Большинство химических реакций и структурных превращений происходят в твердых телах не в монокристаллическом, а в поликристаллическом состоянии, или сами эти превращения могут приводить к разрушению монокристалла. Поэтому область применения такого мощного инструмента, как монокристальный рентгеноструктурный анализ, несмотря на его способность при использовании синхротронного излучения исследовать структуры очень короткоживущих состояний вещества, охватывает лишь узкий круг реально существующих материалов. Дифрактометрия порошков в дополнение к монокристальному рентгеноструктурных превращений при химических реакциях, фазовых переходах и под внешними воздействиями. Более того, можно показать, что даже при исследовании возбужденных состояний в веществах, которые получаются в монокристаллическом состоянии, иногда гораздо выгоднее использовать метод порошков.

Например, если вернуться к стробоскопическим экспериментам по исследованию фотоинициированных состояний, которые были рассмотрены в § 4.3.1, то в этом рассмотрении было отмечено, что при дифракционном исследовании структуры фотостмулированных состояний крайне важно соблюсти равенство дифрагирующего объема объему возбуждаемому светом. Возбуждаемый объем зависит от проникновения света вглубь образца, которая определяется оптической плотностью *оD* исследуемой молекулярной системы, которая определяется произведением коэффициента молярной экстинкции ε , длины поглощения l и концентрации c поглощающих веществ в системе (Davaasambuu et al., 2004). Оптическая плотность может быть очень велика, например, в случае хромофоров или концентрированных растворов красителей она легко достигает величины oD = 4-5, при которой оптические фотоны проникают в вещество лишь на несколько микрон, создавая негомогенное возбуждение только

в тонком поверхностном слое образца. В то же время, для рентгеновских лучей с длиной волны порядка 1 Å глубина проникновения в эти вещества определяется коэффициентом линейного поглощения химического соединения (1.41) и составляет нескольких сотен микрон. Очевидно, что для корректного исследования структуры возбужденных состояний в таких материалах требуются кристаллы микронного размера. При работе с такими образцами даже на ярком синхротронном излучении возникает масса сложностей, относящихся к проблемам микродифракционных исследований. Поэтому в случае систем с высоким коэффициентом оптической плотности намного проще работать методом порошковой рентгеновской дифрактометрии с образцами обычного размера, состоящими из кристалликов размером зерна меньше микрона.

Принцип эксперимента с разрешением по времени на порошковых образцах точно такой же, как тот который рассматривался нами ранее для монокристаллов (см. §4.3.1 и рис. 4.8), но сам эксперимент гораздо проще, благодаря простоте измерения дифрактогармм порошка с помощью координатного детектора или IP пластины. Для измерений можно использовать, как порошки, упакованные в капилляр с диаметром канала порядка 100 мкм, так и плоские образцы толщиной порядка 100 мкм или меньше при съемке напросвет. Диаметр образца в капилляре или толщина плоского образца должна рассчитываться исходя из оптической плотности и коэффициента поглощения рентгеновских лучей (Davaasambuu et al., 2004) так, чтобы лазерное излучение равномерно возбуждало вещество по всей толщине образца, а дифрагирующий рентгеновские лучи оъем был тем же смым объемом, который возбуждается лазерным излучением. При работе с капилляром, как и при работе с монокристаллом, последнее условие выполнить проще, поскольку достаточно иметь правильный размер образца для равномерного возбуждения лазером и проводить измерения в режиме образца «купающегося» в пучке рентгеновских лучей. При работе с плоским образцом, кроме правильного выбора толщины образца, надо еще сфокусировать лазерный пучок и пучок рентгеновских лучей так, чтобы они попадали в одну и ту же область образца и имели одинаковое сечение (последнее условие обязательно и при работе с образцом в капилляре). Обоснование методики подготовки и проведения экспериментов по исследованию структуры фотовозбужденных состояний на порошковых образцах с анализом многих проблем, возникающих при таких исследованиях, приведено в работе (Davaasambuu et al., 2004).

Образцы для подобных исследований обычно готовятся одним из следующих способов (см. рис. 4.35).

- Очищенный, рекристаллизованный и размолотый материал запрессовывается в шайбу с отверстием в центре (рис. 4.35, *a*). Диаметр отверстия должен соответствовать размеру фокуса лазерного и рентгеновского пучков на месте образца в дифрактометре. Толщина образца зависит от оптической плотности исследуемого материала для длины волны возбуждающего излучения, но не должна превышать 10-50 мкм. Образец можно спрессовать в ячейке высокого давления до тех пор, пока он не станет оптически прозрачным.
- С органическими веществами приходится обращаться «нежнее». Их обычно наносят на подложку из майларовой или каптоновой пленки или тонкой слюды¹).

¹) Надо заметить, что каптоновая пленка желтоватого цвет поглощает свет с длиной волны более 400 нм, а майларовая пленка и слюда оптически прозрачны для света с длиной волны меньше примерно 300 нм. В то же время в рентгеновских лучах майлар дает на дифрактограмме диффузное рассеяние, а от слюды получаются ярко выраженные дифракционные пятна, положения которых хорошо известны, поэтому их вклад в дифракционную картину можно потом вычесть.

Для предотвращения рассыпания образца или предохранения его от атмосферы иногда используют тонкую прокладку (толщиной 5–10 мкм) с отверстием, в которое упаковывается порошок образца, и эта прокладка с двух сторон закрывается пленкой (рис. 4.35, б).



Рис. 4.35. Подготовка плоских порошковых образцов для рентгеноструктурных дифракционных измерений фотовозбужденных состояний с разрешением по времени методом «лазерное возбуждение — дифракционное измерение» в стробоскопическом режиме

К сожалению, очень трудно изготовить порошковый образец с такой же оптической прозрачностью, как у монокристалла. Даже при спрессовывании под сверхвысоким давлением, например, в ячейке с алмазными наковальнями, оптическая плотность образца оказывается выше, чем у монокристалла, поэтому образец приходится делать тоньше (Davaasambuu et al., 2004).

4.4.4. Энергодисперсионная дифрактометрия. Если воспользоваться соотношением Планка (1.1) между длиной волны и энергией фотонов и выразить длину волны через энергию, как λ [Å] = 12,398/ ε [кэВ], то формулу Брэгга-Вульфа (1.30) можно представить в виде

$$E_{hkl} = \frac{6,199}{d_{hkl}\sin\theta},\tag{4.69}$$

где энергия E_{hkl} измеряется в килоэлектронвольтах, а межплоскостное расстояние d_{hkl} в ангстремах.

Отсюда следует, что при облучении **порошкового** образца пучком рентгеновских лучей с непрерывным спектром можно измерить сразу большой набор межплоскостных расстояний d_{hkl} , если детектором с высоким энергетическим разрешением регистрировать спектральное распределение лучей рассеянных под определенным углом $2\theta_0$ к первичному пучку (см. рис. 4.36). Такой метод регистрации дифракционной картины называется методом рентгеновской дифрактометрии с дисперсией по энергии E, в отличие от обычно применяемого метода регистрации дифракционной картины с дисперсией по углам θ , о котором, например, шла речь при рассмотрении дифрактометрии порошков в предыдущем разделе.

Простота механической конструкции энергодисперсионной дифрактометрической установки, схема которой показана на рис. 4.36, возможность проводить съемку при фиксированном положении детектора и высокая скорость регистрации дифракционной картины, которая измеряется одновременно во всем интервале доступных энергий рентгеновского спектра, постоянно привлекает внимание исследователей.

При измерении методом энергодисперсионной дифрактометрии (ЭДД) дифракционный спектр будет иметь вид распределения пиков интенсивности брэгговского отражения в зависимости от энергии рентгеновских лучей (см. пример на рис. 4.37), а не от брэгговского угла, как в обычной порошковой рентгеновской дифрактометрии на монохроматическом излучении со сканированием по углу.



Рис. 4.36. Принцип энергодисперсионного дифракционного эксперимента на синхротронном излучении с использованием энергодисперсионного полупроводникового детектора с многоканальным анализатором амплитуды импульсов детектора. Угол 200 при измерениях фиксирован



Рис. 4.37. Энергодисперсионная дифрактограмма порошкового образца $BaTiO_3$ зарегистрированная с экспозицией 1 с полупроводниковым Ge детектором, установленным под углом $2\theta = 16,4^{\circ}$ к пучку синхротронного излучения источника DORIS. На дифрактограмме вместе с дифракционными пиками наблюдаются пики характеристического флуоресцентного излучения от атомов Ba. Буквами *е* отмечены пики вылета Ge детектора. (Дифрактограмма заимствована из Coppens, 1992)

Интересно отметить, что разные порядки отражения в такой дифрактограмме не перекрываются друг с другом и регистрируются как отдельные пики при разных энергиях (например, пики 110 и 220 или 111 и 222 на рис. 4.37), как это происходит, например, при регистрации дифракционной картины методом Лауэ, поэтому проблемы разделения гармоник для метода ЭДД не существует.

При измерении методом ЭДД с фиксированным положением детектора $1/\sin \theta_0$ в формуле (4.69) оказывается масштабным множителем, с помощью которого можно менять положение дифракционных линий, расстояние между ними и даже их число, которое можно зарегистрировать при данном интервале энергий полихроматического излучения на одной дифрактограмме (ср., например, рис. 4.38, *a* и *б*). Это свойство ЭДД очень удобно для исследования структуры веществ при внешних воздействиях или в процессе реакций. Обычно при таких исследованиях образец помещается

в специальную ячейку, и доступ к нему ограничен небольшим прозрачным для рентгеновских лучей окном, сделанным в этой ячейке ¹).

В зависимости от задачи, стоящей перед исследователем, с помощью выбора соответствующего угла регистрации с помощью ЭДД можно либо получать дифрактограмму с максимальным числом наблюдаемых рефлексов, либо раздвигать дифракционноые рефлексы для устранения их взаимного перекрытия, либо выбрать характерные линии для отслеживания изменений образца в процессе исследуемой реакции. При использовании нескольких энергодисперсионных детекторов отстоящих друг от друга на некоторый угол 20 (обычно около 3-4 градусов) можно одновременно исследовать широкую область межплоскостных расстояний d, как это делается, например, на станции ЭДД, работающей на пучке 16.4/SRS синхротронного излучения накопительного кольца SRS в Лаборатории Дарсбери (Англия)²).

Разработка методов ЭДД началась с момента появления в 1960-х годах полупроводниковых детекторов, обладающих высоким энергетическим разрешением (см., например, Giessen & Gordon, 1968; Drever & Fitzgerald, 1970; Ferrel, 1971). Сначала в качестве источника непрерывного излучения использовались рентгеновские трубка, а с появлением доступного СИ число работ в этом направлении росло из года в год

 1×10^{3} 50 H а (110)0 1×10^{2} Интенсивность 360+ б 180 0 5 17 11 23 Е, кэВ 0.73 2.481.13 0,54 λ, Å

Рис. 4.38. Энергодисперсионные дифрактограммы кварца, измеренные при двух разных установках детектора $2\theta_0$: 20° (*a*) и 45° (*б*). Диапазон энергий в первичном пучке 5–23 кэВ. Более длинноволновое излучение поглощается воздухом. Интенсивности приведены в произвольном масштабе. (пример из Соррепs, 1992)

(см. обзоры текущего состояния метода, например, в работах Giessen and Gordon, 1968; Асланов, 1983; Finger, 1989; Coppens, 1992; Buras and Gerward, 1995; Clarck, 2002). В настоящее время этот метод довольно часто применяется в качестве вспомогательного метода рентгеноструктурного анализа для исследования структуры веществ при воздействии температуры и сверхвысоких давлений, для построения диаграмм состояния V-P, а также для исследования химических реакций в реальном времени.

¹) Примеры специальных устройств и методов, применяемых для рентгенографических исследований под внешними воздействиями и в процессе реакций, включая исследования при высоких давлениях, высоких и низких температурах, а также в процессе химических реакций, приведены, например, в монографии Hazen & Finger (1982).

²) http://www.srs.ac.uk/srs/stations/station16.4.htm — STATION 16.4 «Energy Dispersive Powder Diffraction at High Temperature and Pressure». См. также пучок BL04B1(Spring-8) — High pressure and high temperature (http://www.spring8.or.jp/e/bl/BL04B1/BL04B1_exp3.html) www.spring8.or.jp/e/publication/blhb/bl04b1.pdf.

4.4.4.1. Разрешающая способность метода ЭДД. Каково должно быть энергетическое разрешение детектора и с какой точностью можно измерять межплоскостные расстояния *d* методом энергодисперсионной дифрактометрии?

Разрешающую способность рентгеновской дифрактометрии обычно определяют с помощью дифференцирования формулы Брэгга–Вульфа. Это позволяет оценивать зависимость разрешающей способности, как от угловых, так и энергетических параметров измерения. Например, дифференцирование формулы (4.69) при постоянном угле $2\theta_0$ регистрации дифракционной картины дает

$$\delta E_{hkl} = -\frac{6,199}{d_{hkl}^2 \sin \theta_0} \delta d_{hkl},\tag{4.70}$$

или после деления на (4.69)

$$\left(\frac{\delta E_{hkl}}{E_{hkl}}\right)^2 = \left(-\frac{\delta d_{hkl}}{d_{hkl}}\right)^2.$$
(4.71)

Следовательно, относительная точность измерения межплоскостных расстояний с помощью ЭДД равна относительному энергетическому разрешению системы детектирования. Влияние различных параметров эксперимента на эту характеристику подробно анализировалось в работе (Buras, Niimura & Olsen, 1978).



Рис. 4.39. Зависимость относительной разрешающей способности $\delta E/E$ от брэгговского угла θ_0 для двух значений межплоскостного расстояния d: (a) 1 Å; (б) 0,5 Å. Сплошными линиями изображены расчеты при $\Delta \theta_0 = 10^{-3}$, а пунктирной линией расчеты для $\Delta \theta_0 = 10^{-4}$ (взято из Buras and Gerward, 1995)

Разрешающая способность спектра, в том числе и дифрактограммы, обычно измеряется полушириной (шириной на половине высоты) пиков интенсивности, о чем кратко говорилось в гл. З. Если пренебречь влиянием свойств образца на ширину дифракционных максимумов, то ширина пиков, измеряемых методом ЭДД увеличивается из-за конечной энергетической разрешающей способности системы детектирования и угловой расходимости падающего и дифрагированного пучков рентгеновских лучей. В итоге наблюдаемый профиль дифракционной линии формируется как интегральная математическая свертка профиля угловой расходимости пучков рентгеновских лучей и профиля отклика детектора. Относительная полуширина дифракционного пика в энергетической шкале дается выражением (Buras and Gerward, 1995)

$$\frac{\delta E}{E} = \left[\left(\frac{e_n}{E}\right)^2 + \frac{5,546F\varepsilon}{E} + (\operatorname{ctg}\theta_0\,\Delta\theta_0)^2 \right]_{(4.72)}^{1/2},$$

где e_n является шумом электроники, F — фактор Фано, ε — энергия, необходимая для создания электрон-дырочной пары (см. гл. 3), $\Delta \theta_0$ — полная угловая расходимость пучка рентгеновских лучей, получающаяся из свертки профилей падающего и дифрагированного пучков. При работе на синхротронном излучении $\Delta \theta_0$ можно

заменить расходимостью дифрагированного пучка, потому что вертикальная расходимость падающего пучка синхротронного излучения мала. На рис. 4.39 показана зависимость $\delta E/E$ от брэгговского угла θ_0 . Представленные на этом рисунке кривые (*a*) и (*б*) рассчитаны по выражениям (4.69) и (4.72) для двух величин межплоскостных расстояний и двух значений $\Delta \theta_0$, которые типичны соответственно для непрерывного излучения рентгеновской трубки и синхротронного излучения. Из графиков видно, что величина $\delta E/E$ убывает с уменьшением угла наблюдения рассеяния (что соответствует повышению относительного разрешения с уменьшением $2\theta_0$) до некоторого минимума, а затем быстро растет. Этот минимум тем ниже, чем меньше *d*, и смещается в сторону малых углов θ_0 при уменьшении расходимости $\Delta \theta_0$.

Отсюда следует, что высокой разрешающей способности (например, $\delta E/E$ порядка 10⁻⁴) можно добиться при съемке на излучении с высокой энергией (т.е. когда брэгговское положение дифракционной линии смещено к малым углам). Поэтому установки ЭДД обычно работают на излучении с энергией выше 30 кэВ, где относительная полуширина пика меньше 1%. Тем не менее, это разрешение остается на несколько порядков хуже, чем разрешающая способность обычного дифрактометра со сканированием по брэгговскому угла. Реальную точность $\delta E/E$ определения положений дифракционных линий в энергодисперсионной дифрактометрии удается повысить на 1–2 порядка по сравнению с той, которая получается из формулы (4.72), если форму пика можно описать колоколообразной функцией, например, функцией Гаусса, центр тяжести которой вычисляется с высокой точностью.

4.4.4.2. Интенсивность отражений в энергодисперсионной дифрактометрии. В предположениях кинематической теории дифракции и непоглощающего замороженного кристалла полная мощность P_h для брэгговского отражения от порошкового образца в энергодисперсионной дифрактометрии на полихроматическом излучении может быть представлена выражением (Buras & Gerward, 1975; Kalman, 1979):

$$P_{hkl} = hcr_e^2 V N_c^2 I_0(E) j(hkl) d_{hkl}^2 |F(hkl)|^2 C_p(E,\theta_0) \cos \theta_0 \times \Delta \theta_0,$$
(4.73)

где V — объем элементарной ячейки кристалла, r_e — классический радиус электрона, $I_0(E)$ — интенсивность энергетической области падающего пучка при энергии дифракционного пика, N_c — число элементарных ячеек на единицу объема образца, j(hkl) — фактор повторяемости системы плоскостей (hkl) вектора в поликристаллическом образце, |F(hkl)| — структурная амплитуда, $C_p(E, \theta_0)$ — поляризационный множитель. Поляризационный множитель в случае энергодистперсионной дифрактометрии на полихроматическом излучении имеет вид

$$C_p(E,\theta_0) = \frac{1}{2} [1 + \cos^2 2\theta_0 - P(E)\sin^2 2\theta_0], \qquad (4.74)$$

где P(E) — степень поляризации падающего пучка. По определению эта величина имеет вид

$$P(E) = \frac{I_{0,p}(E) - I_{0,n}(E)}{I_0(E)},$$
(4.75)

где $I_{0,p}(E)$ и $I_{0,n}(E)$ обозначают компоненты интенсивности соответственно с параллельным и перпендикулярным направлением электрического вектора электромагнитной волны по отношению к дифракционной плоскости.

При работе на практически полностью поляризованном синхротронном излучении чаще всего приходится сталкиваться с двумя частными случаями поляризации. Первый из них относится к измерениям в горизонтальной плоскости (т. е. дифракционная плоскость совпадает с плоскостью накопительного кольца). В этом случае первичное излучение полностью горизонтально поляризовано и P = 1, как видно из выражения (4.75), и тогда поляризационный множитель описывается формулой

$$C_p(\theta_0) = \cos^2 2\theta_0. \tag{4.76}$$

Второй случай относится к измерениям в вертикальной плоскости, т.е. когда поляризация первичного пучка перпендикулярна плоскости дифракции и P = -1. Тогда поляризационный множитель C_p просто равен 1 при любом θ_0 , как следует из (4.74).

