

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Трудового Красного Знамени

Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова

ПРОБЛЕМЫ



СОВРЕМЕННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Серия основана в 1989 году

Методы структурного анализа

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ



МОСКВА «НАУКА» 1989

4. Kojama H., Okada K., Iton C. Automatic heavy-atom analysis of some organic compounds // Acta crystallogr. B. 1970. Vol. 26, N 3. P. 444—447.
5. Сирота М. И., Симонов В. И. Уточнение фаз структурных амплитуд при расшифровке кристаллических структур суперпозиционным методом // Кристаллография. 1970. Т. 15, № 4. С. 681—685.
6. Буквецкая Л. В., Шишова Т. Г., Андрианов В. И., Симонов В. И. Автоматизированная процедура уточнения фаз структурных амплитуд // Там же. 1977. Т. 22, № 3. С. 494—497.
7. Андрианов В. И., Шибанова Т. А., Симонов В. И. Практика применения и развитие метода автоматического уточнения фаз структурных амплитуд // Там же. 1987. Т. 32, № 1. С. 41—44.
8. Simonov V. I. Phase refinement by the method of modification and Fourier transformation of an approximate electron density distribution // Crystallographic computing techniques. Copenhagen: Munksgaard, 1976. P. 138—143.
9. Расцветаева Р. К., Андрианов В. И., Володина А. И. Кристаллическая структура $\text{CsInH}_2(\text{SeO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277, № 4. С. 871—875.
10. Андрианов В. И. Экстраполяционная процедура ускорения сходимости процесса автоматического уточнения фаз структурных амплитуд // Кристаллография. 1989. Т. 34, № 3. С. 592—597.
11. Андрианов В. И. APEN-85 — развитие системы кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORD, CM-4 и ЕС // Там же. 1987. Т. 32, № 1. С. 228—231.
12. Асланов Л. А., Сотман С. С., Рыбаков В. Б. и др. Структуры молекул кислого фосфита 2-о-метил-3,5-метиленксилитана в кристаллах // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20, № 6. С. 1122—1124.
13. Сорокина Н. И., Андрианов В. И., Малахова Л. Ф., Фурманова Н. Г. Кристаллическая структура $\text{CdCl}_2\text{KCl} \cdot 3\text{RbCl}$ // Кристаллография. 1987. Т. 32, № 6. С. 1529—1530.
14. Никитин А. В., Андрианов В. И., Мясникова Р. М. и др. Кристаллическая и молекулярная структура гептанитрата β -метилцеллобиозида // Там же. 1986. Т. 31, № 4. С. 676—680.
15. Main P., Hull S. E. The recognition of molecular fragments in E maps and electron density maps // Acta crystallogr. A. 1978. Vol. 34, N 3. P. 353—361.

УДК 548.73

Г. В. Фетисов, Л. А. Асланов

РАЗВИТИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ В ПРЕЦИЗИОННОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

Введение

В последние годы рентгеноструктурный анализ стал широко применяться для изучения электронных распределений, заселенности атомных позиций и тепловых колебаний атомов в кристаллах. При создании материалов с особыми свойствами весьма полезными оказываются данные о кристаллической структуре и распределении электронной плотности при условиях, близких к условиям использования кристаллов в технике, т. е. под воздействием электрических, магнитных, электромагнитных и т. п. полей при заданных температурах. При воздействии электрическим, магнитным или электромагнитным полем происходит изменение электронного

состояния кристалла, приводящее к изменению интенсивности рентгеновских дифракционных отражений по сравнению с дифракционной картиной в нормальных условиях. Оценки величины эффекта [1] показывают, что для определенного круга объектов рентгенодифракционный метод способен надежно фиксировать, например, перераспределение электронной плотности под действием света в области собственного поглощения.

Для проведения подобных исследований необходимо выполнение по крайней мере следующих условий. Во-первых, прецизионное проведение дифракционных измерений и получение точных и надежных значений модулей структурных амплитуд $|F(h)|$, не искаженных систематическими и случайными ошибками эксперимента. Во-вторых, при измерениях на образцах, находящихся под внешними воздействиями, необходимо получать весь набор $|F(h)|$ при неизменной ориентации направления воздействия относительно кристаллографических направлений исследуемого образца.

В данной статье рассматриваются разработки, направленные на совершенствование методической части рентгенодифракционного эксперимента для получения надежных и точных значений модулей структурных амплитуд $|F(h)|$, пригодных для анализа влияния внешних полей на структуру и распределения электронных плотностей в монокристаллах. Из рассмотрения исключены методы устранения ошибок подготовки эксперимента, так как они подробно рассмотрены в статье [2] настоящего сборника. Специальный рентгеновский дифрактометр для исследования кристаллов под внешними воздействиями, в котором реализована возможность измерения полного набора интегральных интенсивностей при сохранении постоянного угла между кристаллографическим направлением и направлением воздействия на кристалл [3, 4], и результаты его испытаний будут описаны отдельно.

Задачей инструментальных методов рентгеноструктурного анализа является определение точных и надежных значений модулей структурных амплитуд $|F|$. Идея получения $|F(h)|$ из экспериментально измеренных интегральных интенсивностей $I_0(h)$ в рамках кинематической теории дифракции рентгеновских лучей в кристалле довольно проста и основана на том, что кинематическое значение интенсивности отражения $I(h)$ определяется величиной $|F(h)|^2$. Трудности практической реализации этой идеи начинаются с того, что на измеряемую интенсивность отражений реальными кристаллами $I(h)$ влияет ряд эффектов, которые не учитываются кинематической теорией, и вследствие этого она не совпадает с теоретическим значением, а связана с ним соотношением [5]

$$I_0(h) = I(h) A(\mu)(1 + \alpha) y + \sum_{h'} \gamma(h') I(h') + B_g. \quad (1)$$

Здесь коэффициенты $A(\mu)$, y и α учитывают изменение экспериментальной интенсивности по сравнению с теоретической из-за

поглощения рентгеновских лучей образцом, экстинкции в кристалле и из-за вклада от теплового диффузного рассеяния. Второе слагаемое описывает усиление или ослабление наблюдаемого рефлекса эффектом одновременных отражений узлами h' , попадающими на сферу отражения вместе с узлами h обратной решетки ($I(h')$ — интенсивность одновременного отражения, а множитель $\gamma(h')$ учитывает ее влияние на $I(h)$). Третье слагаемое B_g описывает непрерывный фон.