Как было показано раньше, брэгговски отраженные порошковым образцом лучи распределены по образующим кругового конуса, осью которого является первичный пучок. Выражение (4.73) описывает полную мощность излучения, рассеянного в дебаевское кольцо, но реально энергодисперсионный детектор имеет приемное окно ограниченного размера, которое обычно способно захватить лишь часть этого кольца, что надо соответствующим образом учитывать в выражении для экспериментально измеряемой мощности отражения. Это можно сделать разделив величину P_H из выражения (4.73) на длину $2\pi r \sin 2\theta$ дебаевского кольца, которая зависит от расстояния r между образцом и детектором, и умножить полученный результат на высоту приемного окна детектора.

В отличие от монохроматической дифрактометрии, использование в рентгеноструктурном анализе данных ЭДД, как и данных, получаемых методом Лауэ, возможно лишь при известной функции $I_0(E)$, т.е. при наличии сведений о спектральном распределении интенсивности в падающем пучке. Эту информацию можно получить с помощью одного из способов, рассмотренных в предыдущих разделах данной главы и в гл.3. Кроме того, при определении структурных амплитуд из данных ЭДД должна учитываться зависимость от энергии излучения для всех прочих поправочных коэффициентов, устанавливающих связь между реально измеренной интегральной интенсивностью и ее кинематическим пределом, который приведен в уравнении (4.73). Структурный анализа по данным, полученным методом ЭДД, может проводиться, как методом Ритвелда, так и методом полнопрофильного анализа. На сегодняшний день существует несколько компьютерных программ удовлетворительно проводящих структурный анализ по данным ЭДД (см. например, Larson & Von Dreele, 1985; Desgreniers & Lagarec, 1998; Dong et al., 2002). Недостаток ЭДД, связанный с ее низкой разрешающей способностью, оказывается одновременно упрощающим фактором при обработке данных, получаемых этим методом, поскольку форма дифракционных линий достаточно хорошо аппроксимируется функцией Гаусса, что позволяет применять для структурного анализа полнопрофильный анализ дифрактограммы. При корректной обработке данных ЭДД по ним для относительно простых веществ удается получать результаты структурного анализа по качеству близкие к результатам обычного рентгеноструктурного анализа (Ballirano & Caminiti, 2001; Dong et al., 2003).

Дополнительными особенностями ЭДД, которые не свойственны дифрактометрии с дисперсией по углам, являются обязательно присутствующие в спектре пики флуоресцентного излучения ¹). В статье Dong et al. (2003) описан алгоритм устранения

¹) Действительно, при дифрактометрии на монохроматическом излучении с дисперсией по брэгговским углам, если дискриминатор детектора правильно настроен и при выборе длины волны приняты предосторожности, чтобы первичное излучение не возбуждало края поглощения каких либо химических элементов исследуемого образца или деталей рентгенооптической системы, то флуоресцентное излучение почти отсутствует. Но даже если оно возникает, например при измерениях методами аномального рассеяния, то оно проявляется на рентгенограмме в виде фона по всей площади, т.е. без пиков. При измерениях с дисперсией

этих побочных эффектов и обработки энергодисперсионных дифрактограмм методом полнопрофильного анализа, реализованный в программе HPXRD. Особенность использующегося в этой программе алгоритма состоит в том, что он обрабатывает весь измеренный спектр, включая дифракционные и флуоресцентные пики. Это позволяет достигать высокой точности в измерении параметров элементарной ячейки. Примеры исследований порошков ZnO, проведенных на экспериментальной станции для дифракционных измерений при сверхвысоких давлениях, которая действует на Пекинском источнике синхротронного излучения BSRF, показывают, что данный метод обеспечивает точность определения периодов элементарной ячейки сравнимую с результатами монокристальной дифрактометрии.

4.4.4.3. ЭДД при сверхвысоких давления. В период своего рождения (1970–1980-е годы) метод ЭДД привлекал к себе внимание, как альтернатива методу брэгговской дифрактометрии порошков, позволяющая довольно быстро получать количественные дифрактогрммы, причем без привлечения сложных устройств типа рентгеновских гониометров. Однако с появлением высококачественных координатночувствительных детекторов и IP детекторов, надо признать, ЭДД проиграла соревнование в скорости и точности измерений. Но осталась одна область, где ЭДД пока вне конкуренции по сравнению с методами рентгеновской дифрактометрии с дисперсией по углам. Это измерения, в ктороых угловое сканирование дифракционного спектра сильно ограничено.

Наиболее эффективными применениями метода ЭДД являются исследования структуры веществ в экстремальных условиях, особенно при сверхвысоких давлениях и высоких и низких температурах, когда возможности дифрактометрии со сканированием по углу крайне ограничены конструкцией устройств, в которых создаются эти условия (криостаты, нагреватели, ячейки высокого давления и т.п.). Метод энергодисперсионной дифрактометрии нашел особенно широкое применение в исследованиях веществ под высоким давлением, которые часто направлены на исследование фазовых диаграмм или на получение уравнений состояния P - V вещества. Данный метод с его фиксированной установкой детектора позволяет упростить конструкцию ячеек высокого давления и ускорить сбор данных по сравнению с дифрактометрией со сканированием по углу рассеяния.

Для рентгеноструктурных исследований при высоком давлении разработан ряд устройств, называемых ячейками высокого давления, основные конструкции которых и методы работы с ними подробно описаны в книге (Hazen and Finger, 1982). Простейшее, но очень эффективное устройство такого рода показано на рис. 4.40.

Общим для всех конструкциий ячеек высокого давления, применяемых в рентгеновских исследованиях, является то, что маленький монокристаллический или порошковый образец помещается в отверстие металлической прокладки, которая обычно изготавливается из нержавеющей стали, никелевого сплава, рения или какого-либо подобного материала толщиной порядка 250 мкм. Отверстие в прокладке

по углам на полихроматическом излучении (метод Лауэ на монокристаллах) флуоресцентное излучение появляется почти всегда, но оно опять же не дает пиков или рефлексов, хотя создает фон на рентгенограмме. При измерениях методом ЭДД, во-первых, этот фон проявляется в форме пиков в энергетическом спектре, во-вторых, число таких пиков может быть велико, поскольку энергодисперсионная дифрактометрия для получения высокого пространственного разрешения структуры исследуемого вещества требует первичного излучения с более широким энергетическим диапазоном, вплоть до жесткого с энергией до 100 кэВ, которое способно возбудить флуоресцентное излучение практически всех элементов периодической таблицы и обязательно это делает со всем, что встречается у него на пути, включая исследуемый образец, детали рентгеновской оптики и всевозможные окна или фильтры.



Рис. 4.40. Схема ячейки высокого давления с алмазными наковальнями. (*a*) — конструкция устройства Меррилла-Бассета (Merrill & Bassett, 1974); (*б*) — схема съемки кристалла под давлением. Доступная область наблюдения дифракции $2\theta_{\max}$ ограничена поглощением в металлической прокладке. Размеры ячейки на рисунке близки к натуральным, размеры прокладки на вставке (*б*) очень сильно увеличены (ср. размеры на (*б*) и на (*а*))

является камерой высокого давления, а окружающий материал прокладки служат ее стенками. Давление на образец подается гидравлической средой, заполняющей камеру с образцом, при деформации прокладки двумя наковальнями, изготовленными из монокристаллов алмаза в форме хорошо ограненных усеченных многогранных пирамид, плоскости сечений которых, контактирующие с металлической прокладкой очень хорошо отполированы. В качестве гидравлической среды часто применяют смесь этилового и метилового спирта, которая остается жидкой при сверхвысоких давлениях. Для создания давления в камере корпуса алмазных наковален винтами или специальным рычажным устройством стягиваются друг к другу и деформируют прокладку, уменьшая объем камеры. Диаметр контактной поверхности алмазных наковален обычно не превышает 1 мм, а диаметр отверстия в прокладке обычно не превышает 350 мкм. В таких ячейках вполне реально создавать давления в сотни килобар. Поскольку размер прокладки в сотни раз больше диаметра отверстия, то ячейка выдерживает сверхвысокие давления без разрушения.

Рентгеновские лучи прямого и дифрагированного пучков входят в камеру и выходят из нее через прозрачный для них алмаз. В некоторых конструкциях, как, например, в конструкции ячейки Меррилла–Бассетта, показанной на рис. 4.40, оправку алмазных наковален изготавливают из прозрачного для рентгеновских лучей бериллия, что позволяет расширить доступный для измерений угол рассеяния, однако снижает усилие сжатия алмазов и давление в таких ячейках обычно ограничено величиной 100 кбар.

Для исследований под давлением при высоких температурах разработаны ячейки высокого давления специальной конструкции (см. Hazen and Finger, 1982). Уменьшение размера контактной поверхности алмазных наковален до 25 мкм и отверстия в прокладке ячейки высокого давления до 12 мкм позволила получать давления до 2,5 Мбар (Vohra et al. 1988)), что сравнимо с давлением в глубинных слоях земной мантии! Сегодня существуют устройства позволяющие создавать в малых объемах давления до многих мегабар и обеспечивающие возможность рентгеновского зондирования образца с помощью синхротронного излучения при таких давлениях. Описание подобных устройств можно найти, например, в обзоре Hemley et al. (2005).

Из рис. 4.40, б видно, что доступный диапазон наблюдения рассеянных образцом лучей сильно ограничен деталями устройства, поэтому монохроматическая дифрактометрия со сканированием угла здесь обычно ограничена брэгговскими углами порядка 30°. Малые размеры образцов (обычно диаметр образца не превышает 150 мкм) на излучении рентгеновских трубок позволяют исследовать монокристаллы, но делают измерения порошков очень длительными и почти невозможными методами дифрактометрии с дисперсией по углу. Для увеличения сигнала в дифракционных измерениях образцов очень малого объема при сверхвысоких давлениях в последние годы стали широко использовать полихроматическое рентгеновское излучение. Метод ЭДД с одновременной регистрацией всей дифракционной картины позволяет проводить измерения порошков даже на излучении лабораторных источников рентгеновских лучей. Но достоинства рентгеновской энергодисперсионной дифрактометрии проявляются гораздо ярче, когда измерения проводятся на синхротронном излучении, обладающем малой расходимостью ¹) лучей и яркостью на 3–6 порядков превышающей яркость излучения рентгеновских трубок.

¹) Выше было показано, что расходимость пучков рентгеновских лучей понижает разрешающую способность метода ЭДД. Поэтому разрешение метода выше при работе на пучках СИ, обладающих малой угловой расходимостью.

Список литературы

- 1. Аверкиев Б. Б., Антипин М. Ю. Прямые методы в рентгеновской кристаллографии. (Летопись важнейших открытий) В газете *Химия*, 2003, № 4. Издательский дом «Первое сентября». Электронная версия доступна в Интернете: http://him.1september.ru/.
- 2. Аксенов В. Л., Тютюнников С. И., Кузьмин А. Ю., Пуранс Ю. EXAFS-спектроскопия на пучках синхротронного излучения. (2001). *ЭЧАЯ*. Т. 32. С. 1298–1358.
- Алексеев Г. Д., Круглов В. В., Хазинс Д. М. Самогасящийся стримерный (СГС) разряд в проволочной камере. (1982). — ЭЧАЯ. Т. 13. С. 703.
- 4. Алферов Д. Ф., Башмаков Ю. А., Черенков П. А. Излучение релятивистских электронов в магнитном ондуляторе. (1989). УФН. Т. 157. С. 389-436.
- Аристов В.В., Ерко А.И., Слемзин В.А., Снигирев А.А. Рентгеновская оптика. (1994). Физическая энциклопедия. Т.4. С. 345–351. / Гл. ред. А.М.Прохоров. Ред. Кол. Д. М. Алексеев, А. М. Балдин, А. М. Бонч-Бруевич, А.С. Боровик-Романов и др. — М.: Большая Российская энциклопедия.
- Арутюнян Ф. Р., Туманян В. А. Комптон-эффект на релятивистских электронах и возможности получения пучков жестких γ-квантов. (1963). ЖЭТФ. Т. 44. С. 2100–2102.
- Арутюнян Ф. Р., Туманян В. А. Квазимонохроматические поляризованные γ-кванты высокой энергии. (1964). УФН. Т. 83. С. 3–34.
- Арутюнян Э.Г., Хейкер Д. М., Ковальчук М. В., Шилин Ю. Н., Шишков В. А. Станция белковой кристаллографии на источнике синхротронного излучения «Сибирь-2». (1999). Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. № 12. С. 88-94.
- 9. Асланов Л. А. Структуры веществ. М.: Изд-во МГУ, 1989. 161 с.
- Асланов Л. А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. М.: Изд. МГУ. 1983. 288 с.
- Асланов Л. А., Треушников Е. Н. Основы теории дифракции рентгеновских лучей. (Рассмотрение в объеме, необходимом для изучения электронного строения монокристаллов). М.: Изд-во МГУ, 1985, — 216 с.
- 12. Асланов Л. А., Фетисов Г. В., Лактионов А. В., Марков В. Т., Чернышев В. В., Жуков С. Г., Нестеренко А. П., Чуличков А. И., Чуличкова Н. М. *Прецизионный рентгенди-фракционный эксперимент*. М.: Изд-во МГУ, 1989. 220 с.
- 13. Ахиезер А.И., Шульга Н.Ф. Излучение релятивистских частиц в монокристаллах. (1982). УФН. Т. 137. С. 561-604.
- Доступно в Интернете http://data.ufn.ru//ufn82/ufn82_8/Russian/r828a.pdf.
- 14. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т. 1. М.: Мир, 1979. 400 с.
- 15. Базылев В. А., Жеваго Н. К. Генерация интенсивного электромагнитного излучения релятивистскими частицами. (1982). УФН. Т. 137. С. 605–662. Доступно в Интернете: http://www.ufn.ru/archive/russian/abstracts/abst8198.html.
- 16. Базылев В. А., Жеваго Н. К. Излучение быстрых частиц в веществе и во внешних полях. М.: Наука, 1987. — 268 с.
- Базылев В. А., Жеваго Н. К. Каналирование быстрых частиц и связанные с ним явления. (1990). УФН. Т. 160. С. 47–90.
 - Доступно в Интернете: http://www.ufn.ru/archive/russian/abstracts/abst2504.html.
- Бару С. Е., Поросев В. В., Хабахпашев А. Г., Шехтман Л. И. Характеристики цифровых детекторов рентгеновского излучения. (2001). Препринт ИЯФ 2001-7. Новосибирск. — 20 с.
- 19. Барышевский В.Г. Каналирование, излучение и реакции в кристаллах при высоких энергиях.— Минск: Изд-во БГУ, 1982. 255 с.
- 20. Беляков В.А., Дмитриенко В.Е. Поляризационные явления в рентгеновской оптике. (1989). УФН. Т. 158. С. 679–721.

- Бирюков В. М., Котов В. И., Чесноков Ю. А. Управление пучками заряженных частиц высоких энергий при помощи изогнутых монокристаллов. (1994). УФН. Т. 164. С. 1017–1040.
- Богомягков А. В., Кремянская Е. В., Пахотин Ю. А. РОКК-1М. комптоновский источник поляризованных меченных γ-квантов высоких энергий. В сб. *Труды 2-й Байкальской школы по фундаментальной физике*. (Под ред. Ю. Н. Денисюка) Иркутск: изд-во Иркутского гос. университета. 1999 г. Доступно в Интернете: http://bsfp.iszf.irk.ru/bsfp1999/bsff1/ или

http://bsfp.media-security.ru/bsff3/bb06an3.htm .

- Боровский И.Б., Ведринский Р.В., Крайзман В.Л., Саченко В.П. EXAFS-спектроскопия — новый метод структурных исследований. (1986). УФН. Т. 149, вып. 2. С. 275–324.
- 24. Бургер М. Д. *Рентгеновская кристаллография*: Пер. с англ. / Бургер М. Д. Ред. М. М. Уманский М.: ИЛ, 1948. 484 с.
- 25. Васильев Д.М. Дифракционные методы исследования структур. М.: Металлургия, 1977. 248 с.
- 26. Васильев Д. М. Физическая кристаллография. М.: Металлургия, 1981. 256 с.
- 27. Ведринский Р. В., Гегузин И. И. Рентгеновские спектры и поглощение твердых тел. М.: Энергоатомиздат, (1991). 184 с.
- 28. Ведринский Р. В. EXAFS-спектроскопия новый метод структурного анализа // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 5. С. 79-84.
- 29. Геворгян Л. А., Испирян К. А., Испирян Р. К. Каналирование в одностеночных нанотубах: возможные применения. (1997). *Письма в ЖЭТФ*. Т. 66, вып. 5. С. 304–307.
- 30. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. Пер. с англ. М.: ИЛ, 1950, — 572 с.
- Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П. Теория симметрии кристаллов. Научн. ред. В. С. Урусов. Учебник для высшей школы — М.: ГЕОС, 2000 — 410 с.
- 32. Иваненко Д. Д., Померанчук И. Я. О максимальной энергии, достижимой в бетатроне. (1944). Докл. АН СССР. Т. 44.
- Иваненко Д. Д., Соколов А. А. К теории светящегося электрона. (1948). Докл. АН СССР. Т. 59.
- 34. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд. МГУ. 1978. 278 с.
- 35. Источники синхротронного излучения в Интернете: http://scon155.phys.msu.ru/~IXS/synchrotron.sites.html или http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Links/Synchrotrons/ или http://www.lightsources.org/cms/.
- 36. Казаков А. А., Кезерашвили Г. Я., Лазарева Л. Е., Недорезов В. Г., Скринский А. Н., Тумайкин Г. М., Шатунов Ю. М. Деление ядер ²³⁸ U и ²³⁷Np γ-квантами промежуточных энергий. (1984). Письма в ЖЭТФ. Т. 40.С. 445-447.
- 37. Калашников Н. П. Когерентные взаимодействия заряженных частиц в монокристаллах. М.: Атомиздат, 1981. 223 с.
- 38. Ковальчук М.В., Лидер В.В., Шилин Ю.Н., Желудева С.И., Шишков В.А. Двухкристальный монохроматор для синхротронного излучения. (1999). Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. № 12. С. 95-100.
- Козленков А. И. Теория тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения. (1961).
 Изв. АН СССР. сер. физ. Т. 25(8). С. 957–976.
- 40. Колпаков А.В. Лауэграмма. Физическая энциклопедия. Т. 2, С. 578. М.: Советская энциклопедия, 1990.
- Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1970 — 720 с.
- Костарев А. М. Теория тонкой структуры полос поглощения рентгено-спектра твердого тела. (1941). ЖЭТФ. Т. 11(1). С. 60–73.

- 43. Кочубей Д. И. *EXAFS-спектроскопия катализаторов*. Новосибирск: ВО Наука. Сибирская издательская фирма, 1992. 145 с.
- 44. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И., Ведринский Р.В., Крайзман В.Л., Кулипанов Г.Н., Мазалов Л.Н., Скринский А.Н., Федоров В.И., Хельмер Б.Ю., Шуваев А.Т. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел (EXAFS-спектроскопия). Новосибирск. Наука, Сибирское отделение, 1988, 303 с. Первая отечественная монография по EXAFS-спектроскопии.
- 45. Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова Думка, 1983. 407 с.
- 46. Кумахов М. А. Излучение каналированных частиц в кристаллах. М.: Энергоатомиздат, 1986. — 160 с.
- Лебедев А.И., Случинская И.А. Применение XAFS-спектроскопии в материаловедении. Сб. Методы исследования структуры и субструктуры материалов. (Под ред. В. М. Иевлева). Воронеж, 2001. С. 180–246.
- 48. Линдхард Й. Влияние кристаллической решетки на движение быстрых заряженных частиц. (1969). УФН. Т. 99. С. 249–296.

Доступно в Интернете: http://www.ufn.ru/ufn69/ufn69_10/Russian/r6910c.pdf.

- 49. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир, 1972. 384 с.
- 50. Мильбурн Г. Рентгеновская кристаллография. М.: Мир, 1975. 256 с.
- 51. Митрофанов И.Г. *Взаимодействие излучения с веществом*. Статья в энциклопедии *Физика Космоса /* Гл. ред. Р.А.Сюняев. (Изд. 2-е, переработ. и доп.). М: Советская Энциклопедия, 1986. 783 с.

Доступно в Интернете: http://www.astronet.ru/db/FK86/auth_list.html#10783.

- 52. Михайлин В.В. Синхротронное излучение в исследовании свойств вещества. (1996). Соросовский образовательный журнал. № 9. С. 100-106
- 53. Мишетт А. Оптика мягкого рентгеновского излучения. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 352 с.
- 54. Недорезов В. Г., Туринге А. А., Шатунов Ю. М. Фотоядерные эксперименты на пучках гамма-квантов, получаемых методом обратного комптоновского рассеяния. (2004). УФН. Т. 174(4). С. 353–370.
- 55. Пентин Ю. А., Вилков Л. В. *Физические методы исследования в химии.* М.: Мир, ООО Изд-во АСТ, 2003. 683 с.
- 56. Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 392 с.
- 57. Потылицын А. П Излучение релятивистских электронов: учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2005. 115 с. (73367161).

Доступно в Интернете: http://chair12.phtd.tpu.edu.ru/edu/relelctron/.

- 58. Прямые методы в рентгеновской кристаллографии: Теория и практическое применение. Под ред. М. Лэдда, Р. Палмера. М.: Мир, 1983.
- 59. Пытьев Ю. П., Шишмарев И. А. Курс теории вероятностей и математической статистики для физиков. М.: Изд-во. МГУ, 1983. 256 с.
- 60. Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
- 61. Салдин Е. Л., Шнейдмиллер Е. А., Юрков М. В. Методы подобия в теории ЛСЭ-усилителя. (1992). ЭЧАЯ. Т. 23. С. 239–294.
- 62. Ситар Б., Новые направления в развитии дрейфовых камер. ЭЧАЯ. 1987. Т. 18. С. 1080.
- 63. Соколенко А. П. Метод количественного определения параметров локальной атомной структуры кристаллических минералов по околопороговой области рентгеновских спектров поглощения. Автореферат дисс. К.ф.-м.н. РГУ, Ростов-на-Дону, 2001. 26 с.
- 64. Солдатов, А. В. От спектроскопии EXAFS к спектроскопии XANES: Новые возможности исследования материи (1998). Соросовский образовательный журнал. № 12. С. 101–104.
- 65. Сюняев Р. А. Комптоновское рассеяние. Статья из: Физика Космоса (Маленькая энциклопедия) / Гл. ред. Р. А. Сюняев. (Изд. 2-е, переработ. и доп.). М: Советская энциклопедия, 1986. Доступно в Интернете http://www.astronet.ru/db/msg/1188351.

- 66. Тернов И. М., Михайлин В. В. (1986). Синхротронное излучение. Теория и эксперимент. М.: Энергоатомиздат. 296 с.
- 67. Тернов И. М., Михайлин В. В., Халилов В. Р. (1987). Синхротронное излучение и его применения. М.: Изд-во МГУ. 276 с.
- 68. Томпсон М. Каналирование частиц в кристаллах. (1969). УФН. Т. 99. С. 297–317. Доступно в Интернете: http://www.ufn.ru/ufn69/ufn69_10/Russian/r6910d.pdf.
- 69. Фейнман Р., Лейтон Р., Симпс М., *Пространство, время, движение.* (Фейнмановские *лекции по физике.* Издание третье). Вып. 1–2. М.: Мир, 1976. 440 с.
- Фейнман Р., Лейтон Р., Симпс М. Излучение, волны, кванты. (Фейнмановские лекции по физике. — Издание третье). Т. 3–4. М.: Мир, 1977. С. 5–84. — Оптика, интерференция и дифракция.
- 71. Фейнман Р., Лейтон Р., Симпс М., Поляризация. Излучение, волны, кванты. (Фейнмановские лекции по физике. — Издание третье). Т. 3-4. М.: Мир, 1977. С. 118-135.
- 72. Фейнман Р., Лейтон Р., Симпс М. Излучение, волны, кванты. (Фейнмановские лекции по физике. — Издание третье). Т. 3-4. М.: Мир, 1977. С. 136-147. — Релятивистские явления в излучении.
- Фейнман Р., Лейтон Р., Симпс М. Квантовая механика. (Фейнмановские лекции по физике. — Издание третье). Т. 8, 9. М.: Мир, 1978. С. 348-367.
- 74. Физика Космоса (Маленькая энциклопедия) /Гл. ред. Р. А. Сюняев. (Изд. 2-е, переработ. и доп.). М.: Советская Энциклопедия, 1986. 783 с. Электронное издание с 2004 года доступно в Интернете: http://www.astronet.ru/db/FK86/auth_list.html#10783.
- 75. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А. М. Прохоров. Ред. Кол. Д. М. Алексеев, А. М. Балдин, А. М. Бонч-Бруевич, А. С. Боровик-Романов и др. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1994. Т. 4. 704 с. (статьи, посвященные рентгеновским лучам. С. 342–379)
- 76. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкин, А. М. Братковский и др. / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова — М.: Энергомашиздат, 1991. — 1232 с.
- 77. Хейкер Д. М. *Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов*. Л.: Машиностроение, 1973. 256 с.
- 78. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. *Рентгеновская дифрактометрия*. М.: Физматгиз, 1963. 380 с.
- 79. Чернышев В. В. Определение молекулярных кристаллических структур методами порошковой дифракции. *Автореферат дис. д.ф.-м.н.* М.: Изд-во Химфак МГУ, 2003. 46 с.
- 80. Чернышев В. В. Определение кристаллических структур методами порошковой дифрактометрии. (2001). Изв. АН. сер. химическая. № 12. С. 2171–2190.
- Ade H. and Urkuhart S. G. NEXAFS spectroscopy and microscopy of natural and synthetic polymers. In: *Advanced Series in Physical Chem. – V. 12A*. World Scientific Pub. Co. Ltd., 2002. P. 285–355.
- 82. Advanced Design Consulting USA, Inc. (2004). Product Catalog 2004-2005. 144 p.
- Afonin A. G., Baranov V. T., Bellucci S., Biryukov V. M., Britvich G. I., Chepegin V. N., Chesnokov Yu. A., Balasubramanian C., Giannini G., Guidi V., Ivanov Yu. M., Kotov V. I., Kushnirenko A., Maisheev V. A., Malagu C., Martinelli G., Petrunin A. A., Pikalov V. A., Raco A., Skorobogatov V. V., Stefancich M., Terekhov V. I., Tombolini F. and Vincenzi D. Crystal undulator experiment at IHEP. (2005). *Nucl. Instr. Meth.* B. V. 234. P. 122–127.
- 84. Afonin A.G., Baranov V.T., Biryukov V.M., Chepegin V.N., Chesnokov Yu.A., Fedotov Yu.S., Kardash A.A., Kotov V.I., Maisheev V.A., Terekhov V.I. and Troyanov E.F. The schemes of proton extraction from IHEP accelerator using bent crystals. (2005). *Nucl. Instr. Meth.* B. V. 234. P. 14–22.
- Alexander, L. E. & Smith G. H. Single-crystal intensity measurements with the three-circle counter diffractometer. (1962). *Acta Crystallogr.* V. 15. P. 983–1004.
- 86. Amemiya Y. Imaging plates for use with synchrotron radiation. (1995). J. Synchrotron Radiation. V. 2. P. 13-21.

- 87. Anderson S. G., Barty C. P. J., Betts S. M., Brown W. J., Crane J. K., Cross R. R., Fittinghoff D. N., Gibson D. J., Hartemann F. V., Kuba J., Lesage G. P., Rosenzweig J. B., Slaughter D. R., Springer P. T. and Tremaine A. M. Short-pulse, high-brightness X-ray production with the PLEIADES Thomson-scattering source. (2004). Appl. Phys. B: Lasers and Optics. (Publisher: Springer-Verlag GmbH). V. 78, No. 7–8. P. 891–894. Доступно в Интернете: http://pbpl.physics.ucla.edu/Literature/_library/Anderson_2004_527.pdf.
- Ankudinov A. L. and Rehr J. J. Development of XAFS theory J. Synchrotron Rad. 2003. V. 10. P. 366-368.
- Ankudinov A. L., Ravel B., Rehr J. J. and Conradson S. D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of XANES. (1998). *Physical Review B*. V. 58(12). P. 7565–76.
- 90. Ansari A., Jones C., Henry E. R., Hofrichter J. and Eaton W. A. Conformational relaxation and ligand binding in myoglobin. (1994). *Biochemistry*. V. 33. P. 5128-5145.
- Aoyagi H., Kudo T., Tanida H., and Kitamura H. New configuration of photoconductive-type diamond detector head for X-ray beam position monitors. (2004). *AIP Conf. Proc.* V. 705(1), May 12, 2004. P. 933–936.
- 92. Aoyagi H., Sakae H., Kudo T., Oikawa Y., Sakurai Y., Shiwaku H. and Kitamura H. Present status of X-ray beam position monitors for ID beamlines. *SPring-8 Annual Report* (1996). P. 202–203.

Доступно в Интернете: http://www.spring8.or.jp/e/publication-3-e.html .

- 93. APS Science 2003. Argonne National Laboratory, Argonne, IL; ANL-04/07, May 2004. Доступно в Интернете: http://www.aps.anl.gov//News/Annual_Report/index.htm .
- 94. Arndt U. W. Generation of X-rays. In (1995), International Tables for Crystallography. V. C. Ed. by A. J. C. Wilson. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London. P. 167–176.
- 95. Arndt U. W. Film measurement and area detectors for single-crystal diffraction patterns. (1984). Meth. and Appl. Crystallogr. Comput. Int. Summer Sch. Crystallogr. Comput. Kyoto, 18–27 Aug., 1983. Oxford, 1984. P. 3–18.
- 96. Arndt U. W. & Wonacott A. J. (1977). *The rotation method in crystallography*. North-Holland Publishing Company. Amsterdam-New York-Oxford. 275 p.
- 97. Aslanov L. A., Fetisov G. V. and Howard J. A. K. *Crystallographic Instrumentation*. IUCr, Oxford University Press, 1998. 309 p.
- 98. Attfield P. Determination of valence and cation distributions by resonant powder X-ray diffraction. (1990). *Nature* (London). V. 343. P. 46–49.
- 99. Aulchenko V. M., Baru S. E., Dubrovin M. S., Savinov G. A., Shekhtman L. I., Titov V. M., Velikzhanin Yu. S., Ancharov A. I., Gaponov Yu. A., Evdokov O. V., Tolochko B. P. One- and two-coordinate detectors in BINP (1998). *Journal of synchrotron radiation*. – V. 5, pt 3. Proc. of the 6th Intern. conf. on synchrotron radiation instrumentation: SRI'97. – P. 263–267.
- 100. Aulchenko V. M., Baru S. E., Dubrovin M. S., Titov V. M., Velikzhanin J. S., Usov J. V. The OD-3 fast one-coordinate X-ray detector (1995). Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. A. V. 367. P. 79–82.
- Aulchenko V. M., Bukin M. A., Velikzhanin Yu. S., Gaponenko Ya. V., Dubrovin M. S., Titov V. M., Ancharov A. I., Gaponov Yu. A., Evdokov O. V, Tolochko B. P., Sharafutdinov M. R. Fast, parallax-free, one-coordinate X-ray detector OD3. (1998). Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. V. A405. P. 269–273.

Доступно в Интернете: http://wd4.narod.ru/od3/nimpaper/nimpaper.htm

- 102. Aulchenko A., Evdokov O., Papushev P., Ponomarev S., Shekhtman L., Ten K., Tolochko B., Zhogin I., Zhulanov V. One-dimensional detector with 100-ns resolution for study of explosions using synchrotron radiation. Novosibirsk, 2002. 22 p. (Preprint/ SB RAS, Budker Inst. of Nucl. Physics; Budker INP 2002-55). Bibliogr.: 6 ref.
- 103. Babichev E.A., Baru S.E., Groshev V.R., Khabakhpashev A.G., Kolachev G.M., Porosev V.V., Savinov G.A., Ancharov A.I., Pirogov B.J., Sharafutdinov M.R., Tolochko B.P. The position sensitive 1D-160 detector for high resolution powder diffraction (2001). *Nuclear Instruments*

and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. V. 470, 1–2 (сентябрь 01). Р. 173–177.

- 104. Ballirano, P. & Caminiti, R. Rietveld refinements on laboratory energy dispersive X-ray diffraction (EDXD) data. (2001). J. Appl. Cryst. V. 34. P. 757–762.
- 105. Ballon, J., Comparat, V. and Pouxe, J. The blade chamber: a solution for curved gaseous detectors. (1983) *Nuclear Instrum. and Meth.* 217. P. 213–216.
- 106. Bare S.R. XANES Measurements and Interpretation. EXAFS Data Collection and Analysis Course, NSLS, July 14–17, 2003 (40 p.) Incervation p. Murconverse, http://cors9.uchicago.edu/xafs/NSLS_2003/Bare.pdf

Доступно в Интернете: http://cars9.uchicago.edu/xafs/NSLS_2003/Bare.pdf .

- 107. Barty C. P. J., Ben-Nun M., Guo T., Ráksi F., Rose-Petruck C., Squier J., Wilson K. R., Yakovlev V. V., Weber P. M., Jiang Z., Ikhlef A. and Kieffer J.-C. Ultrafast X-ray diffraction and absorption. (p. 44–70). In: *Time resolved diffraction*. Eds. by J. R. Helliwell and P. M. Rentzepis. Oxford series on Synchrotron Radiation. Oxford: Clarendon Press, 1997. 442 p.
- 108. Bellucci S., Bini S., Giannini G., Biryukov V.M., Britvich G.I., Chesnokov Yu.A., Kotov V.I., Maisheev V.A., Pikalov V.A., Guidi V., Malagù C., Martinelli G., Stefancich M., Vincenzi D., Ivanov Yu. M., Petrunin A.A., Skorobogatov V.V., and Tombolini F. Crystal undulator as a novel compact source of radiation. (2003, a). *Proceedings of PAC2003*. P. 917–919.
- 109. Bellucci S., Bini S., Biryukov V. M., Chesnokov Yu. A., Dabagov S., Giannini G., Guidi V., Ivanov Yu. M., Kotov V. I., Maisheev V. A., Malagu C., Martinelli G., Petrunin A. A., Skorobogatov V. V., Stefancich M., Vincenzi D. Experimental study for the feasibility of a crystalline undulator. (2003, b). *Phys. Rev. Lett.* V. 90. P. 034801. Доступно в Интернете http://lanl.arxiv.org/pdf/physics/0208028
- Bellucci S. and Maisheev V. A. Coherent bremsstrahlung and e[±]-pair production in periodic nanostructures. (2005). *Nucl. Instr. Meth.* B. V. 234. P. 87–98.
- 111. Bearden J. A. X-Ray Wavelengths. (1967). Rev. Mod. Phys. V. 39. P. 78-124.
- Berger M. J. and Seltzer S. M. Tables of energy losses and ranges of electrons and positrons. National Aeronautics and Space Administration Report NASA-SP-3012 (Washington DC 1964).
- 113. Berman B. L. and Fultz S. C. Measurements of the giant dipole resonance with monoenergetic photons. (1975). *Rev. Mod. Phys.* V. 47. P. 713–761.
- 114. Bilderback D. H. The potential of cryogenic silicon and germanium X-ray monochromators for use with large synchrotron heat loads. (1986). Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. V. 246. P. 434–436.
- 115. Bilderback D. H. Reflectance of *X*-ray mirrors from 3.8 to 50 keV (3.3 to 0.25 Å). In (1981). *Proceedings of SPIE*. V. 315. P. 90–102.
- 116. Binsted N. The Manual (to software package) EXCURV98. (2000). (edited by F.Mosselmans). CCLRC – Daresbury Laboratory (UK). WEB address: http://srs.dl.ac.uk/xrs/Computing/Programs/excurv97/e61.htm#116.
- 117. Binsted N. and Norman D. Multiple-scattering effects in polarization-dependent surface
- XAFS. (1994) *Phys. Rev.* B V. 49. P. 15531–15543. 118. Biryukov V. M. and Bellucci S. Nanostructures versus crystals in particle channeling. (2005).
- *Nucl. Instr. Meth.* B. V. 234. P. 99–105.
- Biryukov V. M., Chesnokov Yu. A., Kotov V. I. Crystal channeling and its application at high energy accelerators. Berlin: Springer, 1997. – 219 p.
- 120. Blow D. M. and Crick F. H. C. The treatment of errors in the isomorphous replacement method. (1959). *Acta Cryst.* V. 12. P. 794–802.
- 121. Blum E.B. A storage ring based inverse Compton scattering angiography source? Отчет DOE OSTI. *Technical Report* No: BNL 49587. Brookhaven National Lab., Upton, N.Y. (United States). PBD: Sep 1993 7 р.
- 122. Bohlin H. Anordnung fъr runtgenkristallografische Untersuchungen von Kristallpulver. (1920). Ann. Phys. V. 61. P. 421–439.