Итак, для определения $|F(h)|^2$, из $I_0(h)$ последняя нуждается в коррекции на эффекты рассеяния рентгеновских лучей, вызывающие ее систематическое отличие от кинематического предела $I(h)$. Кроме того, при измерении $I_0(h)$ имеют место измерительные и инструментальные ошибки и особенности, связанные с каждым конкретным образцом. Рассмотрим вновь разработанные современные методики измерения и коррекции $I_0(h)$, обеспечивающие повышение точности и надежности получаемых значений.

1. Коррекция поглощения

Первым искажающим эффектом, без учета которого не обходятся никакие рентгеноструктурные исследования, является поглощение рентгеновских лучей образцом. Методы определения поправки на поглощение условно можно разделить на две категории. Во-первых, это расчетные методы, в которых определяются форма и размеры кристалла и вычисляется коэффициент пропускания образца $A(\mu)$ для выражения (1) в виде

$$A(\mu) = \frac{1}{V} \int_V \exp \{-\mu[p(r) + q(r)]\} dr, \quad (2)$$

где интеграл берется по объему V кристалла. В этом выражении $q(r)$ и $p(r)$ — длины пути соответственно падающего и отраженного лучей, проходящих через точку r в кристалле; μ — линейный коэффициент поглощения. Во-вторых, это полуэмпирические методы, в которых поправка на поглощение определяется по результатам измерения интенсивности ряда рефлексов при различных положениях исследуемого образца или на основе минимизации разницы расчета и эксперимента в структурном анализе, как в методе Уокера и Стюарта [6]. Обзор этих двух способов коррекции можно найти в работах [5, 7, 8].

Существует большое число вычислительных программ для реализации этих методов в пакетах для расшифровки кристаллических структур, которые в подавляющем большинстве обладают общим недостатком — игнорируют неоднородность интенсивности в падающем пучке рентгеновских лучей, которая ярко проявляется при работе с монохроматорами, что можно видеть на типичном распределении из статьи [2]. Обычно область, в которой интенсивность падает до $0,9 I_{\max}$, при работе на рентгеновских трубках с размерами фокусного пятна $0,4 \times 0,4$ мм составляет $0,3—$

$0,4$ мм в сечении пучка в центре гониометра. Харкема с соавторами [9] для образца в форме эллипсоида с соотношением осей $5:1:3$ и неоднородного пучка типа неоднородность пучка сильно экспериментально показал, что неоднородность пучка сильно влияет на интенсивность. Это выражалось в изменении интенсивности рефлекса с изменением азимутального угла ψ . Устранить влияние этого эффекта можно было, лишь учитывая при вычислении коэффициента $A(\mu)$ (2) распределение интенсивности в пучке.

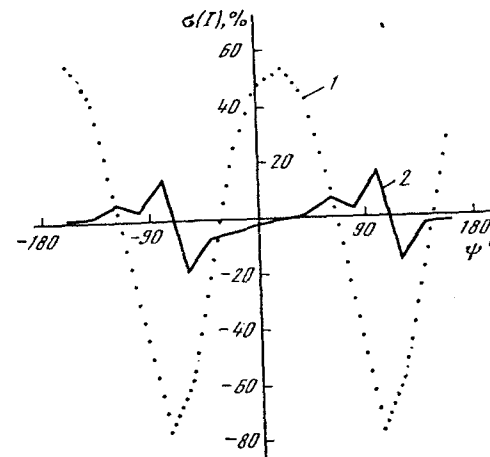


Рис. 1. Зависимость интенсивности рефлекса 008 кристалла $\text{La}_2\text{Ni}_{22}\text{C}_3$ от азимутального положения

1 — измеренные значения, 2 — скорректированные по FOACOR; $\sigma(I(\psi)) = \frac{I(\psi) - \bar{I}(\psi)}{\bar{I}(\psi)} \cdot 100\%$

Учесть неоднородность пучка можно путем введения в подынтегральное выражение (2) множителя $f(r)$, описывающего интенсивность первичного луча, проходящего через точку r образца. В силу вычислительных трудностей авторам работы [9] удалось решить эту задачу только для образцов в форме эллипсоидов. Марковым с соавторами [10] разработан метод расчета поправки на поглощение с учетом неоднородности пучка для образцов в форме произвольных выпуклых полиэдров (программа FOACOR). В этом методе измеренное распределение $f(y, z)$ интенсивности по сечению пучка аппроксимируется полиномом (для хорошей аппроксимации оказывается достаточным полином второй степени), затем в системе координат дифрактометра определяются координаты вершин многогранника, описывающего габитус образца, по которым образец аппроксимируется выпуклым полиэдром, и с учетом $f(y, z)$ вычисляется интеграл (2) по объему образца. Вычислительные трудности преодолеваются разбиением полиэдра на элементарные подобласти типа усеченных треугольных призм допускающие аналитическое вычисление интеграла.

Эффективность метода можно продемонстрировать на примере исследования кристалла $\text{La}_2\text{Ni}_{22}\text{C}_3$, имевшего форму искаженного параллелепипеда с соотношением ребер приблизительно $4:1:5$, (максимальное значение $\mu r \approx 3,86$ для излучения $\text{Mo } K_\alpha$ (см. [10]).