- 123. Bonifacio R., Pellegrini C., and Naducci L. Collective instabilities and high gain regime in a free electron laser. (1984). *Opt. Commun.* V. 50. P. 373–378
- 124. Bonse U. and Hartman-Lotsch I. Kramers-Kronig correlation of measured f'(E) and f''(E) values. (1984). Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Research. V. 222. P. 185–188.
- 125. Borkowsky J. C. & Kopp M. New type of position-sensitive detectors of ionizing radiation using rise-time measurements. (1968). *Rev. Sci. Instrum.* V. 39. P. 1515–1522.
- 126. Bourgeois D., Ursby T., Wulff M., Pradervand C., Legrand A., Schildkamp W., Laboure S., Srajer V., Teng T. Y., Roth M. and Moffat K. Feasibility and realization of single-pulse Laue diffraction on macromolecular crystals at ESRF. (1996). *J. Synchrotron Rad.* V. 3. 65–74.
- 127. Bourgeois D., Wagner U. and Wulff M. Towards automated Laue data processing: application to the choice of optimal X-ray spectrum. (2000). Acta Cryst. D. V. 56. P. 973–985.
- 128. Boyce J. R., Benson S. V., Bohn C. L., Douglas D. R., Dylla H. F., Gubeli J. F., Happek U., Jordan K., Krafft G. A., Neil G. R., Piot P., Shinn M. D., Williams G. P. The Jefferson Lab Sub-picosecond X-ray Program. *Conference on Applications of Accelerators in Research and Industry (CAARI 2002)*, November 12–16, 2002, Denton, TX. (4 с.) Доступна в Интернете: http://www.jlab.org/div_dept/admin/publications/papers/02/ACP02-05.pdf.
- 129. Boyce J. R., Douglas D. R., Toyokawa H., Brown W. J., Hartemann F., Subpicosecond, high flux, Thomson X-ray sources at Jefferson Lab's high power FEL. (2003). *Proc. 2003 Particle Accelerator Conf.* Р. 938–940. Доступно в Интернете: http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/p03/HTML/AUTHORS.HTM.
- Bradbrook G., Deacon A., Habash J., Helliwell J. R., Helliwell M., Nieh Y. P., Raftery J., Snell E. H., Trapani S., Thompson A. W., Campbell J. W., Allinson N. M., Moon K., Ursby T. & Wulff M. (1997). In *Time-Resolved Diffraction*. Ed. by J. R. Helliwell & P. M. Rentzepis. P. 166–186. Oxford University Press.
- 131. Brady D.J. QBPM testing at the APS. (2003). Oxford Danfysik product test report. Date: 17/10/2003. 21 p. WEB: http://www.gmw.com/sync_rad/Oxford_Danfysik/QBPM/pdf/QBPM_APS_report.pdf .
- 132. Bragg W.H. & Bragg W.L. The reflection of X-rays by crystals. (1913), Proc. Roy. Soc. (London). V. A88. P. 428-438.
- 133. Bragg W. H. Application of the ionization chamber to the determination of the structure of minute crystals. (1921). *Proc. Roy. Soc.* (London). V. 33. P. 222–223.
- Brentano J. Focusing method of crystal powder analysis by X-rays. (1925). Proc. Phys. Soc. V. 37. P. 184–193.
- 135. Bressler C. and Chergui M. Ultrafast X-ray absorption spectroscopy. (2004). Chem. Rev. V. 104. P. 1781-1812.
- 136. Bricogne G., Capelli S. C., Evans G., Mitschler A., Pattison P., Roversi P. and Schiltz M. X-ray absorption, refraction and resonant scattering tensors in selenated protein crystals: implications for data collection strategies in macromolecular crystallography. (2005). J. Appl. Cryst. V. 38. P. 168–182.
- 137. Brown W. J., Anderson S. G., Barty C. P. J., Betts S. M., Booth R., Crane J.K., Cross R. R., Fittinghoff D. N., Gibson D. J., Hartemann F. V., Hartouni E. P., Kuba J., Le Sage G. P., Slaughter D. R., Tremaine A. M., Wootton A. J., Springer P. T., and Rosenzweig J. B. Experimental characterization of an ultrafast Thomson scattering *x*-ray source with threedimensional time and frequency-domain analysis. (2004). *Physical Review Special Topics – Accelerators and Beams*. V. 7. P. 060702 (12 p.)
- 138. Brown G. E., Jr., Foster A. L., and Ostergren J. D. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. (1999). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. V.96. P. 3388–3395.
- 139. Brown W. J., Hartemann F. V., Tremaine A. M., Springer P. T., Le Sage G. P., Barty C. P. J., Rosenzweig J. B., Crane J. K., Cross R., Fittinghoff D. N., Gibson D. J., Slaughter D. R., Anderson S. Electron Beam Production and Characterization for the PLEIADES Thomson X-Ray Source. (2002). Advanced Accelerator Concepts: Tenth Workshop, edited by C. E. Clayton and P. Muggli. American Institute of Physics. 2002. P. 830–838.

- 140. Bugaev L. A., Sokolenko A. P., Dmitrienko H. V., and Flank A. M. Fourier filtration of XANES as a source of quantitative information of interatomic distances and coordination numbers in crystalline minerals and amorphous compounds. (2002) *Physical Rev.* B. V. 65. P. 024105. 8 p..
- 141. Bulyak E. Laser cooling of electron bunches in Compton storage ring. (2004). *EPAC* 2004. *Proceedings*. Lucerne, Switzerland. P. 2161–2163. Доступно в Интернете: http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/e04/HTML/AUTHOR.HTML .
- 142. Bulyak E., Dovbnya A., Gladkikh P., Grigor'ev Yu., Karnaukhov I., Khodyachikh A., Kononenko S., Lapshin V., Molodkin V., Mytsykov A., Nemoshkalenko V., Shcherbakov A., Shpak A., Telegin Yu., Zelinsky A. A compact X-Ray source based on Compton scattering. (1999). *Proceedings of the PAC-99*, June 1999, New York. P. 3122–3124. Доступно в Интернете:

http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/p99/AI/AIFRAME.HTM .

- 143. Bulyak E. and Skomorokhov V. Parameters of X-ray radiation emitted by Compton sources. (2004). *EPAC* 2004 — *Proceedings*, Lucerne, Switzerland. P. 2409–2411. Доступно в Интенете: http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/e04/HTML/AUTHOR.HTML .
- 144. Buras B. and Gerward L. Techniques for X-rays. In: International Tables for Crystallography. V.C. Ed. by A.J.C. Wilson. IUCr: Kluwer Academic Publishers. Dordrecht/Boston/London. (1995). P. 84–87.
- 145. Buras B. & Gerward L. Relations between integrated intensities in crystal diffraction methods for *X*-rays and neutrons. (1975). *Acta Cryst.* A. V. 31. P. 372–374.
- 146. Buras B., Niimura N. & Olsen J.S., Optimum resolution in X-ray energy-dispersive diffractometry. (1978). J. Appl. Cryst. V. 11. P. 137-140.
- 147. Buras B., Staun Olsen J., Gerward L., Will G. and Hinze E., X-ray energy-dispersive diffractometry using synchrotron radiation. (1977). J. Appl. Cryst. V. 10. P. 431-438.
- 148. Caciuffo R., Melone S., and Rustichelli F., Boeuf A. Monochromators for x-ray synchrotron radiation. (1987). *Physics Reports*. V. 152(1). P. 1–71.
- 149. Caglioti G., Paoletti A. and Ricci F.P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. (1958). Z. Krist. V. 3. P. 223–228.
- 150. Campbel L.W. *Inelastic losses in X-ray absorption theory*. PhD dissertation. University of Washington. 2002. 119 p
- 151. Campbell J.W. & Hao Q. Evaluation of reflection intensities for the components of multiple Laue diffraction spots. II. Using the wavelength-normalization curve. (1993). Acta Cryst. A. V. 49. P. 889–893
- 152. Campbell J. W., Clifton I. J., Greenhough T. J., Hajdu J., Harrison S. C., Liddington R. C. & Shrive A. K. Calcium binding sites in tomato bushy stunt virus visualized by laue crystallography (1990). J. Mol. Biol. V. 214. P. 627–632.
- 153. Carducci M. D., Pressprich M. R. & Coppens, P. Diffraction studies of photoexcited crystals: metastable nitrosyl-linkage isomers of sodium nitroprusside. (1997). J. Am. Chem. Soc. V. 119. P. 2669–2678.
- 154. Carr P. D., Cruickshank D. W. J. and Harding M. M. The determination of unit-cell parameters from Laue diffraction patterns using their gnomonic projections. (1992). J. Appl. Cryst. V. 25. P. 294–308.
- 155. Carr P. D., Dodd I. M. & Harding M. M. The determination of unit-cell parameters from a Laue diffraction pattern. (1993). J. Appl. Crystallogr. V. 26. P. 384–387.
- 156. Caticha-Ellis S. Anomolous dispersion of X-rays in crystallography: The contribution of resonance or dispersion effects to the atomic scattering factors. (1981). *IUCr Teaching Pamphlet*. V. 8, edited by C. A. Taylor. Published by University College Cardiff Press. Cardiff, Wales. © 1981, 1998 International Union of Crystallography 23 р. Доступно в Интернете http://www.iucr.org/iucr-top/comm/cteach/pamphlets/8/index.html

- 157. Cernik R. J., Cheetham A. K., Prout C. K, Watkin D. J., Wilkinson A. P. & Willis B. T. M. The structure of cimetidine (C₁₀H₁₆N₆S) solved from synchrotron-radiation X-ray powder diffraction data. (1991). *J. Appl. Cryst.* V. 24. P. 222–226.
- 158. Cernik R. J., Husheer S., Smith A. and Roper M. Application notes on the use of softer X-rays for anomalous powder diffraction. (2005). J. Synchrotron Rad. V. 12. P. 431-433.
- 159. Chantler C. T. Theoretical Form Factor, Attenuation and Scattering Tabulation for Z = 1-92 from E = 1-10 eV to E = 0.4-1.0 MeV. (1995). J. Phys. Chem. Ref. Data V. 24. P. 71-643. Доступно в Интернете: http://physics.pict.gov/Dhys.DefData/EFact/Taxt1005/contents1005.html

http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/Text1995/contents1995.html .

160. Chantler C. T. Detailed tabulation of atomic form factors, photoelectric absorption and scattering cross section, and mass attenuation coefficients in the vicinity of absorption edges in the soft X-Ray (Z = 30-36, Z = 60-89, E = 0.1 keV-10 keV), Addressing convergence issues of earlier work. (2000). J. Phys. Chem. Ref. Data. V. 29(4), 597–1048. Доступно в Интернете:

http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/Text2000/contents2000.html

- 161. Chantler C. T., Olsen K., Dragoset R. A., Chang J., Kishore A. R., Kotochigova S. A., and Zucker D. S. (2005). X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables (version 2.1). Доступно в Интернете: http://physics.nist.gov/ffast [2006, February 24]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. Originally published as Chantler C.T., J. Phys. Chem. Ref. Data. 2000. V. 29(4). P. 597–1048; and Chantler C.T., J. Phys. Chem. Ref. Data. 1995. V. 24. P. 71–643.
- 162. Chapman B. D., Han S.-W., Seidler G. T., Stern E. A., Cohen J. D., Guha S. and Yang J. Short-range compositional randomness of hydrogenated amorphous silicon-germanium films. (2002). J. Appl. Phys., V. 92, No. 2, 801–807.
- 163. Chipman D.R. Conversion of relative intensities to an absolute scale. (1969). Acta Cryst. (1969). A. V. 25. P. 209-214.
- 164. Cheung K. C., Strange R., Harvey, I., Dobson B., Derbyshire G., Kay J., Binsted N., Linford R. & Hasnain S. Conversion of the oldest XAFS station at the first dedicated SR source to a state-of-the-art XAFS facility. (1999). J. Synchrotron Rad. V. 6. P. 161–163.
- 165. Cianci M., Antonyuk S., Bliss N., Bailey M. W., Buffey S. G., Cheung K. C., Clarke J. A., Derbyshire G. E., Ellis M. J., Enderby M. J., Grant A. F., Holbourn M. P., Laundy D., Nave C., Ryder R., Stephenson P., Helliwell J. R. and Hasnain S. S. A high-throughput structural biology/proteomics beamline at the SRS on a new multipole wiggler. (2005). J. Synchrotron Rad. V. 12. P. 455–466.
- 166. Clarck S. M. Thirty years of energy-dispersive powder diffraction. (2002). *Crystallography Reviews*. V. 8. P. 57–92.
- 167. Clifton I.J., Elder M. & Hajdu J. Experimental strategies in Laue crystallography. (1991). J. Appl. Crystallogr. V. 24. P. 267–277.
- 168. Cole J. M. "In-situ" charge-density studies of photoinduced phenomena: possibilities for the future? (2004). *Acta Cryst.* A. V. 60. P. 472–479.
- 169. Collet E., Lemée-Cailleau M.-H., Buron-Le Cointe M., Cailleau H., Wulff M., Luty T., Koshihara S.-Y., Meyer M., Toupet L., Rabille P. & Techert S. Laser-induced ferroelectric structural order in an organic charge-transfer crystal. (2003). *Science*. V. 300. P. 612–615.
- 170. Compton A. H. A quantum theory of the scattering of X-rays by light elements. (1923). *Phys. Rew.* Second Series. V. 21(5). P. 483–502.
- 171. Coppens P. Multiwavelength Methods. In: Coppens P., Cox D., Vlieg E. & Robinson I.K. (1992). Synchrotron Radiation Crystallography. Academic Press. London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto, Ch.8. P. 163–185.
- 172. Coppens P., Cox D., Vlieg E. & Robinson I.K. (1992). Synchrotron Radiation Crystallography. Academic Press. London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto, 316 p.

- 173. Coppens P., Fomitchev D. V., Carducci M. D. & Culp, K. Crystallography of molecular excited states. Transition-metal nitrosyl complexes and the study of transient species. (1998). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (6), 865–872. Excited states 1998.pdf
- 174. Cox D.E. High resolution powder diffraction and structure determination. (1992). In the book: Synchrotron Radiation Crystallography // by Coppens P., Cox D., Vlieg E. & Robinson I.K. P. Academic Press. London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto. P. 186–254. (c. 246–252).
- Creagh D.C. X-ray absorption spectra. (1995). In: *International Tables for Crystallography*.
 v. C. Edited by A.J.C. Wilson. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London.
 P. 182–189.
- 176. Creagh D.C. and McAuley W. X-ray dispersion corrections. (1992). In: *International Table for Crystallography*. V. C. Edited by A.J.C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, section 4.2.6, P. 206–222.
- 177. Creagh D. C. and Hubbell J. H. (1995). X-Ray Absorption (or Attenuation) Coefficients, Sec. 4.2.4. in *International Tables for Crystallography*. V. C, A.J.C. Wilson, ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. P. 189–206.
- 178. Cromer D. T. & Libermann D. Anomalous dispersion calculations near to and on the long-wavelength side of an absorption edge. (1981). *Acta Cryst.* A. V. 37. P. 267–268.
- 179. Cromer D. T. & Libermann D. Relativistic calculation of anomalous scattering factors for *X*-rays. (1970). *J. Chem. Phys.* V. 53. P. 1891–1898.
- Cross J.O. Analysis of Diffraction Anomalous Fine Structure. Ph.D. theses. University of Washington, 1996. 238 p.
- 181. Cruickshank D. W. J., Helliwell J. R. and Moffat K. Multiplicity distribution of reflections in Laue diffraction. (1987). *Acta Cryst.* A. V. 43. P. 656-674.
- 182. Cruickshank D. W. J., Helliwell J. R. and Moffat K. Angular distribution of reflections in Laue diffraction. (1991). *Acta Cryst.* A. V. 47. P. 352–373.
- 183. Darwin C.G. X-ray reflection. (1914). *Philos. Mag.* V. 27. Р. 675–690. первичная экстинкция и идея о мозаичном кристалле.
- 184. Darwin C. G. (1922). Philos. Mag. V. 43. Р. 800–829. Геометрическая и динамическая теории Дарвина о дифракции рентгеновских лучей в кристаллах. Модель мозаичного кристалла.
- 185. Dauter Z. Data collection strategy. (1997). Methods Enzymol. V. 276. P. 326-344.
- 186. Dauter Z., Dauter M., de la Fortelle E., Bricogne G. and Sheldrick G. M. Can anomalous signal of sulfur become a tool for solving protein crystal structures? (1999). J. Mol. Biol. V. 289. P. 83–92.
- 187. Davaasambuu J., Durand P. and Techert S. Experimental requirements for light-induced reactions in powders investigated by time-resolved X-ray diffraction. (2004). J. Synchrotron Rad. V. 11. P. 483–489.
- 188. Davies H., Bethe H. A. and Maximon L.C. Theory of Bremsstrahlung and pair production. II. Integral cross section for pair production. (1954). *Phys. Rev.* V. 93. P. 788–795.
- Debye P. & Scherrer P. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen in Röntgenliht. (1916). *Physik. Z.* V. 17. P. 277–283.
- 190. Della Longa S., Soldatov A.V., Pompa M., Bianconi A. Atomic and electronic structure probed by X-ray absorption spectroscopy: Full multiple scattering analysis with the G4XANES package. // Comput. Materials Sci. 1995. V. 4. P. 199–210.
- 191. Desgreniers S. & Lagarec K. *XRDA*3.1 a program for *X*-ray diffraction analysis on a PC. (1998). *J. Appl. Cryst.* V. 31. P. 109–110.
- 192. Deslattes R. D., Kessler E. G., Indelicato P., Jr., de Billy L., Lindroth E., and Anton J. X-ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation. (2003). *Rev. Mod. Phys.* V. 75. P. 35–99. База данных эмиссионных рентгеновских линий доступна в Интернете: http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayTrans/index.html

- 193. Detection of X-ray and Gamma-ray photons using silicon diodes. Detection Technology, Inc., Micropolis, Finland, December, 2000.
 - Доступно в Интернете http://www.carroll-ramsey.com/tutor1.htm
- 194. Di Cicco A., Minicucci M., and Filipponi A. New advances in the study of local structure of molten binary salts. (1997). *Phys. Rev. Lett.* V. 78. P. 460–463.
- 195. Di Cicco A., Rosolen M. J., Tossici R., Marassi R., Filipponi A., and Rybicki J. Short-range order in solid and liquid KBr probed by EXAFS. (1996). J. Phys.: Condens. Matter V. 8(50), 10779–10797.
- 196. Di Cicco A., Trapananti A., Faggioni S., and Filipponi A. Is there icosahedral ordering in liquid and undercooled metals? (2003). Phys. Rev. Letters. V. 91. P. 135505-1–135505-4.
- 197. Dmitrienko V.E., Ishida K., Kirfel A. and Ovchinnikova E.N. Polarization anisotropy of *X*-ray atomic factors and «forbidden» resonant reflections. (2005). *Acta Cryst.* A. V. 61. P. 481–493.
- 198. Dong Y.-H., Liu J., Li Y.-C. and Li X.-D. A full-pattern fitting algorithm for energydispersive X-ray diffraction. (2003). J. Appl. Cryst. V. 36. P. 1123-1127 Energy dispers fitting 2003.pdf.
- 199. Doublié S. Preparation of selenomethionyl proteins for phase determination. (1997). *Methods Enzymol.* V. 276. P. 523–530.
- 200. Drever J. I. and Fitzgerald R. W. Fluorescence elimination in X-ray diffractometry with solid-state detectors. (1970). *Mat. Res. Bull.* V. 5. P. 101–108.
- 201. Eidelman S. et al., (Particle Data Group) Review of Particle Physics: Experimental methods and colliders. (2004). *Physics Letters* B. V. 592 (1-4), 1-1109. Available on the PDG WWW pages (URL: http://pdg.lbl.gov/ V.) January 10, 2006. Полное содержание тома *Review of Particle Physics*. V. 592 (1-4) доступно в Интернете: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=IssueURL&_tockey=%23TOC%235539% Переработанная и расширенная версия (September 2005) by H. Bichsel, D. E. Groom, and S. R. Klein. Разд. 27. *Passage of particles through matter*. P. 235–274. доступна в Интернете: http://pdg.lbl.gov/2005/reviews/passagerpp.pdf.
- 202. ESRF Highlights 2004. Editor G. Admans. ESRF February 2005. Доступно в Интернете: http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Publications/Highlights/2004/.
- 203. ESRF Highlights 2003. Доступно в Интернете: http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Publications/Highlights/2003/.
- 204. Evans G. and Pettifer R. F. CHOOCH: a program for deriving anomalous-scattering factors from X-ray fluorescence spectra. (2001). J. Appl. Cryst. V. 34. P. 82–86.
- 205. Evans P. R. (1993). Proceedings of the CCP4 Study Weekend: Data Collection and Processing. Edited by L. Sawyer, N. Isaacs & S. Bailey. P. 114–122. Warrington: Daresbury Laboratory.
- 206. Ewald P. P. (1921). Zeitschrift für Kristallographie. Bd. 56, S. 148
- 207. Ewald P. Zur Begründung der Kristalloptik. Teil III: Die Kristalloptik der Röntgenstrahlen. (1917). Ann. Phys. V. 54. Р. 519–597 Применение идей и методов теории, разработанной в диссертации Эвальда, к рентгеновским лучам.
- 208. Ewald P.P. (1913). Physikalische zeitschrift. Bd. 14. S. 465–472. обсуждение опыта Лауэ-Фридрихи-Книппинга, глубокий анализ явлений, протекающих при распространении «коротких» волн в кристаллах, графическое представление дифракции с помощью сферы отражения (в пространстве импульсов) и первое упоминание об «обратной решетке».
- 209. Ewald P. P. Dispersion und Doppelberechung von Elektronengritten. PhD dissertation. Munich, 1912. (Сокращенная перепечатка приведена в статьях Ewald, P.P. Zur Begründung der Kristalloptik. (1916). Annalen der Physik (Leipzig). Bd. 49. S. 1–38; S. 117–143.
- 210. Facilities for the future of science: A twenty-year outlook. Office of science. U.S. DOE, November 2003. 48 р. Доступно в Интернете: http://www.science.doe.gov/Sub/Facilities_for_future/facilities_future.htm.

- 211. Fajardo P. & Ferrer S. (1) Ultrahigh-vacuum-compatible position and shape monitor for high brilliance synchrotron radiation beams. (1995). *Rev. Sci. Instrum.* V. 66. P. 1882–1884.
- 212. Fajardo P. & Ferrer S. (2) Beam monitor for undulator white radiation in the hard-x-ray range. (1995). *Rev. Sci. Instrum.* V. 66. P. 1879–1881.
- 213. Feil D. The physical origin of anomalous scattering. (2002). *Crystallogr. Rev.* V. 8. P. 95–183.
- 214. Ferrel R. E., Jr., Applicability of energy dispersive X-ray powder diffractometry to determinative mineralogy. (1971). Amer. Mineral. V. 56. P. 1822–1831.
- 215. Ferrer J.-L., Simon J.-P., Bérar J.-F., Caillot B., Fanchon E., Kaïkati O., Arnaud S., Guidotti M., Pirocchi M. and Roth M. D2AM, a beamline with a high-intensity point-focusing fixed-exit monochromator for multiwavelength anomalous diffraction experiments. (1998). *J. Synchrotron Rad.* V. 5. P. 1346–1356.
- 216. Fermé J.J. and Dahan G. Bendable Mirrors. (1998). Proc. SPIE. V. 3447. P. 72–80, Advances in Mirror Technology for Synchrotron X-Ray and Laser Applications. Ed: A. M. Khounsary.

Доступно в Интернете: http://www.seso.com/pub/Bendable Mirrors.doc .

- 217. Fermé J. J. New improvements in bendable mirrors. (1997). *Proc. SPIE*. V. 3152. P. 103–111, Materials, Manufacturing, and Measurement for Synchrotron Radiation Mirrors. Eds.: Peter Z. Takacs, Thomas W. Tonnessen.
- 218. Filipponi A. EXAFS for liquids. (2001). J. Phys.: Condens. Matter. V. 13. P. R23-R60.
- 219. Filipponi A., and D'Angelo P. Accurate determination of molecular structures by X-ray absorption spectroscopy. (1998). J. Chem. Phys. V. 109. P. 5356
- 220. Filipponi A., Borowski M., Loeffen P.W., De Panfilis S., Di Cicco A., Sperandini F., Minicucci M. and Giorgetti M. Single-energy x-ray absorption detection: a combined electronic and structural local probe for phase transitions in condensed matter. (1998). J. Phys.: Condens. Matter. V. 10 (1). P. 235–253.
- 221. Filipponi A., De Panfilis S., Oliva C., Ricci M.A., D'Angelo P., and Bowron D.T. Ion Hydration under Pressure. (2003). *Phys. Rev. Lett.* V. 91. P. 165505
- 222. Filipponi A. and Di Cicco A. GNXAS: a package of programs for advanced EXAFS multiplescattering calculations and data-analysis. (2000). *Task Quarterly*. V. 4, No 4, P. 575-669.
- 223. Filipponi A., Di Cicco A., and De Panfilis S., Structure of undercooled liquid Pd probed by *x*-ray absorption spectroscopy. (1999). *Physical Review Letters* 83, 560
- 224. Filipponi A., Jensen J., Borowski M., De Panfilis S., Loeffen P., Sperandini F., Di Cicco A. EXAFS at extremely high temperatures at BM29. Beamline BM29-BL18. Report on Experiment number MI124, 29-Feb-1996.
- 225. Finger L. W. Synchrotron powder diffraction. Chapter 10, in : *Reviews in Mineralogy*.
 V. 20: *Modern powder diffraction*. D.L.Bish and J.E.Post, editors. Washington, D.C.: The Mineralogical Society of America, 1989. P. 309–332.
- 226. Frenkel A. I., Kleifeld O., Wasserman S. R., Sagib I. Phase speciation by extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. (2002). J. Chem. Phys. V. 116, No. 21. P. 9449-9456.
- 227. Frenkel A. I., Kolobov A. V., Robinson I. K., Cross J. O., Maeda Y., and Bouldin C.E. Direct Separation of Short Range Order in Intermixed Nanocrystalline and Amorphous Phases. (2002). *Physical Review Letters*. V. 89. P. 285503.
- 228. Frenkel A. I., Vairavamurthy A., and Newville M. A study of the coordination environment in aqueous cadmium-thiol complexes by EXAFS spectroscopy: experimental *vs* theoretical standards. (2001). *J. Synchrotron Rad.* V. 8. P. 669–671.
- 229. Freund A.K., (1989). In: *Synchrotron Radiation in Structural Biology*, R.M. Sweet and A.D. Woodhead, Eds., N.Y.-London: Plenum Press. P. 255–292.
- 230. Fricke, H. (1920). The *K*-characteristic absorption frequencies for the chemical elements magnesium to chromium. *Phyi. Rev.* V. 16. P. 202–215.
- 231. Friedrich, W., Knipping, P. & Laue von, M. Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. (1912). *Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss.* 303 & 363. reprinted in: *Naturwiss.* 1952. V. 39 .P. 361. — Об открытии дифракции рентгеновских лучей.
- 232. Fukasawa A., Iijima H., Uesaka M., Urakawa J., Higo T., Akemoto M., Hayano H. Compact hard X-Ray Source via Inverse Compton. scattering based on the X-Band Linac. *Proceedings of the Second Asian Particle Accelerator Conference, Beijing, China*. 2001. P. 843–845.
- 233. Fullagar W. K., Wu G., Kim C., Ribaud L., Sagerman G. & Coppens P. Instrumentation for photocrystallographic experiments of transient species. (2000). J. Synchrotron Rad. V. 7. P. 229–235.
- 234. Future looks bright for table-top synchrotron. (2005). Nature. V. 434. P. 8.
- 235. Gabriel A. & Dupont Y. A position sensitive proportional detector for X-ray crystallography / (1972). *Rev. Sci. Instrum.* V. 43. P. 1600–1602.
- 236. Gavrilov N., Kuptsov I., Kurkin G., Mironenko L., Petrov V., Sedlyarov I., Veshcherevich V. RF cavity for the Novosibirsk race-track microtron-recuperator. (1994). *Preprint Budker INP* 94 92.
- 237. Gavrilov N.G., Gorniker E. I., Kulipanov G. N., Kuptsov I. V., Kurkin G. Y., Oreshkov A. D., Petrov V. M., Pinaev I. V., Sedlyarov I. K., Skrinsky A. N., Sokolov A. S., Veshcherevich V.G., Vinokurov N. A., Vobly P. D. Project of CW race-track microtron-recuperator for free-electron lasers. (1991). *IEEE J. Quantum Electron*. QE-27. P. 2626–2628, — Линак рекуператор.
- 238. Genick U. K., Borgstahl G. E. O., Ng K., Ren Z., Pradervand C., Burke P. M., Šrajer V., Teng T.-Y., Schildkamp W., McRee D. E., Moffat K. & Getzoff E. Millisecond time-resolved Laue crystallography: structure of a protein photocycle intermediate. (1997). *Science*. V. 275. P. 1471–1475.
- 239. Gerstenberg H. & Hubbell J. H. (1982). Comparison of experimental with theoretical photon attenuation cross sections between 10 eV and 100 GeV. Nuclear data for science and technology, edited by K. H. Bockhoff. Amsterdam: North-Holland. P. 1007–1009.
- 240. Gibson D. J., Anderson S. G., Barty C. P. J., Betts S. M., Booth R., Brown W.J., Crane J. K., Cross R.R., Fittinghoff D. N., Hartemann F. V., Kuba J., Le Sage G. P., Slaughter D. R., Tremaine A. M., Wootton A. J., Hartouni E. P., and Springer P. T. PLEIADES: A picosecond Compton scattering x-ray source for advanced backlighting and time-resolved material studies. (2004). *Physics of Plasmas*. V. 11. P. 2857–2864.
- 241. Giessen B. C. and Gordon G. E. X-ray diffraction: New high speed technique based on X-ray spectrography. (1968). *Science*. V. 159. P. 973–975.
- 242. Gluskin E. X-ray Beam lines: Operations and Research. *The University of Chicago Review* for of the Advanced Photon Source at Argonne National Laboratory. September 17–19, 2003. Доступно в Интернете:
 - http://www.aps.anl.gov//News/Conferences/2003/UC_Review/UC_Review_Agenda.htm
- 243. Gog T., Casa D. M., Kuzmenko I. Initial tests of a beam position ionization chamber. (2003). *Test report of CMC-CAT, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory.* Blip 02-13-003. 6 p. WEB: http://www.aps.anl.gov/cats/twg/pdf/Gog_030220.pdf.
- 244. Gomez De Anderez D., Helliwell M., Habash J., Dodson E. J., Helliwell J. R., and Bailey P. D. and Gammon R. E. A comparison of Laue and monochromatic *X*-ray analyses of a small-molecule crystal. (1989). *Acta Cryst.* B. V. 45. P. 482–488.
- 245. Gorbunkov M. V., Tunkin V. G., Bessonov E. G., Fechtchenko R. M., Artyukov I. A., Shabalin Yu. V., Kostryukov P. V., Maslova Yu. Ya., Poseryaev A. V., Shvedunov V. I., Mikhailichenko A. A., Vinogradov A. V., Ishkhanov B. S. Development of a compact repetitive dichromatic X-ray generator with millisecond duty cycle for medical applications. (2005). Soft X-ray Lasers and Applications VI. Eds. E. E. Fill and Suckewer, SPIE V. 5919. Paper 5919-31.
- 246. Götticher J. (editor). ANKA Beamline Book. ANKA Institt für Synchrotronstralung. Forschungszentrum Karlsruhe, November, 2003. 45 p.
- 247. *Graded Multilayer Principles*. (2002). Osmic Inc., Rigaku Company. Доступно в Интернете: http://www.osmic.com/education_graded.asp .
- 248. Green D. W., Ingram V. M. & Perutz M. F. The structure of haemoglobin IV. Sign determination by the isomorphous replacement method. (1954). *Proc. Roy. Soc.* London. A. V. 225. P. 287–307.

- 249. Gruner S. M. Concepts and Applications of Energy Recovery Linacs (ERLs). (2004). In: *Synchrotron Radiation Instrumentation*. Ed. by T. Warwick, J. Arthur, H. A. Padmore and J. Stöhr. AIP Conference Proceedings. V. 705. N.Y.: Melville, 2004. P. 153–156.
- 250. Gruner S. M. Synchrotron radiation and detectors: synergists in a dance. (2000). Trans. Amer. Cryst. Assoc. V. 34. P. 11-25
- 251. Gruner S. M., Barna S. L., Wall M. E., Tate M. W. and Eikenberry E. F. Caracterization of polycrystalline phosphores for area X-ray detectors. (1993). SPIE. V. 2009. P. 98–108.
- 252. Gruner S. M., Bilderback D., Bazarov I., Finkelstein K., Krafft G., Merminga L., Padamsee H., Shen Q., Sinclair C., and Tigner M. Energy Recovery Linacs as synchrotron radiation sources. (2002). *Rev. Sci. Instruments.* V. 73. P. 1402–1406.
- 253. Gruner S. M., Bilderback D. H. Energy recovery linacs as synchrotron light sources. (2003). *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research.* V. A 500. P. 25–32.
- 254. Gruner S. M., Eikenberry E., Tate M. (2001). Comparison of X-ray detectors. Part 7.1 in International Tables for Crystallography. V. F. Eds. M. Rossmann & E. Arnold. IUCr, Kluwer Academic Publisher. P. 143–147.
- 255. Gruner S. M., Tate M. W. and Eikenberry E. F. Charge-Coupled Device Area X-Ray Detectors. (2002). *Rev. Sci. Instruments.* V. 73. P. 2815–2842.
- 256. Guinier A. Arrangement for obtaining intense diffraction diagrams of crystalline powders with monochromatic radiation. (1937). C.R. Acad. Sci. Paris. 204. P. 1115–1116.
- 257. Gullikson E. X-ray interactions with matter. (2004). Доступно в Интернете: http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants/index.html.
- 258. Gullikson E. M. Atomic scattering factors. In: (2001). X-ray data booklet. Second edition, Ed. by Thompson A. C. and Vaughan D. LBNL, University of California Berkeley. (Section 1.7).

Доступно в Интернете: http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-7.pdf.

- 259. Hajdu J., Almo S. C., Farber G. K., Prater J. K., Petsko G. A., Wakatsuki S., Clifton I.J. & Fulop V. (1991). *Crystallographic Computing* 5. Ed. by D. Moras, A.D. Podjarny & J.C. Thierry. Oxford University Press. P. 29–49.
- 260. Hanley Q.S., Dunphy D.R. & Denton M.B. A foil-mask spectrometer for Laue pattern imaging: simultaneous position, intensity and energy. (1996). J. Synchrotron Rad. V. 3. P. 101–111
- 261. Hao Q., Harding M. M. & Campbell J. W. Determination of d_{\min} and λ_{\min} from the intensity distribution of Laue pattern. (1995). *J. Appl. Crystallogr.* V. 28. P. 447–450.
- 262. Harding M. M. Recording diffraction data for structure determination for very small crystals. (1996). *J. Synchrotron Rad.* V. 3. P. 250–259. Harding 1996.pdf CD May 2005.
- 263. Harding M. M. Synchrotron radiation new opportunities for chemical crystallography. (1995). Acta Cryst. V. B51. P. 432–446. SR Harding Opportunities 1995.pdf — CD May 2005 and CD Diffr 2005
- 264. Harding M. M. Synchrotron radiation new opportunities for chemical crystallography. (1994). *IUCr News Letter*, v.2, Nr.4, p. 7–10 (see *Acta Cryst*. 1995. V. B51)
- 265. Harker D. The determination of the phases of the structure factors of non-centrosymmetric crystals by the method of double isomorphous replacement. (1956). *Acta Cryst.* V. 9. P. 1–9.
- 266. Harker D., Kasper J.S. Phases of Fourier coefficients directly from crystal diffraction data. (1948). *Acta Cryst.* V. 1. P. 70–75.
- 267. Hart M. & Berman L. X-ray optics for synchrotron radiation: perfect crystals, mirrors and multilayers. (1998). Acta Cryst. A. V. 54. P. 850–858.
- 268. Hartemann F. V., Tremaine A. M., Anderson S. G., Barty C. P. J., Betts S. M., Booth R., Brown W. J., Crane J. K., Cross R. R., Gibson D. J., Fittinghoff D. N., Kuba J., Le Sage G. P., Slaughter D. R., Wootton A. J., Hartouni E. P., and Springer P. T. Ultrafast Compton scattering X-ray source development at LLNL. (2004). Proceedings of EPAC 2004. P. 270–272. Lucerne, Switzerland. http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/e04/HTML/AUTHOR.HTML.

- 269. Hasnain S.S. and Hodgson K.O. Structure of metal centres in proteins at subatomic resolution. (1999). J. Synchrotron Rad. V. 6. P. 852-864
- 270. Hasnain S.S., Kamitsubo H. and Mills D. M. New synchrotron radiation sources and the next-generation light sources. (2001). *J. Synchrotron Rad.* V. 8. P. 1171.
- 271. Hastings J. B., Thomlinson W. and Cox D. E. Synchrotron X-ray powder diffraction. (1984). J. Appl. Cryst. V. 17. P. 85–95.
- 272. Hauptman H., Karle J. Solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal. ACA Monograph. No. 3. Pittsburgh, Pennsylvania: Polycrystal Book Service, 1953.
- 273. Hazen R. M. & Finger L. W. (1982). *Comparative Crystal Chemistry*. N.Y.: John Wiley & Sons. 230 p.
- 274. Henke B. L., Gullikson E. M., and Davis J. C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E = 50-30000 eV, Z = 1-92. (1993). Atomic Data and Nuclear Data Tables. V. 54(2), 181–342.
- 275. Helliwell J.R. New opportunities in biological and chemical crystallography. (2002). *J. Synchrotron Rad.* V. 9. P. 1–8.
- 276. Helliwell J.R. Synchrotron radiation and crystallography: the first 50 years. (1998). Acta Cryst. A. V. 54. P. 738-749.
- 277. Helliwell J. R. *Macromolecular Crystallography with Synchrotron radiation*. Cambridge university press, 1992. 595 p.
- 278. Helliwell J. R. Reflections on a decade of synchrotron X-radiation protein crystallography. (1986). *The RIGAKU Journal*. V. 3, No. 1. P. 3–12.
- 279. Helliwell J. R., Habash J., Cruickshank D. W. J., Harding M. M., Greenhough T. J., Campbell J. W., Clifton I. J., Elder M., Machin P. A., Papiz M. Z. and Zurek S., The recording and analysis of synchrotron X-radiation Laue diffraction photographs. (1989). J. Appl. Cryst. V. 22. P. 483–497.
- 280. Helliwell J. R., Helliwell M. and Jones R. H. *Ab initio* structure determination using dispersive differences from multiple-wavelength synchrotron-radiation powder diffraction data. (2005). *Acta Cryst.* A. V. 61. P. 568–574.
- 281. Helliwell M. Anomalous scattering for small-molecule crystallography. (2000). J. Synchrotron Rad. V. 7. P. 139–147.
- 282. Helliwell M., Gomez De Anderez D. and Habash J., Helliwell J. R., and Vernon J. A Comparison of Laue and Monochromatic X-ray Analyses: the Determination of the Hydrogen-Atom Positions of an Organie Small-Molecule Crystal. (1989). Acta Cryst. B. V. 45. P. 591–596.
- 283. Helliwell M., Helliwell J. R., Kaucic V., Zabukovec Logar N., Braba L., Busetto E. & Lausi, A. Determination of the site of incorporation of cobalt in CoZnPO-CZP by multiplewavelength anomalous-dispersion crystallography. (1999). *Acta Cryst.* B. V. 55. P. 327–332.
- 284. Helliwell M., Jones R. H., Kaucic V. and Logar N. Z. The use of softer *X*-rays in the structure elucidation of microporous materials. (2005). *J. Synchrotron Rad.* V. 12. P. 420–430.
- 285. Hemley R. J., Mao H.-K. and Struzhkin V. V. Synchrotron radiation and high pressure: new light on materials under extreme conditions. (2005). J. Synchrotron Rad. V. 12. P. 135–154.
- 286. Hendrick R. L., Smolenski K. W., Kazimirov A., Liu C. & Macrander A. T. Multilayer optics for a wiggler beamline. (2002). *Rev. Sci. Instrum.* V. 73. P. 1476–1479.
- 287. Hendrickson W. A. Analysis of protein structure from diffraction measurement at multiple wavelengths. (1985). *Trans. ACA*. V. 21. P. 11–21.
- 288. Hendrickson W. A. and Ogata C. M. Phase determination from multiwavelength anomalous diffraction measurements. (1997). *Methods in Enzymology*. V. 276. P. 494–523.
- 289. Hendrickson W. A. & Teeter M. M. Structure of the hydrophobic protein crambin determined directly from the anomalous scattering of sulphur. *Nature* (London), V. 290. P. 107–113.
- 290. Hendrix J., Koch M.H.J., and Bordas J. A double focusing X-ray camera for use with synchrotron radiation. (1979). J. Appl. Cryst. V.12. P.467-472. (Изложение принципа сегментированного зеркала).