Из-за сильного поглощения интенсивность рефлексов при азимутальном сканировании изменялась в несколько раз. Введение поправки по FOACOR значительно уменьшало эти колебания интенсивности (рис. 1). Расшифровка структуры уточнением по SDP [11] без введения поправки на поглощение не позволила локализовать все атомы углерода и дала фактор недоверности $R = 18,2\%$, шкальный фактор $k \approx 4$ и большое число остаточных пиков («шум») высотой до $16 \text{ эл./\AA}^3$ на карте разностной плотности. Вводилась полуэмпирическая поправка на поглощение по методу Уокера и Стюарта [12] (программа DIFABS в пакете SDP), в котором A (μ) рассчитывается путем минимизации разностей между «наблюдаемыми» $|F_o|$ и $|F_p|$, определенными из аппроксимирующей атомной модели. В результате были локализованы все атомы углерода и R снизился до $10,9\%$ при $k = 4$. Введением поправки по методике FOACOR удалось практически избавиться от шума на карте разностной плотности (остаточные пики менее $4 \text{ эл./\AA}^3$), локализовать все атомы углерода и получить $R = 6,2\%$ при $k = 1,6$. Более достоверными стали параметры тепловых колебаний B для атомов La.

2. Одновременные отражения

Влияние одновременных отражений может приводить к сильному искажению интенсивности отдельных рефлексов (см. [7]) и сказываться на результатах уточнения структуры даже в случае кристаллов с небольшой элементарной ячейкой. Попытки устранить это влияние, проводя измерение интенсивности рефлексов с малыми $\sin \theta/\lambda$ при нескольких азимутальных углах и беря лишь те значения, которые для соседних положений не различаются [12], дают положительный результат, но в несколько раз удлиняют эксперимент. Коппенс [13] предложил другой способ устранения одновременных отражений, состоящий в проверке возможности попадания на сферу Эвальда одновременно с измеряемым узлом h обратной решетки какого-либо парного узла h_{op} , дающего сильное отражение.

В последние годы созданы программы для ЭВМ, рассчитывающие возможные азимутальные положения образца, при которых устраняется эффект одновременных отражений (например, [14—16]). Нами разработана методика устранения одновременных отражений [16] (программа SMLT) с использованием алгоритма геометрических расчетов, аналогичного описанному в статье [14], и приближенной оценки взаимного влияния подобно тому, как делалось в работе [15]. При заданной матрице ориентации кристалла на дифрактометре решается задача определения узлов обратной решетки, попадающих одновременно с измеряемым узлом в слой обратного пространства, ограниченный сферами Эвальда с радиусами $1/(\lambda - \Delta\lambda)$ и $1/(\lambda + \Delta\lambda)$, центры которых располагаются на направлении падающей волны и которые касаются нулевого узла. Величина $\Delta\lambda$ обуславливается шириной исполь-

Влияние учета одновременных отражений на результаты уточнения структуры кристалла V_3Si

Тип эксперимента	N	R(F)	$R_w(F)$	GOF
При $\psi = 0$ для всех рефлексов	125	0,0138	0,0184	6,63
Со съемкой по вычисленным ψ	125	0,0083	0,0100	2,01

зуемого спектра излучения, мозаичностью и размерами кристалла, а также аппаратной функцией дифрактометра и подбирается эмпирически (подробности см. в статье [16]).

Программное обеспечение написано на Фортране, исходно ориентировано на дифрактометры CAD-4 (Энраф—Нониус), но может быть полностью адаптировано для любого автоматического четырехкружного дифрактометра, управляемого ЭВМ с оперативной памятью 64 кбайт и позволяющего выполнять ψ -сканирование для всех рефлексов хотя бы в ограниченном диапазоне углов ψ . Тогда оно дает возможность не только отбраковывать из набора данных рефлексы, пораженные эффектом Реннингера, но и вычислять азимутальные положения ψ , при которых для обнаруженных узлов эффект отсутствует. Методика может использоваться и автономно (без дифрактометра) для того, чтобы удалять из набора данных результаты, существенно искаженные многоволновой дифракцией. Результаты работы программы SMLT можно видеть на примере таблицы, где приведены значения следующих характеристик (эксперимент по $1/8$ сферы ограничения до $\sin \theta/\lambda = 1,2 \text{ \AA}$, 640 отражений):

$$R(F) = \frac{\sum |F_o - kF_p|}{\sum |F_o|}, \quad R_w(F) = \frac{\sum w |F_o - kF_p|^2}{\sum w |F_o|^2},$$

$$GOF = \frac{\sum w (F_o - kF_p)^2}{N - P}, \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F)},$$

где k — масштабный множитель; N — число рефлексов (здесь 125 усредненных); P — число уточняемых параметров (здесь $P = 5$); F_o — «наблюдаемый» структурный фактор; F_p — расчетный структурный фактор.

3. Поправка на экстинкцию

Сложной проблемой в кинематической теории дифракции является устранение систематического отклонения экспериментальных наблюдаемых рефлексов от теоретических значений из-за эффекта экстинкции, который обусловлен взаимодействием падающих и дифрагированных волн. Существующие программы для определения экстинкционных поправок очень часто не приводят к правдивым результатам, а иногда дают противоречивый результат, противореча

ций физическому смыслу, что можно отнести за счет несовершенства существующих теорий экстинкции [5], которые до настоящего времени постоянно развиваются [17—19].

Определение экстинкционного множителя для коррекции расхождения между реальным процессом рассеяния рентгеновских лучей с кинематической теорией дифракции в рентгенструктурном анализе обычно проводится по формулам Захариасена (см. [5]) или Беккера—Коппенса [20, 21], полученным из решения уравнения переноса энергии при дифракции в кристалле. Подробное сравнение этих формализмов дано в книге [5]. Более совершенным является формализм Беккера—Коппенса, позволяющий при определенных ограничениях для сферического монокристалла определять поправки на первичную u_p и вторичную u_s экстинкцию в изотропном и анизотропном случаях. Однако эти формулы исходно выводились в предположении сферической формы блоков мозаики.

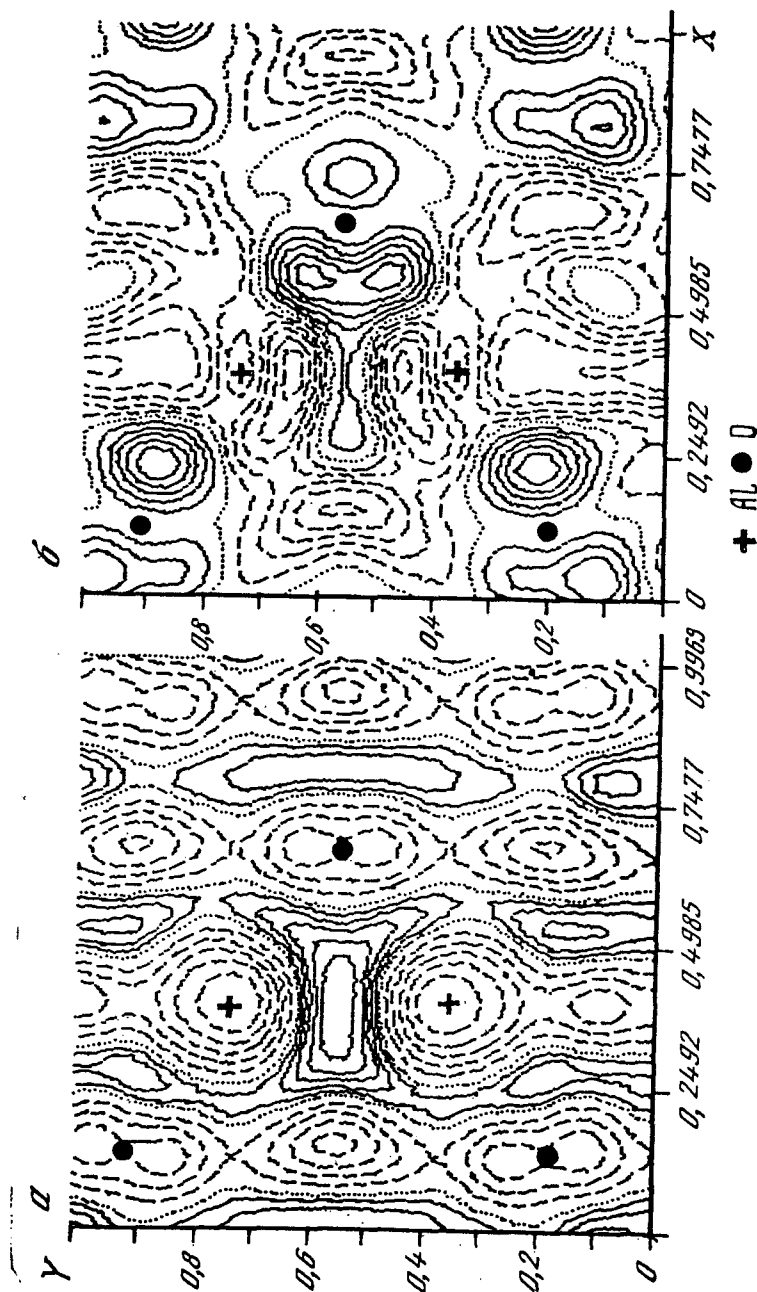
В работе [17] показано, что последующий переход к анизотропному приближению является некорректным для кристаллов, в которых ширина дифракционного профиля интенсивности определяется размерами блоков (так называемый кристалл типа 2), а не их разориентацией. Более корректны формулы для u_p и u_s , полученные Н. Попа [17, 18]. Эти формулы выведены в предположении эллипсоидальных блоков мозаики. Альтернативный подход к расчету множителя в случае первичной экстинкции отражен в формулах, полученных Олехновичем [20] из решения волнового уравнения Такаги—Топина. Цель этого формализма — преодоление ограничений применимости дарвиновских уравнений переноса и самой модели мозаичного кристалла, особенно для кристаллов с относительно малой плотностью дислокаций. Достоинством его является то, что он пригоден для кристалла любой формы.

Все три рассмотренных формализма запрограммированы В. В. Чернышевым (программа АЕ 1) и опробованы на реальных кристаллах. Вычисление экстинкционных множителей во всех случаях производится путем уточнения параметров экстинкционной модели кристалла методом наименьших квадратов в процессе уточнения структуры. Окончательный вывод о пригодности модели делается исследователем путем анализа факторов достоверности (R -фактора) и физико-химического смысла получае-

Рис. 2. Влияние экстинкционной поправки на карту разностной электронной плотности $\Delta\rho$ для сечения (0110) кристалла Al_2O_3 (съемка до $\sin \theta/\lambda = 1,2 \text{ \AA}^{-1}$, разностный синтез $\sin \theta/\lambda < 0,65 \text{ \AA}^{-1}$)

а — без учета экстинкции (шаг контура $0,05 \text{ эл./\AA}^3$); б — с поправкой на вторичную экстинкцию по формализму Н. Попа, комплекс программ АЕ 1 (формализм Беккера—Коппенса давал похожий результат, шаг положительного контура $0,10$, отрицательного — $0,32 \text{ эл./\AA}^3$).

Сплошная линия — положительный контур (избыток электронной плотности), штриховая — отрицательный, точечная — нулевой контур. Направления осей а и с элементарной ячейки соответствуют осям X и Y. Ошибка построения $0,06 \text{ эл./\AA}^3$



мых структурных параметров. Программа АЕ 1 позволяет уточнять до 12 параметров, описывающих модель мозаичного кристалла, для формализмов Беккера—Коппенса и Попа и до 6 параметров для формализма Олехновича. Установлено, что неучет экстинкции в прецизионных исследованиях может привести к качественно неверной карте распределения деформационной электронной плотности (рис. 2). Правильность работы программы АЕ 1 подтверждена сравнением полученных с ее помощью по нашим экспериментальным данным карт ДЭП с картой, полученной Льюисом, Шварценбахом и Флэком [22] для сечения (0110) кристалла рубина. Сравнение показывает практическое совпадение максимумов и минимумов электронной плотности на карте, полученной нами (см. рис. 2, б), с картой для того же сечения из статьи [22].