- 291. Henke B. L., Gullikson E. M., and Davis J. C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E = 50-30000 eV, Z = 1-92. (1993). Atomic Data and Nuclear Data Tables. V. 54, (No. 2). P. 181–342.
- 292. Henry E., Hofrichter J. Singular value decomposition: application to analysis of experimental data. (1992). *Methods Enzymol.* V. 210. P. 129–192.
- 293. Hertz G. (1920). Über die Absorptionsgrenzen in den L-Serie. Z. Phys. V. 3. P. 19–27. (Первые экспериментальные наблюдения EXAFS).
- 294. Hoffstaetter G. H., Barstow B., Bazarov I. V., Belomestnykh S., Bilderback D., Gruner S., Liepe M., Padamsee H., Sagan D., Shemelin V., Sinclair C., Talman R., Tigner M., Veshcherevich V., Krafft G.A., and Merminga L. The Cornell ERL prototype project. *Proceedings of the 2003 Particle Accelerator Conference*. 12–16 May, 2003. N.Y.: IEEE Press. V. 1. P. 192–194.
- 295. Hogan M. J., Pellegrini C., Rosenzweig J., Anderson S., Frigola P., Tremaine A., Fortgang C., Nguyen D. C., Sheffield R. L., Kinross-Wright J., Varfolomeev A., Varfolomeev A. A., Tolmachev S. and Carr R. Measurements of gain larger then 105 at 12 μm in a self-amplified spontaneous-emission free-electron laser. (1998). *Phys. Rev. Lett.* V. 81. P. 4867–4870
- 296. Howell J. A. and Horowitz P. Ellipsoidal and bent cylindrical condensing mirrors for synchrotron radiation. (1975). *Nucl. Instrum. Meth.* V. 125. P. 225–230.
- 297. Howells R. M. Gratings and monochromators. (2001). Section 4.3 in: X-ray data booklet. (Second edition, Ed. by Thompson A. C. and Vaughan D.). LBNL, University of California Berkeley.

Доступно в Интернете: http://xdb.lbl.gov/Section4/Sec_4-3Extended.pdf.

- 298. Howland R. S., Geballe T. H., Laderman S. S., Fischer-Colbrie A., Scott M., Tarascon J. M. and Barboux P. Determination of dopant site occupancies in Cu-substituted YBa₂Cu₃O_{7-delta} by differential anomalous *x*-ray scattering. (1989). *Phys. Rev.* V. B39. P. 9017–9027.
- 299. Hubbell J. H. Photon mass attenuation and energy-absorption coefficients from 1 keV to 20 MeV. (1982). *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* V. 33. P. 1269–1290. Hubbell J. H. and Seltzer S. M. Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest. (1996) Обновленная и расширенная версия таблиц, доступна в NIST по Интернету: http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/cover.html.
- 300. Hubbell J. H., Mcmaster W. H., Del Grande N. K. & Mallett J. H. X-ray cross sections and attenuation coefficients, (1974). *International Tables for X-ray Cryslallography*. V. IV. Eds. by J. A. Ibers & W. C. Hamilton. P. 47–70. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- 301. Hunter S. H. SSRP Report No. 77/04.- Stanford, Cal.: Stanford University, 1977.
- 302. Iwasaki H., Kurosawa N., Masui S., Fujita S., Yurugi T., Yoshimura Y. and Nakamura N. A compact superconducting ring as a radiation source for X-ray crystallography. J. Synchrotron Rad. 1998. V. 5. P. 333–335.
- 303. Iwasaki H., Yurugi T. and Yoshimura Y. Wavelength-modulated diffraction: a new method for phase determination. (1999). *Acta Cryst.* A. V. 55. P. 864-870.
- 304. Iwanenko, D. & Pomeranchuk, I. On the maximal energy attainable in a betatron. (1944). *Phys. Rev.* V. 65. P. 343.
- 305. Jain A. K., Murty M. N., Flynn P. J. Data clustering: a review. (1999). ACM Comp. Surv. V. 31. P. 264–323.
- 306. James R. W. (1969). The optical principles of the diffraction of X-rays. London: G. Bell.
- 307. Kortright J. B. and Thompson A. C. X-ray emission energies. Section 1.2 (2001). In: *X-ray data booklet.* (Second edition, Ed. by Thompson A. C. and Vaughan D.). LBNL, University of California Berkeley. (Section 2.1). Web version: http://xdb.lbl.gov/ или http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-2.html).

- 308. Jiang L., Verman B., Kim B., Platonov Yu., Zaid Al-Mosheky, Smith R. and Grupido N. Application of Multilayer Optics to X-ray Diffraction Systems. (2001). *The Rigaku Journal*. V. 18, No. 2. P. 13–22
- 309. Joubert J.-M., Cerny R., Latroche M., Percheron-Guegan A. and Yvon K. Site occupancies in the battery electrode material LaNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75} as determined by multiwavelength synchrotron powder diffraction. (1998). *J. Appl. Cryst.* V. 31. P. 327–332.
- 310. Kalman Z. H. On the derivation of integrated reflected energy formulae. (1979). Acta Cryst.
 A. V. 35. P. 634-641.
- 311. Kariuki B. M., Serrano-Gonzalez H., Johnston R. L. & Harris K. D. M. The application of a genetic algorithm for solving crystal structures from powder diffraction data. (1997). *Chem. Phys. Lett.* V. 280. P. 189–195.
- 312. Karle J. Some developments in anomalous dispersion for the structural investigation of macromolecular systems in biology. (1980). Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp. V. 7. P. 357–367.
- 313. Kashiwagi S., Washio M., Kobuki T., Kuroda R., Ben-Zvi I., Pogorelsky I., Kusche K., Skaritka J., Yakimenko V., Wang X. J. et al. Hirose T., Dobashi K., Muto T., Urakawa J., Omori T., Okugi T., Tsunemi A., Liu Y., He P., Cline D. and Segalov Z. Observation of high-intensity X-rays in inverse Compton scattering experiment. (2000). Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. V. A455. P. 36–40.
- 314. Kheiker D. M. The geometry of integrated intensity measurement and errors due to non monochromatic radiation. (1969). *Acta Crystallogr.* V. A25. P. 82–88.
- 315. Kim J. Y., Rodriguez J. A., Hanson J. C., Frenkel A. I., and Lee P. L. Reduction of CuO and Cu2O with H2: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides. (2003). J. Am. Chem. Soc. V. 125. P. 10684–10692
- 316. Kim K.-J. Characteristics of Synchrotron Radiation. (2001). In: X-ray data booklet. (Second edition, Ed. by Thompson A. C. and Vaughan D.) LBNL, University of California Berkeley. (Section 2.1).
 Restruction 2.1.

Доступно в Интернете: http://xdb.lbl.gov/Section2/Sec_2-1.html .

- 317. Kirfel A. & Morgenroth W. Anisotropy of anomalous scattering in *X*-ray diffraction. III. 'Forbidden' axial reflections in space groups up to orthorhombic symmetry. (1993). *Acta Cryst.* A. V. 49. P. 35–45.
- Kirfel A., Petcov A. and Eichhor K. Anisotropy of anomalous dispersion in X-ray diffraction. (1991). Acta Cryst. A. V. 47. P. 180–195.
- 319. Kirkpatrick P. and Baez A. Formation of optical images by x-rays. (1948). J. Opt. Soc. Am. V. 38(9). P. 766–774.
- 320. Kirz J. and Attwood D. Zone plates. Section 4.4 In: *X-ray data booklet*. (Second edition). LBNL, University of California Berkeley, (2001). Web version: http://xdb.lbl.gov/.
- 321. Klementev K. V. XAFS spectroscopy. I. Extracting the fine structure from the absorption spectra. (2001). J. Phys. D: Appl. Phys. V. 34. P. 209–217.
- 322. Koganezawa T., Uno K., Iwasaki H., Nakamura N., Yoshimura Y. and Shoji T. A widebandpass multilayer monochromator and its application to the determination of absolute structure. (2004). J. Appl. Cryst. V. 37. P. 136–142.
- 323. Koganezawa T., Yoshimura Y., Nakamura N. and Iwasaki H. Phase determination by wavelength-modulated diffraction. 2. Noncentrosymmetric case. *Acta Cryst.* (2002). A. V. 58 (Supplement). P. C84.
- 324. Koganezawa T., Yoshimura Y., Nakamura N. and Iwasaki H. Phase determination by wavelength-modulated diffraction. I. Centrosymmetric case. (2001). J. Synchrotron Rad. V. 8. P. 1035–1039.
- 325. Kohn V. G., An exact theory of imaging with a parabolic continuously refractive x-ray lens. (2003). *J. Exp. Theor. Phys.* V. 97. P. 224,
- 326. Kohra K. and Ando M. Some fundamental studies on X-ray optical systems using dynamic diffraction for synchrotron radiation. (1980). *Nucl. Instr. and Meth.* V. 177. P. 117–126.

- 327. Kolobov A. V., Oyanagi H., Frenkel A., Robinson I., Cross J., Wei S., Brunner K., Abstreiter G., Maeda Y., Shklyaev A., Ichikawa M., Yamasaki S., Tanaka K. Local structure of Ge/Si nanostructures: Uniqueness of XAFS spectroscopy. (2003). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. V. B 199. P. 174–178.
- 328. Kondratenko A. M. and Saldin E. L. Generation of Coherent Radiation by a Relativistic Electron Beam in an Ondulator. (1980). *Particle Accelerators*. V. 10. P. 207–216.
- 329. Koningsberger D. C. and Prins R. (editors). (1988). X-Ray absorption: Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. V. 92. of Chemical Analysis. N.Y.: John Wiley&Sons. 674 p.
- 330. Korol A. V., Solov'yov A. V., and Greiner W. Channeling of positrons through periodically bent crystals: on feasibility of crystalline undulator and gamma-laser. (2004). *Int. J. Modern Physics E.* V. 13. P. 867–916.
- 331. Korol A. V., Solov'yov A. V., and Greiner W. Number of photons and brilliance of the radiation from a crystalline undulator. (2005). *Proceedings of the International Workshop* «*Channeling 2004*». *Proc. of SPIE*. V. 5974. P. 45–59.
- 332. Kortright J.B. and Thompson A.C. X-ray emission energies. In: X-Ray Data Booklet. (Section 1.2). LBNL, University of California Berkeley (2001). Доступно в Интернете: http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-2.html).
- 333. Kovalevsky A. Yu., Bagley K. A., Cole J. M. & Coppens P. Light-induced metastable linkage isomers of ruthenium sulfur dioxide complexes. (2003). *Inorg. Chem.* V. 42. P. 140–147.
- 334. Kovalevsky A. Yu., Bagley K. A. & Coppens P. The first photocrystallographic evidence for light-induced metastable linkage isomers of ruthenium sulfur dioxide complexes. (2002). J. Am. Chem. Soc. V. 124. P. 9241–9248.
- 335. Koyama A., Sasaki S., and Ishikawa T. Closed feedback system on the vertical beam position. (1989). *Rev. Sci. Instrum.* V. 60(7). P. 1953–1956.
- 336. Krause M. O. and Oliver J. H. Natural widths of atomic K and L levels, $K\alpha$ X-ray lines and several KLL Auger lines. (1979). J. Phys. Chem. Ref. Data. V. 8(2). P. 329–338.
- 337. Krill G., Kappler J. P., Röhler J., Ravet M. F., Léger J.M.and Gautier F., in *«Valence Instabilities»*. Ed. by P. Wachter and H. Boppart (North-Holland, Amsterdam, 1982) P. 155.
- 338. Kronig, R. de L. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionspecktren II. (1932a).
 Z. Physik V. 75. P. 191–210.
- 339. Kronig, R. de L. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionspecktren III. (1932b). Z. Physik V. 75. P. 468–475.
- 340. Kulipanov G. N., Skrinsky A. N. & Vinokurov N. A. (1998). Synchrotron light sources and recent developments of accelerator technology. J. Synchrotron Rad. V. 5. P. 176.
- 341. Kuzmin A. EDA: EXAFS Data Analysis Software Package. User's Manual. Version 5.1. Riga, (1999).

Доступно в Интернете: http://www.dragon.lv/eda .

- 342. Kuzmin A. Reconstruction of the radial distribution function from EXAFS: new trends and comparative analyses of different methods. (1997). J. Phisique IV, (France). V. 7. P. C2-213–C2-214.
- 343. Kuzmin A., Obst S. and Purans J. X-ray absorption spectroscopy and molecular dynamics studies of Zn^{2+} hydration in aqueous solutions. (1997). J. Phys.: Condens. Matter. V. 9. P. 10065–10078.
- 344. Lange J. The Lorentz factor for the Laue technique. (1995). Acta Cryst. A. V. 51. P. 559–565.
- 345. Larson A. C. & Von Dreele, R. (1985). *GSAS: General Structure Analysis System*, LAUR 86-748. Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA.
- 346. Laue von, M. Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interfierenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. (1912). *Münchener Sitzungsberichte Bayer. Akad. Wiss.* S. 363–373. — Теоретическое обоснование дифракции, уравнения и функция Лауэ (геометрическая теория).
- 347. Le Bail A. Trends in structure determination by powder diffractometry. *Advances in Structure Analysis*. Eds. by R. Kuzel and J. Hasek, published by the Czech and Slovak

Crystallographic Association. (2001) P. 166–189.

Доступно в Интернете: http://sdpd.univlemans.fr/postscript/ecm18.pdf.

- 348. Lee P. A., Citrin P. H., Eisenberger P., Kincaid B. M. Extended X-Ray Absorption Fine Structure — its strengths and limitations as a structural tool. (1981). *Rev. Mod. Phys.* V. 53. P. 769–806.
- 349. Lee P.A., and Pendry J.B. Theory of the extended *x*-ray absorption fine structure. (1975). *Phys. Rev.* B. V. 11. P. 2795–2811.
- 350. LeGrand A. D., Schildkamp W. and Blank B. An ultrafast mechanical shutter for X-rays. (1989). Nucl. Instr. Meth. A. V. 275. P. 442-446.
- 351. Lehmann M. S., Christensen A. N., Nielsen M., Fiedenhans'l R. and Cox D. E. Highresolution synchrotron X-ray powder diffraction with a linear position-sensitive detector. (1988). J. Appl. Cryst. V. 21. P. 905-910.
- 352. Lemonnier M., Fourme R., Rousseaux F. and Kahn R. X-ray curved-crystal monochromator system at the storage ring DCI. (1978). *Nucl. Instr. and Meth.* V. 152. P. 173–177.
- 353. Lengeler B., Schroer C., Tuemmler J., Benner B., Richwin M., Snigirev A., Snigireva I., and Drakopoulos M. Imaging by parabolic refractive lenses in the hard X-ray range. (1999). J. Synchrotron Rad. V. 6. P. 1153–1167.
- 354. Lewis R. Multiwire gas proportional counters: decrepit antiques or classic performance? (1994). *J. Synchrotron Radiation*. V. 1. Р. 43–53. (Обзор многопроволочных ПЧД)
- 355. Li Y., Huang Zh, Borland M. D. and Milton S. Small-angle Thomson scattering of ultrafast laser pulses for bright, sub-100-fs *x*-ray radiation. (2002). *Phys. Rev. ST Accel. Beams* V. 5. P. 044701. 9 p.
- 356. lightsources.org News, information, and educational manterials about the world's light source facilities.

Доступно в Интернете: http://www.lightsources.org/cms/?pid=1000098.

- 357. Lim J. K., Frigola P., Travish G., and Rosenzweig J. B., Anderson S. G., Brown W. J., Jacob J. S., Robbins C. L., and Tremaine A. M. Adjustable, short focal length permanent-magnet quadrupole based electron beam final focus system. (2005). *Phys. Rev. Special Topics Accel. and Beams.* V. 8. P. 072401. 17 p.
- 358. Lindau I. and Spicer W.E. The probing depth in photoemission and auger-electron spectroscopy. (1974). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. V. 3. P. 409–413.
- 359. Lippmann T., Fischer K. & Kirfel, A. Polarized X-ray absorption. Evidence of orientational dispersion in hornblende minerals. (1998). J. Appl. Cryst. 31, 94–97.
- 360. Lonsdale D. K. X-ray diffraction and its impact on physics. (1962). Chapter 14. In: *Fifty years of X-ray diffraction*. Edited by P. P. Ewald. © IUCr. P. 221–247.
- 361. Louër D., Louër M. and Touboul M. Crystal structure determination of lithium diborate hydrate, LiB₂O₃(OH)·H₂O, from X-ray powder diffraction data collected with a curved position-sensitive detector. (1992). J. Appl. Crystallogr. V. 25. P. 617–623
- 362. Lytle F. W. The EXAFS family tree: a personal history of the development of extended *X*-ray absorption fine structure. *J. Synchrotron Rad.* (1999). V. 6. P. 123–134.
- 363. Lytle F., Sayers D. and Stern E. (1975). Extended x-ray-absorption fine-structure technique. II. Experimental practice and selected results. *Phys. Rev.* V. B 11. P. 4825–4835.
- 364. Margaritondo G. Elements of Synchrotron Light for Biology, Chemistry, and Medical Research. Oxford U. Press, New York, 2002. 260 p.
- 365. Margaritondo G., (1988). Introduction to Synchrotron Radiation. Oxford University Press. 296 p.
- 366. Marlow F., Dong W. T., Hoffmann K. & Loerke J. (2002). In *Handbook of Porous Solids*, V. 5. Edited by F. Schuth, K. S. W. Sing and J. Weitkamp. Heidelberg: Wiley-VCH.
- 367. Martynov V. V., Platonov Yu., Kazimirov A., and Bilderback D. H. High-resolution X-ray multilayers. (2004). *AIP Conf. Proceedings*. V. 705 (1). P. 697–700.
- 368. Martynov, V. V., Platonov, Y., Kazimirov, A. & Bilderback, D. H. High selective x-ray multilayers. (2003). *Proc. SPIE*. V. 5195. P. 46–53.