4. Тепловое диффузное рассеяние

Одной из наиболее трудных задач инструментального рентгеноструктурного анализа является определение поправки α в интегральной интенсивности (см. выражение (1)). Максимум интенсивности теплового диффузного рассеяния (ТДР) совпадает с максимумом брэгговского рассеяния (подробнее см., например, [5]), поэтому при измерении эти две интенсивности не разделяются, что приводит к ошибке интегральной интенсивности брэгговского рассеяния. Анализ, проведенный в работе [23], показывает, что пренебрежение поправкой на ТДР, несмотря на слабое влияние на определяемые в структурном анализе позиционные параметры атомов, очень сильно искажает эллипсоиды тепловых колебаний и изменяет их ориентацию. Неучет ТДР приводит к систематическому искажению интегральных интенсивностей рефлексов в зависимости от $\sin \theta/\lambda$, к занижению реальной величины температурного фактора B [5] и может существенно влиять на получаемую карту распределения деформационной плотности. Существующая теория позволяет рассчитывать поправку α , если известны модули упругости исследуемого кристалла [5]. Расчет поправки по этому методу проводился, например, в работе [24], алгоритм которой реализован для кристаллов любой симметрии С. Г. Жуковым в программе TDSCOR. К сожалению, для многих реальных кристаллов значения модулей упругости неизвестны.

Для коррекции интенсивности отражений на диффузное рассеяние предпринимались попытки экспериментально выделить его профиль интенсивности, используя зависимость интенсивности от толщины кристалла при дифракции в геометрии Лауэ [25]. Однако такие эксперименты требуют нескольких больших монокристаллов разной толщины на каждый рефлекс и для практического применения в рентгеноструктурном анализе слишком сложны.

Существует идея, что, ввиду того что ширина диффузного пика, особенно при малых углах θ , превосходит ширину брэгговского пика, можно точки профиля интенсивности вблизи границ

с фоном отнести к диффузному рассеянию. В соответствии с этой идеей предпринимались попытки применить для отделения ТДР аппроксимацию его простыми функциями. Например, в пакете программ DREAM [26] пик теплового диффузного рассеяния аппроксимируется треугольником, а его границы определяются пересечением интерполирующих прямых, проведенных по точкам профиля интенсивности вблизи границы пик/фон, с линией фона. Однако такой подход к определению поправки на ТДР является очень грубым.

Вклад ТДР можно было бы определить, имея хорошую модель инструментальной функции дифрактометра и модель пика упругого рассеяния с учетом особенностей структуры образца. Однако подобные работы пока неизвестны, и идея получения достоверных сведений об интенсивности диффузного рассеяния в области брэгговского рефлекса из анализа профилей интенсивности остается интересной, но не реализованной.

5. Анализ распределения интенсивности дифракционных рефлексов

Большинство усилий по повышению точности и анализу ошибок в рентгеноструктурном анализе было направлено на анализ наборов интегральных интенсивностей рефлексов (см., например, [8]). Этот анализ часто позволял обнаружить погрешности эксперимента, но редко давал возможность использовать его результаты для устранения ошибок, обусловленных инструментом. экстинкцией или тепловым диффузным рассеянием. Более того, из анализа интегральных интенсивностей часто просто невозможно понять причины низкого качества экспериментальных данных. В этом смысле информативным является анализ распределения интенсивности каждого рефлекса.

Исследованиями Александера и Смита [27] установлено, что измеренное на дифрактометре распределение интенсивности брэгговского отражения от монокристалла является сверткой распределений, описывающих спектр используемого излучения λ , интенсивность в первичном пучке σ , мозаичность исследуемого монокристалла μ и его размер c . Хейкером показано (см. [28]), что эта интенсивность сосредоточена в объеме обратного пространства который можно представить призмой, размеры сечения которой в плоскости дифракции зависят от ширины тех же самых распределений. В работе Матисона [29] экспериментально демонстрируется, что графическая модель Хейкера справедлива и для описания сканируемого объема в координатах четырехклучного дифрактометра. Измеренные распределения интенсивности $I(\Delta\omega, \Delta 2\theta)$ по сечению брэгговских рефлексов в координатах $\Delta\omega - \Delta 2\theta$ находятся в аффинном соответствии с графическим представлением в обратном пространстве и также содержат информацию о распределениях λ , σ , μ и c в рентгеноструктурном эксперименте.

Обеспечение полноты и однозначности интегрирования и отсечения фона при измерении интегральных интенсивностей рефлексов в рентгеноструктурном анализе монокристаллов представляет собой сложную проблему. Собственный профиль $U_h(\omega)$ распределения отражательной способности кристалла в направлении дифракционного вектора h , являющийся характеристикой структуры исследуемого кристалла и необходимый для определения $|F_o(h)|$, оказывается свернутым (в смысле интеграла свертки) с инструментальной функцией дифрактометра $g(\omega)$, на котором этот профиль измеряется (см. [27]):

$$I_h(\omega) = g(\omega) * U_h(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega - \alpha) U_h(\alpha) d\alpha. \quad (4)$$

Здесь знак $*$ является знаком операции свертки. В силу характера функций, участвующих в свертке, измеренный профиль интенсивности рефлекса $I_h(\omega)$ математически оказывается функцией, интегрируемой на бесконечном интервале, что делает невозможным точное измерение интегральной интенсивности ограниченным сканированием. Но, вообще говоря, рентгеноструктурный анализ не требует знания полной интенсивности, так как в расчетах $|F_o|$ используются величины, измеренные в относительном масштабе. При структурном анализе производится приведение полученных из эксперимента $|F_o|$ и теоретически рассчитанных модулей структурных амплитуд $|F_p|$ к одной шкале путем введения шкального фактора k . Следовательно, для получения хорошего набора данных достаточно иметь любую часть интегральной интенсивности каждого рефлекса, но одинаковую для всех рефлексов исследуемого образца. Таким образом, допустимо усечение ширины рефлексов при измерении интегральных интенсивностей, но одинаковым образом для всех отражений исследуемого кристалла. Эта однозначность усечения долгое время остается нерешенной проблемой инструментальных методов рентгеноструктурного анализа [30, 31].

Инструментальная функция $g(\omega)$ приводит к зависимости от положения рефлекса в F^2 -теле ширины и даже формы измеряемого профиля интенсивности $I(\omega)$, что заставляет для обеспечения однозначности интегрирования прибегать к регулированию интервала сканирования и размера апертуры детектора при измерении разных рефлексов в процессе сбора данных. Известно, что неверная регулировка параметров съемки приводит к увеличению ошибок измерения из-за включения различного количества фона в разные рефлексы и из-за захвата разного количества диффузно рассеянного излучения, к ухудшению качества всего набора данных вследствие увеличения погрешности определения шкального фактора, что сильно отражается на получаемых значениях параметров тепловых колебаний. Законы регулирования ширины

апертуры детектора в интервале сканирования изучены (см. [30, 31]), но воспользоваться ими трудно, поскольку экспериментатору обычно не известны ни инструментальная функция прибора, ни ширина и форма распределения мозаичности образца.

В настоящее время проблема устранения ошибок усечения рефлексов чаще всего решается путем измерения распределений интенсивности в заведомо уширенных интервалах по сравнению с получающимися по соотношениям [30, 31]. Параметры для регулирования интервала и ширины апертуры при этом подбираются эмпирически или из предположений о распределениях, участвующих в формировании профиля интенсивности. Затем при обработке данных эксперимента задача сводится к отделению фона от пика. Границы перехода фона в брэгговскую интенсивность находятся статистическим анализом профилей [7] как точки, в которых отклонение интенсивности становится статистически значимым по сравнению с фоном, а внешние куски профиля используются для расчета фона, вычитаемого из суммарной интенсивности участка профиля между найденными границами. В пакете программ SDP (Энраф—Нониус) [11] эта процедура, например, выполняется методом Лемана—Ларсена (см. [7]).

Еще чаще на практике применяется упрощенный вариант отделения фона, когда исследователь при подготовке эксперимента эмпирически устанавливает величину интервала сканирования для пика, а при съемке этот интервал автоматически расширяется в обе стороны и добавочные участки используются для вычисления интенсивности фона при определении интегральной интенсивности [11]. Естественно, что при такой съемке учитывается изменение спектральной ширины рефлекса с углом θ . При сравнении этих двух методов определения интенсивности трудно отдать предпочтение одному из них. Если в последнем варианте параметры съемки зависят от субъективного мнения оператора, проводящего съемку, то в случае применения статистических методов они определяются чувствительностью этих методов.

Следует отметить, что все методы определения границ пик/фон весьма чувствительны к статистике счета. Во многих работах (см., например, [7, 31]) обнаружено, что эти алгоритмы приводят к более узким интервалам для ширины пика на слабых рефлексах. Эта особенность является серьезным припятствием для их применения при оптимизации измерений в режиме on line на автоматических дифрактометрах.

Матисоном [29, 30] вслед за авторами работы [32] показано, что необходимые величины для расчета ширины апертуры и интервала сканирования можно определить, анализируя двумерное распределение интенсивности $I(\Delta\omega, \Delta 2\theta)$. Нами [33] разработана методика автоматической съемки и анализа распределений $I(\Delta\omega, \Delta 2\theta)$ по сечению брэгговских рефлексов. По сравнению с методами выбора параметров сканирования из анализа одномерных профилей $I(\omega)$ или из вариаций интегральной интенсивности при изменении ширины приемной апертуры и интервала

сканирования метод анализа двумерных профилей имеет то преимущество, что дает развернутую информацию о распределениях, участвующих в формировании рефлекса при съемке на дифрактометре, и позволяет более обоснованно выбирать не только параметры, но и тип сканирования. Двумерное распределение дает возможность приближенно оценивать ширину мозаичности μ и ширину источника σ и с их помощью рассчитывать параметры сканирования для всех отражений по известным формулам [30, 31].

Для обеспечения однозначности усечения интервала сканирования всех рефлексов и повышения надежности определения интенсивности слабых рефлексов разработан ряд методов описания профилей интенсивности отражений исследуемого образца, задача которых — определять интегральную интенсивность с заданной точностью для всех рефлексов. Часто это описание основывается на изучении профилей ряда сильных рефлексов исследуемого образца, по результатам создается «шаблон» для аппроксимации профилей слабых отражений. В процессе измерения все новых рефлексов шаблон может совершенствоваться, учитывая все новые особенности исследуемого образца [31]. На основе такого подхода разрабатываются методы «изучения» профилей интенсивности, которые включаются в программное обеспечение, управляющее автоматическим дифрактометром, и могут применяться непосредственно при сборе данных для обеспечения однозначности интегрирования рефлексов (см., например, [11]).