- 369. Mathieson A. McL. A guide to the determination of operational parameters in the conventional X-ray diffractometry of a small single crystals. (1984). Austr. J. Phys. V. 37. P. 55–61.
- 370. Mathieson A. McL. & Stevenson A. W. The anatomy of Bragg reflections from small single crystals. (1996). *Cryst. Rev.* V. 6. P. 59–155.
- 371. Matsushita T. and Hashizume H. in *Handbook on Synchrotron Radiation*. V. 1, E. E. Koch, Editor. Amsterdam: North Holland, 1983. P. 261–314.
- 372. McPherson A., Wang J., Lee P.L. and Mills D.M. A new high-speed beam chopper for time-resolved X-ray studies. (2000). J. Synchrotron Rad. V. 7. P. 1–4.
- 373. McMaster W. H., Kerr Del Grande N., Mallett J. H., and Hubbell J. H. Compilation of X-Ray Cross Sections: Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-50174 Section II Revision I (1969). — 181 р. Доступно от National Technical Information Services L-3, U.S. Dept. of Commerce в Интренете: http://cars9.uchicago.edu/~newville/mcbook/.
- 374. Merrill L. & Bassett W. A. Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal X-ray diffraction studies. (1974). *Rev. Scien. Instrum.* V. 45. P. 290–294.
- 375. Michaelsen C., Ricardo P., Anders D., Schuster M., Schilling J. & Göbel H. Improved graded multilayers for XRD applications. (2000). Adv. X-ray Anal. 42. P. 308–320.
- 376. Milburn R. H. Electron scattering by an intense polarized photon field. (1963). *Phys. Rev. Lett.* V. 10. P. 75-77.
- 377. Mills D.M., Henderson C. and Batterman B. W. A fixed exit sagittal focusing monochromator utilizing bent single crystals. (1986). *Nucl. Instr. and Meth.* A. V. 246. P. 356–359.
- 378. Minicucci M. and Di Cicco A., Short-range structure in solid and liquid CuBr probed by multiple-edge *X*-ray Absorption Spectroscopy. (1997). *Phys. Rev.* V. B 56. P. 11456.
- 379. Moffat K. The frontiers of time-resolved macromolecular crystallography: movies and chirped *X*-ray pulses. (2002). *Faraday Discuss*. V. 122. P. 65–77.
- 380. Moffat K. Time-resolved biochemical crystallography: a mechanistic perspective. (2001). *Chem. Rev.* V. 101(6). P. 1569–1581.
- 381. Moffat, K. Laue diffraction. (1997). Methods in Enzymol. V. 277. P. 433-447.
- 382. Moffat K., Bilderback D., Schildkamp W. and Volz K. Laue diffraction from biological samples. (1986). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* A. V. 246. P. 627–635.
- 383. Montel M. X-ray microscopy and microradiography. (1957). N.Y.: Academic Press. P. 177–185.
- 384. Moss S. NSF awards Cornell \$18 million to develop a new source of X-rays. Cornell Chronicle. V. 36, #23, February 24, 2005.
- Доступно в Интернете: http://www.news.cornell.edu/Chronicle/05/2.24.05/ERL.html .
- 385. Mosselmans, J.F.W and Stephenson, P. Extended X-Ray Absorption Fine Structure. Simple picture of EXAFS. (1995) http://srs.dl.ac.uk/XRS/index.html .
- 386. Mourou G. and Umstadter D., Extreme light. (2002). Scientific American. May 2002. P. 81-86.

Доступно в Интернете http://www.eecs.umich.edu/USL-HFS/mourou_sciam_02.pdf .

- 387. Mourou G. A., Barty C. P. J. and Perry M. D. Ultrahigh-intensity lasers: physics of the extreme on a tabletop. (1998). *Physics Today*. V. 51, No. 1, P. 22–28.
- 388. Müller M., Burghammer M., Flot D., Riekel C., Morawe C., Murphy B. and Cedola A. Microcrystallography with an X-ray waveguide. (2000). J. Appl. Cryst. V. 33. P. 1231–1240.
- 389. Murphy J.B. Energy recovery linacs light sources: an overview. (2003). *Proceedings of the 2003 Particle Accelerator Conference*. P. 176–180.
- 390. Natoli C.R., Benfatto M., Della Longa S. and Hatada K. X-ray absorption spectroscopy: state-of-the-art analysis *J. Synchrotron Rad.* (2003). V. 10. P. 26–42.
- 391. Navrotski G.P.E. (2000). World Storage Rings. Compilation of Storage Ring Machine Parameters. Адрес в Интернете http://www.navrotski.net/XRayOptics/WorldStorageRings-MachineParameters.html.

- 392. Navrotski(1) G. Comparison of the World's Light Sources. *Product Catalog 2004–2005*. Advanced Design Consulting USA, Inc. 2004. Sect. 4. 11 p.
- 393. Navrotski(2) G. A Synchotron Primer. *Product Catalog 2004–2005*. Advanced Design Consulting USA, Inc. 2004. Sect. 3. 21 p.
- 394. Neder R.B., Burghammer M., Grasl Th., Schulz H., Bram A., Fiedler S., Riekel Ch. Single crystal diffraction by submicrometer sized kaolinite; observation of Bragg reflections and diffuse scattering. (1996). *Zeitschrift für Kristallogr.* V. 211, 763–765.
- 395. Neder R. B., Burghammer M., Grasl T., Schulz, H. Mounting an individual submicrometer sized crystal. (6). (1996). Z. Kristallogr. V. 211. P. 365–367.
- 396. Neil G. R., and Jefferson Lab FEL Team. Industrial applications of the Jefferson Lab high-power free-electron laser. (1998). *Nuc. Instr. Meth. Phys. Res.* B. V. 144. P. 40–49.
- 397. Newville, M. (2003,a). *Fundamentals of XAFS*. Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, Chicago, IL. USA. Revision 1.4. July 20, 2003. 36 р. Доступно в Интернете: http://cars9.uchicago.edu/xafs/xas_fun/ или http://cars9.uchicago.edu/xafs/NSLS_2004/Newville_Intro.pdf
- 398. Newville M. (2003,b). Introduction to XAS. (Presentation at EXAFS Data Collection and Analysis Workshop). NSLS, July, 2003. Доступно в Интернете: http://cars9.uchicago.edu/xafs/xas_fun/ или http://cars9.uchicago.edu/xafs/NSLS_2003/Newville.pdf.
- 399. Nordfors, B. The statistical error in X-ray absorption measurements. (1960). Ark. Fys. V. 18.
 P. 37–47.
- 400. Ogata C.M. MAD phasing grows up. (1998). Nature Struct. Biol. V. 5(8s), 638-640.
- 401. Ohsumi K., Hagiya K., Ohmasa M. Development of a system to analyse the structure of a submicrometre-sized single crystal by synchrotron X-ray diffraction. (1991). J. Appl. Crystallogr. V. 24. P. 340-348.
- 402. Olczak A., Cianci M., Hao Q., Rizkallah P.J., Raftery J. & Helliwell J.R. S-SWAT (softer single-wavelength anomalous technique): potential in high-throughput protein crystallography. (2003). *Acta Cryst.* A. V. 59. P. 327–334.
- 403. Ozawa Y., Pressprich M. R. & Coppens P. On the analysis of reversible light-induced changes in molecular crystals. (1998). J. Appl. Cryst. V. 31. P. 128-135.
- 404. PAC2003. Proceedings of *the 2003 Particle Accelerator Conference*. Portland, Oregon U.S.A. May 12–16, 2003. Edited by J. Chew, P. Lucas, and S. Webber. N.Y.: IEEE Press. Доступно в Интернете: http://accelconf.web.cern.ch/accelconf/p03/HTML/TOC.HTM.
- 405. Padmore H. The ALS as a source of intermediate-energy X Rays. (1998). *Workshop on scientific directions at the ALS*, March 23–25, 1998. Summary and reports of the working groups. P. 230–239. Доступно в Интернет http://www-als.lbl.gov/als/workshops/scidirecthtml/TOC.html —

сравнение результатов модернизации источников СИ.

406. Paratt, L.G. Use of synchrotron orbit-radiation in X-ray physics. (1959). *Rev. Sci. Instrum.*V. 30. P. 297–299.
(Double crystal fixed exit monochromator was proposed using a synchrotron as an x-ray

source for crystallography.)

- 407. Parrish W., Hart M. and Huang T.C. Synchrotron X-ray polycrystalline diffractometry. (1986). J. Appl. Cryst. V. 19. P. 92–100.
- 408. Pascarelli S. Studies on systems at extreme conditions. *ESRF Higlihts* (2003). Доступно в Интернете: http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Publications/Highlights/2003.
- 409. Paturle A., Graafsma H., Sheu H.-S. Coppens P. and Becker P. Measurement of the piezoelectric tensor of an organic crystal by the *x*-ray method: The nonlinear optical crystal 2-methyl 4-nitroaniline. (1991). *Phys. Rev.* B. V. 43. P. 14683–14691.
- 410. Pawley G.S. EDINP, the Edinburgh powder refinement program. (1980). J. Appl. Crystallogr. V. 13. P. 630–633.
- 411. Perutz, M.F. Isomorphous replacement and phase detrmination in noncentrosymmetric space groups. (1956). *Acta Cryst.* V. 9. P. 867–873.

- 412. Petricek V., Gao Y., Lee P. and Coppens P. X-ray analysis of the incommensurate modulation in the 2:2:1:2 Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor including the oxygen atoms. (1990). *Phys. Rev.* B. V. 42. P. 387–392.
- 413. *Photon Production Laboratory brochure*. (2005). Shiga, Japan. 4 р. Доступна в Интенете: http://www.photon-production.co.jp/e/PPL-LitCD.html.
- 414. Pogorelsky I. V., Ben-Zvi I., Hirose T., Kashiwagi S., Yakimenko V., Kusche K., Siddons P., Skaritka J., Kumita T., Tsunemi A., Omori T., Urakawa J., Washio M., Yokoya K., Okugi T., Liu Y., He P., and Clineet D. Demonstration of 8 · 10¹⁸ photons/second peaked at 1.8 Å in a relativistic Thomson scattering experiment. (2000). *Phys. Rev. Special Topics – Accel. Beams.* V. 3. P. 090702. 8 p.
- 415. Proietti M. G., Renevier H., Hodeau J. L., Garcia J., Berar J. F., and Wolfers P. Diffractionanomalous-fine-structure spectroscopy applied to the study of III–V strained semiconductors. (1999). *Physical Review* B. V. 59(8). P. 5479–5492
- 416. Rabinovich D. and Lourie B. Use of polychromatic Laue method for short-exposure X-ray diffraction data acquisition. (1987). *Acta Cryst.* A. V. 43. P. 747–780.
- 417. Rajagopal S., Kostov K.S., Moffat K. Analytical trapping: extraction of time-independent structures from time-dependent crystallographic data. (2004). J. Struct Biol. V. 147(3). P. 211–222.
- 418. Rakowsky G., Lynch D., Blumand E.B. and Krinsky S. NSLS in-vacuum undulators and mini-beta straights. (2001). *Proceedings of the* 2001 *Particle Accelerator Conference*, *Chicago*. N.Y.: IEEE Press, 2001. P. 2453–2455.
- 419. Ramaseshan S. and Abrahams S.C. (editors). *Anomalous Scanering*, Proceedings of an Inter-Congress Conference, IUCr., Madrid, April 1974: Munksgaard, Copenhagen, 1975.
- 420. Ravel B., Newville M., Cross J.O., Bouldin C.E. Analysis of DAFS Fine Structure and Background. (1995). Physica B. V. 208&209(1-4). P. 145-147,
- 421. Ravelli R. B. G., Hezemans A. M. F., Krabbendam H. & Kroon J. Towards automatic indexing of the Laue diffraction pattern. (1996). J. Appl. Cryst. V. 29. P. 270–278.
- 422. Reeuwijk S. J. van, Puig-Molina A. & Graafsma H. Electric-field-induced structural changes in deuterated potassium dihydrogen phosphate. (2000). *Phys. Rev.* B. V. 62. P. 6192–6197.
- 423. Rehr J. J. and Albers R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. (2000). *Reviews of Modern Physics.* V. 72. P. 621–654.
- 424. Rehr J. J., and Albers R. C. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to X-ray-absorption fine structure. (1990). *Phys. Rev.* V. B41. P. 8139–8149.
- 425. Rehr J. J., Albers R.C. and Zabinsky S. I. High-order multiple scattering calculations of x-ray-absorption fine structure. (1992). *Physical Review Letters*. V. 69(23). P. 3397–3400.
- 426. Rehr J. J. and Ankudinov A. L. Progress and challenges in the theory and interpretation of *X*-ray spectra. (2001). *J. Synchrotron Rad.* V. 8. P. 61–65
- 427. Rehr J. J. and Ankudinov A. L. New developments in the theory and interpretation of *X*-ray spectra based on fast parallel calculations *J. Synchrotron Rad.* 2003. V. 10. P. 43–45.
- 428. Ren Z., Bourgeois D., Helliwell J.R., Moffat K., Srajer V., and Stoddard B.L. Laue crystallography: coming of age. (1999). *J. Synchrotron Rad.* V. 6. P. 891–917.
- 429. Ren Z., Ng K., Borgstahl G.E.O., Getzoff E.D. & Moffat K. Quantitative analysis of time-resolved Laue diffraction patterns. (1996). J. Appl. Cryst. V. 29. P. 246–260.
- 430. Ren Z. & Moffat K. Quantitative analysis of synchrotron Laue diffraction pattern in macromolecular crystallography. (1995a). J. Appl. Cryst. V. 28. P. 461–481.
- 431. Ren Z., and Moffat K. Deconvolution of energy overlaps in Laue diffraction. (1995, b). J. Appl. Cryst. V. 28. P. 482–493.
- 432. Renzi M. J., Tate M. W., Ercan A., Grunerb S. M., Fontes E., Powell C. F., MacPhee A. G., Narayanan S., Wang J., Yue Y. and Cuenca R. Pixel array detectors for time resolved radiography. (2002). *Review of Scientific Instruments*. V. 73. P. 1621–1624.
- 433. Riekel C. Recent developments in microdiffraction on protein crystals. (2004). J. Synchrotron Rad. V. 11. P. 4–6.

- 434. Riekel C. New avenues in x-ray microbeam experiments. (2000). Rep. Prog. Phys. V. 63 233-262.
- 435. Rietveld H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. (1967). Acta Crystallogr. V. 22. P. 151–152.
- 436. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. (1969). J. Appl. Crystallogr. V. 2. P. 65-71
- 437. Rodriguez J. A., Hanson J. C., Frenkel A. I., Kim J. Y., and Perez M. Experimental and Theoretical Studies on the Reaction of H2 with NiO: Role of O Vacancies and Mechanism for Oxide Reduction. (2002). J. Am. Chem. Soc. V. 124, No. 2. P. 346–354.
- 438. Rossi B. High Energy Particles, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1952.
- 439. Rossi G., Renzi M., Eikenberry E. F., Tate M. W., Bilderback D., Fontes E., Wixted R., Barna S. and Gruner S.M. Tests of a prototype pixel array detector for microsecond timeresolved X-ray diffraction. (1999). J. Synchrotron Rad. V. 6. P. 1096–1105.
- 440. Saldin E. L., Schneidmiller E. A., Yurkov M. V. (2000). *The Physics of Free Electron Lasers*. Springer, Berlin-Heidelberg. 464 p.
- 441. Salem S. I. and Lee P. L. Experimental widths of *K* and *L X*-ray lines. (1976). *Atomic Data and Nuc. Data Tables.* V. 18. P. 233–241.
- 442. San-Miguel A., Libotte H., Gaspard J.P., Gauthier M. and Pascarelli S. High-pressure evolution of the electronic and local structure of bromine. *ESRF Higlihts* (2003). В Интернете: http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Publications/Highlights/2003/XASMS/XASMS02/
- 443. Sato K., Kudo T., Suzuki M. and Ishikawa T. Development of a position sensitive ionization chamber with backgammon electrodes as a beam position monitor for SR experiments. *SPring-8 Annual Report.* 1998. P. 181–182.
- 444. Sato K., Toyokawa H., Kohmura Y., Awaji M., Suzuki M. and Ishikawa T. The behavior of ionization chambers and the criterion of high applied voltage under the high current storage ring operation. *SPring-8 Annual Report*. 1998. P. 179–180.
- 445. Sato K., Toyokawa H., Kohmura Y., Ishikawa T. and Suzuki M. The behavior of ionization chambers under the irradiation of high flux *x*-ray beam. *SPring-8 Annual Report.* 1997. P. 225-227.
- 446. Sayers D. E., Stern E. A. and Lytle F. W. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray absorption fine structure. (1971). *Physical Review Letters*. V. 27(18). P. 1204–1207.
- 447. Sheldrick G. M. (1997). SHELXL97. Program for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany.
- 448. Schiekel M. & Jugelt P. State and trends in energy dispersive X-ray analysis. (1986). *Meet. Radioisotope Appl. and Radiat. Proc. Ind.* (Leipzig 23–25 Sept. 1985). V. 1. P. 511–537.
- 449. Schoenlein R. W., Leemans W. P., Chin A. H., Volfbeyn P., Glover T. E., Balling P., Zolotorev M., Kim K.-J., Chattopadhyay S., and Shank C. V. Femtosecond X-ray pulses at 0.4 Å generated by 90 ° Thomson scattering: a tool for probing the structural dynamics of materials. (1996). *Science*. V. 274. P. 236–238.
- 450. Schroer C. G., Kuhlmann M., Hunger U. T., Günzler T. F., Kurapova O., Feste S., Frehse F., Lengeler B., Drakopoulos M., Somogyi A., A. Simionovici S., Snigirev A., Snigireva I., Schug C., Schröder W. H. Nanofocusing parabolic refractive x-ray lenses. (2003). *Applied Physics Letters* V. 82(9). P. 1485–1487.
- 451. Schroer C. G., Lengeler B., Benner B., Kuhlmann M., Günzler T. F., Tümmler J., Rau C., Weitkamp T., Snigirev A., Snigireva I. Parabolic compound refractive lenses for hard X-rays. (2001). in Advances in X-Ray Optics, A. Freund, T. Ishikawa, A. M. Khounsary, D. C. Mancini, A. G. Michette, S. Oestreich, eds. Proceedings of SPIE. V. 4145. P. 274–284.
- 452. Schroer C. G., Tümmler J., Lengeler B., Drakopoulos M., Snigirev A., Snigireva I. Compound refractive lenses: high quality imaging optics for the XFEL. (2001). in *X-Ray FEL Optics and Instrumentation*, D.M. Mills, H. Schulte-Schrepping, J.R. Arthur, eds., Proceedings of SPIE V. 4143. P. 60–68.

- 453. Schuster S. M. & Göbel H. Application of graded multilayer optics in X-rat diffraction. (1997). Adv. X-ray Anal. V. 39. 57-71.
- 454. Schuster M.& Göbel H. Calculation of improvement to HRXRD system through-put using curved graded multilayers. (1996). J. Phys. D: Appl. Phys. V. 29. P. 1677–1679.
- 455. Schuster M.& Göbel H. Parallel-beam coupling into channel-cut monochromators using curved graded multilayers. (1995). J. Phys. D: Appl. Phys. V. 28. P. A270-A275.
- 456. Schuster M., Göbel H., Brügemann L., Bahr D., Burgäzy F., & Mai H. Latterally graded multilayer optics for X-ray analysis. (1999). *Proceedings of SPIE*. V. 3767. P. 183–198.
- 457. Schwinger J. On the classical radiation of accelerated electrons. (1949). *Phys. Rev.* V. 75. P. 1912–1925.
- 458. Sears V. F. Optimum sample thickness for total cross section measurements. (1983). Nucl. Instrum. Methods. V. 213. P. 561–562.
- 459. Seemann, H. Eine focussierende runtgenspektroskopische Anordnung für Kristallpulver. (1919). Ann. Phys. V. 59. P. 455–464.
- 460. Sham T.-K. Chemical Applications of Synchrotron Radiation (Advanced Series in Physical Chem. – V. 12). Ed. by T.-K. Sham. World Scientific Pub. Co. Ltd., 2002. 1304 p.
- 461. Shankland K., David W.I.F., and Csoka T. Crystal structure determination from powder diffraction data by the application of a genetic algorithm. (1997). *Zeitschrift für Kristallogr.* V. 212(8). P. 550–552.
- 462. Sheldrick G. M. SHELX: applications to macromolecules. (1998). In: *Direct methods for solving macromolecular structures*. (Ed. S. Fortier) P. 401-411. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- 463. Schneider T.R. and Sheldrick G.M. Substructure solution with SHELXD. (2002). *Acta Cryst.* D. V. 58. P. 1772–1779.
- 464. Shen Q. Expected Performance of the Proposed Cornell ERL X-ray Source. (2004). CHESS. April 14, 2004.
 Recomposed Automatical States and Control and Control

Доступно в Интернете: http://erl.chess.cornell.edu/papers/papers.htm .