Методы аппроксимации в профильном анализе

Поскольку поиск границ пика не гарантирует полноты измерения интенсивности или однозначности усечения всех рефлексов, то для определения интегральных интенсивностей, по-видимому, следует искать другой способ, не требующий однозначности измерения. Альтернативой может быть аналитическое описание формы профиля интенсивности рефлекса, аппроксимация и аналитическое интегрирование найденной функции на бесконечном промежутке. Аппроксимация профилей интенсивности широко используется для определения интегральных интенсивностей в рентгеноструктурном анализе порошков, в дифрактометрии монокристаллов аппроксимация рефлексов чаще применялась для сглаживания экспериментального шума на профиле интенсивности и определения интенсивности слабых рефлексов [34]. Хансон с соавторами [35] использовал аналитическое описание для экстраполяции профилей, измеренных на зауженном интервале сканирования, чтобы по результирующей кривой затем обычным образом определять интегральные интенсивности рефлексов, уменьшая эффект зарезания интервала. Их метод позволял при сохранении удовлетворительной точности эксперимента проводить измерения быстрее за счет уменьшения объема сканирования.

Если бы можно было найти аналитическую функцию $f(\omega)$, описывающую измеренный профиль интенсивности рефлекса на

бесконечном промежутке в виде $f(\omega) = f_1(\omega) + f_2(\omega)$, где $f_1(\omega)$ относится к описанию брэгговской интенсивности, а $f_2(\omega)$ описывает фон, то интегральная интенсивность рефлекса определялась бы интегралом $\int_{-\infty}^{+\infty} f_1(\omega) d\omega$ и не было бы проблемы поиска границ

пик/фон. Таким образом, задачу выбора границ сканирования для правильного определения интегральных интенсивностей можно заменить задачей поиска аппроксимирующей функции, интегрируемой на бесконечном промежутке, хорошо описывающей профили интенсивности всех рефлексов с учетом таких особенностей эксперимента, как инструментальная функция дифрактометра, мозаичность, размеры и форма образца.

Поскольку аппроксимирующая функция должна описывать любые рефлексы исследуемого образца, то она должна иметь ряд варьируемых параметров, которые учитывали бы особенность каждого рефлекса и особенности эксперимента в целом. В рентгеноструктурном эксперименте такими параметрами должны быть по крайней мере высота максимума рефлекса, его положение и ширина пика. Нужна также функция $f_2(\omega)$, описывающая фон. Для учета особенностей эксперимента следует ввести зависимость ширины и формы рефлекса от его положения в F^2 -теле. Параметры аппроксимирующей функции можно было бы подбирать подгонкой методом наименьших квадратов по профилям интенсивности рефлексов, измеренным в ограниченных интервалах сканирования. Если ряд параметров, например учитывающих анизотропию ширины пика и его асимметрию, уточнить как глобальные для данного эксперимента подгонкой по рефлексам, равномерно расположенным по объему F^2 -тела, то аппроксимация остальных рефлексов функцией с этими параметрами будет учитывать особенности образца и дифрактометра даже в случае использования узких участков профилей вблизи максимумов интенсивности.

Метод аппроксимации при рентгеноструктурном анализе предложен нами и дал положительные результаты. Программа профильного анализа APPROX, составленная А. П. Нестеренко, позволяет использовать в качестве аппроксимирующих функций функции Гаусса, Лоренца, модифицированную функцию Лоренца. Фон $f_2(\omega)$ считается постоянным параметром для рассматриваемого рефлекса и уточняется в МНК. Проверка качества аппроксимации на кристалле рубина (сфера диаметром 0,155 мм) показала, что лучше других функций профили описывает функция Гаусса, аналитически интегрируемая на $\pm\infty$.

На дифрактометре CAD-4 были сняты в одинаковом режиме два набора данных по 706 отражений $\sin \theta/\lambda < 1,357 \text{ \AA}^{-1}$. Один эксперимент снят с нормальным для данного образца интервалом сканирования $\Delta\omega = 1,2 + 0,8 \text{ tg } \theta$ ($\omega/2\theta$ -сканирование), а второй — с интервалом $\Delta\omega = 0,07 + 0,345 \text{ tg } \theta$. Профили интенсивности во втором случае обрабатывались программой APPROX и интенсивности представлялись в нормальном для дифрактометра

CAD-4 формате. Обработка обоих экспериментов по SDP проводилась одинаково. При уточнении структуры в обоих случаях использовали одинаковое число рефлексов (488 отражений, по в первом эксперименте это были рефлексы с $I > 3\sigma(I)$, а во втором — с $I > 6\sigma(I)$, так как был удален фон) и получены значения R -фактора соответственно 2,6 и 3,0% в первом и во втором случаях. Если второй эксперимент обрабатывать без аппроксимации, то $R = 9,5\%$ (уточнение по 352 отражениям). В аппроксимации в данном случае не учитывалась анизотропия ширины пика.

Из примера видно, что применение аппроксимации в несколько раз сокращает длительность съемки на дифрактометре за счет резкого уменьшения интервалов сканирования. При этом сохраняется удовлетворительная точность результатов рентгеноструктурного анализа. Сравнение метода аппроксимации с методом отделения фона по Леману—Ларсену на первом эксперименте показало, что в обоих случаях получаются одинаковые позиционные параметры атомов и параметры тепловых колебаний. Разница наблюдалась лишь в величине шкального фактора и экстинкционном параметре.

Метод математического моделирования в прецизионном измерении интегральной интенсивности

Итак, из двух рассмотренных выше подходов к определению интегральной интенсивности оба имеют существенные недостатки для применения их в прецизионных исследованиях. Метод измерения интегральной интенсивности в строго ограниченном интервале сканирования несет неизбежные систематические ошибки, связанные с усечением профиля, хотя и хорошо чувствует особенности структуры исследуемого кристалла. Метод аппроксимации свободен от недостатка усечения профиля интенсивности, так как позволяет уточнять фон в МНК и интегрировать брэгговскую интенсивность без фона на бесконечном интервале. Однако этот метод хорошо описывает не все точки профиля, сглаживает особенности эксперимента и не гарантирует выявления всех особенностей структуры кристалла. Идеальным методом для рентгеноструктурного анализа мог бы быть такой, в котором получался бы не общий профиль интенсивности, состоящий из упругого и диффузного рассеяния с фоном, искаженный инструментальной функцией дифрактометра, а только его составляющая, описывающая брэгговское рассеяние $f_h(\omega)$ узлом h , не искаженная инструментальной функцией. Интеграл от $f_h(\omega)$ давал бы истинную интегральную брэгговскую интенсивность $Q(h)$ рассеяния узлом h , из которой легко можно было бы определить $|F(h)|$, введя предварительную поправку на экстинкцию и поглощение и устранив одновременные отражения.