- 465. Shrive M.K., Clifton I.J., Hajdu J. & Greenhough T.J. Laue film integration and deconvolution of spatially overlapping reflections. (1990). J. Appl. Cryst. V. 23. P. 169–174.
- 466. Shu D., Xia Zh., Ding H., Barraza J., Kuzay T. M., Haeffner D. and Ramanathan M. Progress of the APS high-heat-load x-ray beam position monitor development. *The Advanced Photon Source User Activity Report, Argonne National Laboratory Report ANL-00/5.* Instrumentation and Techniques. January 2001.
- 467. Shu D., Barraza J., Ding H., Kuzay T. M., and Ramanathan M. Progress of the APS High Heat Load X-ray Beam Position Monitor Development. (1997). *Synchrotron Radiation Instrumentation:* Tenth U.S. National Conference, E. Fontes, ed. (AIP). P. 173–177.
- 468. Singh O. and Decker G. Operational Experience with X-Ray Beam Position Monitors at the Advanced Photon Source. *Proceedings of the 2001 Particle Accelerator Conference*, Chicago. P. 539–543.
- 469. Skrinsky A.N. and Vinokurov N.A. (1979). Proc. 6th Nat. Conf. on Charge Particle Accelerators. JINR. V. 2. Dubna, 1979. Р. 233. описание проекта ЛИНАК-рекуператора.
- 470. Skrinsky A. N. and Vinokurov N. A. (1978). *Preprint INP* 78-88, Novosibirsk описание проекта ЛИНАК-рекуператора
- 471. Snigirev A., Kohn V., Snigireva A., and Lengeler B. A compound refractive lens for focusing high-energy *x*-rays. (1996). *Nature*. V. 384. P. 49–51.
- 472. Snigirev A., Koh V., Snigireva I., Souvorov A. and Lengeler B., Focusing high-energy X rays by compound refractive lenses. (1998). *Appl. Optics.* V. 37(4). P. 653–662.
- 473. Soldatov A. V., Ivanchenko T. S., Kovtun A. P., Della Longa S., and Bianconi A. Spindependent Mn K-edge XANES of MnO and MnF2: Full multiple-scattering analysis. (1995). *Phys. Rev.* B. V. 52. P. 11757–11762.
- 474. Soldatov A. V., Ivanchenko T. S., Della Longa S., Kotani A., Iwamoto Y., and Bianconi A., Crystal-structure effects in the Ce L₃-edge x-ray-absorption spectrum of CeO₂: Multiplescattering resonances and many-body final states. (1994). *Phys. Rev.* B. V. 50. P. 5074–5080

- 475. Sørensen A. H. Channeling, bremsstrahlung and pair creation in single crystals. (1996). *Nucl. Instrum. Methods*, B. V. 119. P. 2-29.
- 476. Sorensen L. B., Cross J. O., Newville M., Ravel B., Rehr J. J., Stragier H., Bouldin C. E., and Woicik J. C. Diffraction anomalous fine structure: unifying x-ray diffraction and x-ray absorption with DAFS. (1994). In: Resonant Anomalous X-Ray Scattering: Theory and Applications. Eds. G. Materlik, C. J. Sparks, and K. Fischer. North-Holland, 1994. P. 389–420.
- 477. Sparks C. J., Borie Jr. B. S., Hastings J. B. X-ray monochromator geometry for focusing synchrotron radiation above 10 keV. (1980). *Nucl. Instr. and Meth.* V. 172. P.237–242;
- 478. Sparks C. J., Ice Jr. G. E., Wong J. and Batterman B. W. Sagittal focusing of synchrotron *x*-radiation with curved crystals. (1982). *Nucl. Instr. and. Meth.* V. 195. P. 73–78.
- 479. SPring-8 Research Frontiers 2003. Editor Seishi Kikuta. SPring-8 / JASRI. July 2004. 152 p.

Доступно в Интернете http://www.spring8.or.jp/e/publication-3-e.html.

- 480. Šrajer V., Crosson S., Schmidt M., Key J., Schotte F., Anderson S., Perman B., Ren Z., Teng T.-Y., Bourgeois D., Wulff M. & Moffat K. Extraction of accurate structure-factor amplitudes from Laue data: wavelength normalization with wiggler and undulator X-ray sources. (2000). J. Synchrotron Rad. V. 7. P. 236-44.
- 481. Šrajer V., Teng T.-Y., Ursby T., Pradervand C., Ren Z., Adachi S., Schildkamp W., Bourgeois D., Wulff M. & Molfat, K. Photolysis of the carbon monoxide complex of myoglobin: nanosecond time-resolved crystallography. (1996). *Science*. V. 274. P. 1726–1729
- 482. Ståhl, K. On the use of CPS120 data in Rietveld analysis (1993). *Materials Science Forum*. V. 133–136. P. 273–278.
- 483. Stern E. A. and Heald S. M. X-ray filter assembly for fluorescence measurements of x-ray absorption fine structure. (1979). *Rev. Sci. Instr.* V. 50. P. 1579–1582.
- 484. Stern E. A., Sayers D. E., Lytle F. W. Extended *x*-ray-absorption fine-structure technique. III. Determination of physical parameters. (1975). *Phys. Rev.* B V. 11. P. 4836–4846
- 485. Stöhr J. *NEXAFS Spectroscopy* (Springer Series in Surface Sciences, V.25), Springer, New York, 1992. Springer Verlag, June 1996. 177 p.
- 486. Stöhr J. and Anders S. X-ray spectro-microscopy of complex materials and surfaces. (2000). *IBM J. Res. Develop.* V. 44, No. 4. P. 535–551.
- 487. Stöhr J. and Samant M. Liquid crystal alignment by rubbed polymer surfaces: a microscopic bond orientation model. (1999). J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. V. 98–99. P. 189–207.
- 488. Straube E., Hohlwein D. and Zeiske Th. Diffuse scattering investigations with a graphite double monochromator for X-ray synchrotron radiation: YBarCu3O6 and KNbO3. (1998). J. Appl. Cryst. V. 31. P. 169–175.
- 489. Suortti P., Hastings J.B. and Cox D.E. Powder diffraction with synchrotron radiation. II. Dispersion factors of Ni. (1985). *Acta Cryst.* A. V. 41. P. 417–420.
- 490. Takahashi N. Compact superconducting SR ring for X-ray lithography. (1987). Nucl. Instrum. Methods, B. V. 24/25. P. 425-428.
- 491. Tang X. C. NSF Approves New C. U. *X*-Ray System. *Cornell Daily Sun*, V. 121, #100, March 2, 2005. Доступно в Интернете:
 - http://www.cornellsun.com/vnews/display.v/ART/2005/03/02/42255f0e5eb48
- 492. Tate M., Eikenberry E., Gruner S. M. «CCD detectors». (2001). Part 7.2 in *International Tables for Crystallography*. V. F. Eds. M. Rossmann & E. Arnold. IUCr, Kluwer Academic Publisher. P. 148–153.
- 493. Telnov V. Laser cooling of electron beams for linear colliders. (1997). Phys. Rev. Lett. V. 78. P. 4757–4760.
- 494. Templeton D. H. & Templeton L. K. Polarized Dispersion of X-rays in Pyrite. (1997). Acta Cryst. A. V. 53. P. 352–355.
- 495. Templeton D. H. & Templeton L. K. Polarized Dispersion for *X*-rays Scattered by an Aromatic Bromide. (1995). *J. Synchrotron Rad.* V. 2. P. 31–35.

- 496. Templeton D. H. & Templeton L. K. Polarized dispersion, glide-rule-forbidden reflections and phase determination in barium bromate monohydrate. (1992). *Acta Cryst.* A. V. 48. P. 746–751.
- 497. Templeton D. H. & Templeton L. K. Phase determination by polarized dispersion in vanadyl sulfate pentahydrate. (1991). *Acta Cryst.* A. V. 47. P. 414– 420.
- 498. Templeton D. H. & Templeton L. K. Polarization anisotropy of anomalous scattering in lithium iodate and effect of K-level width. (1989). *Acta Cryst.* A. V. 45. P. 39–42.
- 499. Templeton L. K. & Templeton D. H. *K*-edge anomalous scattering in zinc tartrate hydrate. (1988). *J. Appl. Cryst.* V. 21. P. 558–561.
- 500. Templeton D. H. & Templeton L. K. Biaxial tensors for anomalous scattering of *X*-rays in selenolanthionine. (1988). *Acta Cryst.* A. V. 44. P. 1045–1051.
- 501. Templeton D. H. & Templeton L. K. X-ray birefringence, forbidden reflections, and direct observation of structure-factor phases. (1987). Acta Cryst. A. V. 43. P. 573–574.
- 502. Teo B.-K. and Joy D.C. (editors). (1981). *EXAFS-spectroscopy. Techniques and applications.* N.Y.: Plenum Press 275 p.
- 503. Terwilliger T. C. and Berendzen J. Automated MAD and MIR structure solution. (1999). *Acta Crystallographica*. V. D55. P. 849-861.
- 504. Thompson A.C. X-ray detectors. (2001). In: X-ray data booklet. (Second edition). LBNL, University of California Berkeley. Доступно в Интернете: http://xdb.lbl.gov/
- 505. Thompson A.C. and Vaughan D. (2001). *X-ray data booklet*. (Second edition). LBNL, University of California Berkeley, Доступно в Интернете: http://xdb.lbl.gov/
- 506. Thomson J. J. *Conduction of Electricity through Gases*. (1906) 2nd ed. Cambridge University Press, 321 p.
- 507. Tigner M. A possible apparatus for electron clashing-beam experiments. (1965). Nuovo Cimento. V. 37. P. 1228-1231.
- 508. Tolentino H., Dartyge E., Fontaine A. and Tourillon G. Improved optics of the energy dispersive spectrometer for X-ray absorption spectroscopy. (1989). *Physica B: Condensed Matter.* V. 158. P. 317–321.
- 509. Tolentino H., Dartyge E., Fontaine A. and Tourillon G. X-ray absorption spectroscopy in the dispersive mode with synchrotron radiation: optical considerations. (1988). J. Appl. Cryst. V. 21. P. 15–22.
- 510. Tsai Y.S. Pair production and bremsstrahlung of charged leptons. (1974). *Rev. Mod. Phys.* V. 46. P. 815-851.
- 511. Tyson T.A. Applying XAS to your research: Theory overview and application to YBCO. (2003). Department of Physics New Jersey Institute of Technology. - 28 p.
- 512. Underwood J. H. Multilayers and crystals. (2001). Section IV In: X-ray data booklet. (Second edition). LBNL, University of California Berkeley. Доступно в Интернете: http://xdb.lbl.gov/Section4/Sec_4-1.html.
- 513. Underwood. J. H. and Barbee T. W. Layered synthetic microstructures as Bragg diffractors for X rays and extreme ultraviolet: theory and predicted performance. (1981). *Appl. Opt.* V. 20. 3027–3034.
- 514. Varnasseri S. The beam diagnostics for SESAME. PAC 2005 Proceedings, Tennessee, US, May 2005.
- 515. Vedrinskii R. V., Kraizman V. L., Novakovich A. A., Demekhin Ph. V., Urazhdin S. V. Preedge fine structure of the 3d atom *K* X-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. (1998). *J. of Phys.: Condens. Matter.* V. 10, p. 9561–9580.
- 516. Vignola G., Amro A., Attal M., Makahleh F., Shehab M M., Varnasseri S. SESAME in Jordan. *PAC 2005 Proceedings*, Tennessee, US, May 2005.
- 517. Vorontsov I.I. and Coppens P. On the refinement of time-resolved diffraction data: comparison of the random-distribution and cluster-formation models and analysis of the

light-induced increase in the atomic displacement parameters. (2005). J. Synchrotron Rad. V. 12. P. 488-493.

- 518. Walsh M. A., Dementieva I., Evans G., Sanishvili R., and Joachimiak A. Taking MAD to the extreme: ultrafast protein structure determination. (1999). *Acta Cryst.* D. V. 55. P. 1168–1173.
- 519. Walsh M. A., Evans G., Sanishvili R., Dementieva I. and Joachimiak A. MAD data collection current trends. (1999). Acta Cryst. V. D55. P. 1726–1732.
- 520. Wiedemann H. (2002) Synchrotron Radiation. Springer Verlag. 274 p.
- 521. Will G., Masciocchi N., Hart M. and Parrish W., Ytterbium L_{III} -edge anomalous scattering measured with synchrotron radiation powder diffraction. (1987). *Acta Cryst.* A. V. 43. P. 677–683.
- 522. Windt D. *Multilayer X-Ray Optics* (Columbia Astrophysics Laboratory). 2004. Адрес в Интернете: http://cletus.phys.columbia.edu/~windt/xrm/index.html.
- 523. Windt D. L. Periodic and depth-graded Cu/Si multilayer films for hard X-ray optics. (1999). *App. Phys. Letters.* V. 74. P. 2890–2892.
- 524. Windt D. L. Multilayer films for figured X-ray optics. (1998). Proc. SPIE. V. 3448. P. 280–290.
- 525. Winick H. (1980a) Properties of synchrotron radiation. In: *Synchrotron Radiation Research*, 11–25, H. Winick and S. Doniach, eds. New York: Plenum Press. Синхротронное излучение. Свойства и применения. Пер. с англ. М., 1981.
- 526. Winick H. and Doniach S. (editors). Synchrotron Radiation Research. Edited by H. Winick and S. Doniach. New York; London: Plenum Press, 1980. (см. также «Синхротронное излучение, свойства и применение». Пер. с английского (под ред. К. Кунца), М.: Мир, 1981.
- 527. Wong J., Lytle F. W., Mesmer R. P. and Maylotte D. H. *K*-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. (1984). *Phys. Rev.* V. B30. P. 5596–5610.
- 528. Wood I.G., Thompson P. and Mathewman J.C. A crystal structure refinement from Laue photographs taken with synchrotron radiation. (1983). *Acta Cryst.* B. V. 39. P. 543–547.
- 529. Wu G., Rodrigues B.L. and Coppens P. The correction of reflection intensities for incomplete absorption of high-energy *X*-rays in the CCD phosphor. *J. Appl. Cryst.* (2002). V. 35. P. 356–359.
- 530. Wulf G. Über die Kristallröntgenogramme. (1913). Physikalische Zeitschrift, Bd. 14. S. 217–220. Перепечатка на русск. яз. в кн.: Ю. В.Вульф. Избранные труды по кристаллофизике и кристаллографии. М.-Л.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1952. 326 с.
- 531. Wulff M., Plech A., Eybert L., Schotte F. and Afinrud P. (2003). The realization of subnanosecond pump and probe experiments at the ESRF. *Faraday Discuss*. V. 122. P. 13–26.
- 532. Wulff M., Schotte F., Naylor G., Bourgeois D., Moffat K. and Mourou G. Time-resolved structures of macromolecules at the ESRF: Single-pulse Laue diffraction, stroboscopic data collection and femtosecond flash photolysis. (1997). *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res.* A. V. 398. P. 69–84.
- 533. X-ray data booklet. (Second edition). A. C. Thompson and D. Vaughan editors. LBNL University of California: CXRO & ALS. (2001). — 457 р. Доступно в Интернете: http://xdb.lbl.gov/xdb.pdf.
- 534. Yamada H. Features of the portable synchrotrons named MIRRORCLE. (2004). AIP Conf. Proc. V. 716. P. 12–17.
- 535. Yamada H. The smallest electron storage ring for high-intensity far-infrared and hard X-ray productions. (1998). J. Synchrotron Rad. V. 5. P. 1326–1331.
- 536. Yamada H., Mochizuki-Oda N., and Sasaki M. (editors). International Symposium on Portable Synchrotron Light Sources and Advanced Applications. Shiga, Japan, 13–14 January 2004. AIP Conference Proceedings. V. 716, © 2004 American Institute of Physics. 238 p.

- 537. Yang W., Hendrickson W. A., Crouch R. J. and Satow Y. Structure of ribonuclease H phased at 2 Å resolution by MAD analysis of the selenomethionyl protein. (1990). *Science*. V. 272. P. 1606–1614
- 538. Yang X., Ren Z. & Moffat K. Structure refinement against synchrotron Laue data: strategies for data collection and reduction. (1998). *Acta Cryst.* V. D54. P. 367–377.
- 539. Yatsenko A. V., Chernyshev V. V., Kurbakov A. I. and Schenk H. *p*-Phenylazoaniline hydrochloride from powder data: protonation site and UV-visible spectra. (2000). *Acta Cryst.* C. V. 56. P. 892–894.
- 540. Young R.A. (Editor) *The Rietveld Method*. (IUCr Monographs on Crystallography, 5). IUCr, Oxford University Press, 1995. 312 p.
- 541. Young R.A., Prince E. and Sparks R.A. Suggested guidelines for the publication of Rietveld analyses and pattern decomposition studies. (1982). J. Appl. Crystallogr. V. 15. P. 357–359.
- 542. Young R.A. and Wiles D.B. Profile shape functions in Rietveld refinements. (1982). J. Appl. Crystallogr. V. 15. P. 430–438
- 543. Zabinsky S. I., Rehr J. J., Ankudinov A., Albers R. C., and Eller M. J. Multiple Scattering Calculations of X-ray Absorption Spectra. (1995). *Phys. Rev.* B. V. 52. P. 2995–3009.
- 544. Zachariasen W.H. (1945). *Theory of X-ray diffraction in crystals*. N.Y.: John Willey. P. 105–106.
- 545. Zaleski J., Wu G. and Coppens P. On the correction of reflection intensities recorded on imaging plates for incomplete absorption in the phosphor layer. J. Appl. Cryst. (1998). V. 31. P. 302–304.
- 546. Zelinsky A., Androsov V., Bulyak E., Drebot I., Gladkikh P., Grevtsev V., Ivashenko V., Karnaukhov I., Lapshin V., Markov V., Mocheshnikov N., Mytsykov A., Peev F., Rezaev A., Shcherbakov A., Skomorokhov V., Skyrda V., Telegin Y., Trotsenko V., Botman J. I. M., R. Tatchyn, Lebedev A., and Agafonov A. Status of Kharkov X-ray generator based on Compton scattering NESTOR. (2004). *EPAC 2004 — Proceedings*, Lucerne, Switzerland. P. 2412–2414. Доступно в Интернете: http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/e04/HTML/AUTHOR.HTML.
- 547. Zelinsky A., Bulyak E., Gladkikh P., Karnaukhov I., Mytsykov A., Shcherbakov A., Tatchyn R. The operation modes of Kharkov X-ray generator based on Compton scattering NESTOR. (2004). *EPAC 2004 Proceedings*, Lucerne, Switzerland. P. 1428–1430. Доступно в Интернете: http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/e04/HTML/AUTHOR.HTML.
- 548. Ziegler E., Hignette O., Morawe C. & Tucoulou R. High-efficiency tunable X-ray focusing optics using mirrors and laterally-graded multilayers. (2001). *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* V. A467–468. P. 954–957.