Истинная дифракционная функция $U_h(\omega)$, поступающая на вход измерительного инструмента (которым является рентгеновский дифрактометр), и участвующая в синтезе (4) эксперименталь-

но наблюдаемого профиля интенсивности $I_h(\omega)$, содержит в себе истинную функцию $f_h(\omega)$ отражательной способности кристалла для направления h , сигнал теплового диффузного рассеяния $t_h(\omega)$ в этом же направлении и непрерывный фон $b_h(\omega)$. Пренебрегая диффузным рассеянием на статических искажениях кристаллической структуры, можно записать сказанное в виде

$$U_h(\omega) = f_h(\omega) + t_h(\omega) + b_h(\omega). \quad (5)$$

При измерении на дифрактометре функция $U_h(\omega)$ искажается инструментальной функцией $g(\omega)$, как показано в (4), и к результату добавляется «шум» эксперимента $v_h(\omega)$. Интегрирование выражения (4) по углу сканирования ω с функцией $U_h(\omega)$ в виде (5) и добавкой члена $v_h(\omega)$ дает измеряемую интегральную интенсивность $I(h)$ рассеяния узлом обратной решетки исследуемого кристалла:

$$I(h) = GQ(h) + GT(h) + B(h) + v(h), \quad (6)$$

где G — интеграл от инструментальной функции; $Q(h)$ — истинная интегральная интенсивность брэгговского рассеяния с возможным влиянием эффектов экстинкции, многократного рассеяния и поглощения; $T(h)$ — интегральная интенсивность теплового диффузного рассеяния, захваченного сканированием рефлекса h ; $B(h)$ — интегральный фон в пределах сканирования; $v(h)$ — суммарный «шум» измерения. Наиболее точную величину $|F(h)|$ можно получить, обрабатывая не $I(h)$, как делается обычно, а $Q(h)$. Как уже отмечалось в данной статье, величина G не создает трудностей при определении $|F(h)|$, если она постоянна для используемого прибора при всех измерениях. Основные проблемы связаны с определением трех последних слагаемых в (6) при определении $Q(h)$ или $GQ(h)$.

Возможным способом определения $Q(h)$ является моделирование распределения интенсивности, измеряемого на дифрактометре. Моделирование может проводиться, например, методом свертки ряда элементарных функций, описывающих эксперимент [27]. Такие способы в рентгеноструктурном анализе применялись, и одной из работ, опубликованных на эту тему в последнее время является статья [36]. При моделировании таким образом неизбежно решение многих интегральных уравнений свертки при большом числе априорных предположений об инструментальных распределениях и о кристалле, что приводит к большой зашумленности получаемого результата, т. е. $Q(h)$.

Подходом к определению $Q(h)$, в котором устраняются основные недостатки метода свертки, является построение модели процесса измерения профилей интенсивности рефлексов на дифрактометре. В этом случае влияние инструмента можно описать одной функцией, причем в эту функцию можно добавлять все новые параметры, учитывающие особенности эксперимента, и таким образом совершенствовать модель. Такое моделирование начато в работе [37], где построена инструментальная функция дифрактометра.

учитывающая расходимость пучка рентгеновских лучей, спектральную неоднородность излучения, размеры апертуры детектора, размеры и форму образца, соотношение скоростей поворота детектора и образца при сканировании. Модель основана на графическом представлении процесса дифрактометрического измерения рефлекса в построении Эвальда. Ее проверка на идеальных кристаллах бездислокационного кремния подтвердила высокую надежность модели.

Вторым шагом в этом направлении является моделирование функции $f_h(\omega)$, которая по существу аналогична функции разориентации блоков мозаики в кристалле. Этот этап моделирования также решается с помощью построения, использующегося в работе [37], в котором учтена возможность отклонения вектора h от строго заданного направления, обусловленная наличием мозаичности в реальном кристалле. Для восстановления $f_h^0(\omega)$, которая на втором этапе отличается от $f_h(\omega)$ тем, что восстанавливается по измеренному профилю пока в пренебрежении ТДР, решается уравнение свертки и применяется метод математической редукции [38]. Метод математической редукции позволяет получить $f_h^0(\omega)$ при условии максимального согласия модели с экспериментом и дает возможность оценить надежность модели и получаемого результата, а также контролировать уровень шума.

Экспериментальная проверка второго этапа моделирования проводилась путем восстановления функции распределения мозаичности в кристаллах кремния с разной плотностью дислокаций (рис. 3). Полученные результаты подтверждают правильность модели.

Третьим этапом моделирования, над которым сейчас ведется работа, является построение модели профиля ТДР, которое может быть выполнено для случая однофононного рассеяния с помощью аналогичных построений. Имея полную модель (4), (5) и экспериментально измеренный профиль интенсивности рефлекса, можно уже получить величину $Q(h)$, обеспечивающую точные значения $|F(h)|$. Кроме того, как побочный продукт рассмотренного метода получается ширина функции мозаичности, которую целесообразно использовать, например, для расчета экстинкционного множителя в подходящей модели экстинкции, и восстановленный профиль ТДР, который имеет самостоятельную ценность для определения ряда физических свойств кристалла.

Заключение

На основании нашего опыта можно утверждать, что исследование структурных изменений в кристаллах при воздействии электрическими, магнитными, электромагнитными и т. д. полями требует специальной дифрактометрической аппаратуры и совершенных методов получения и первичной обработки рентгendifракционных данных.

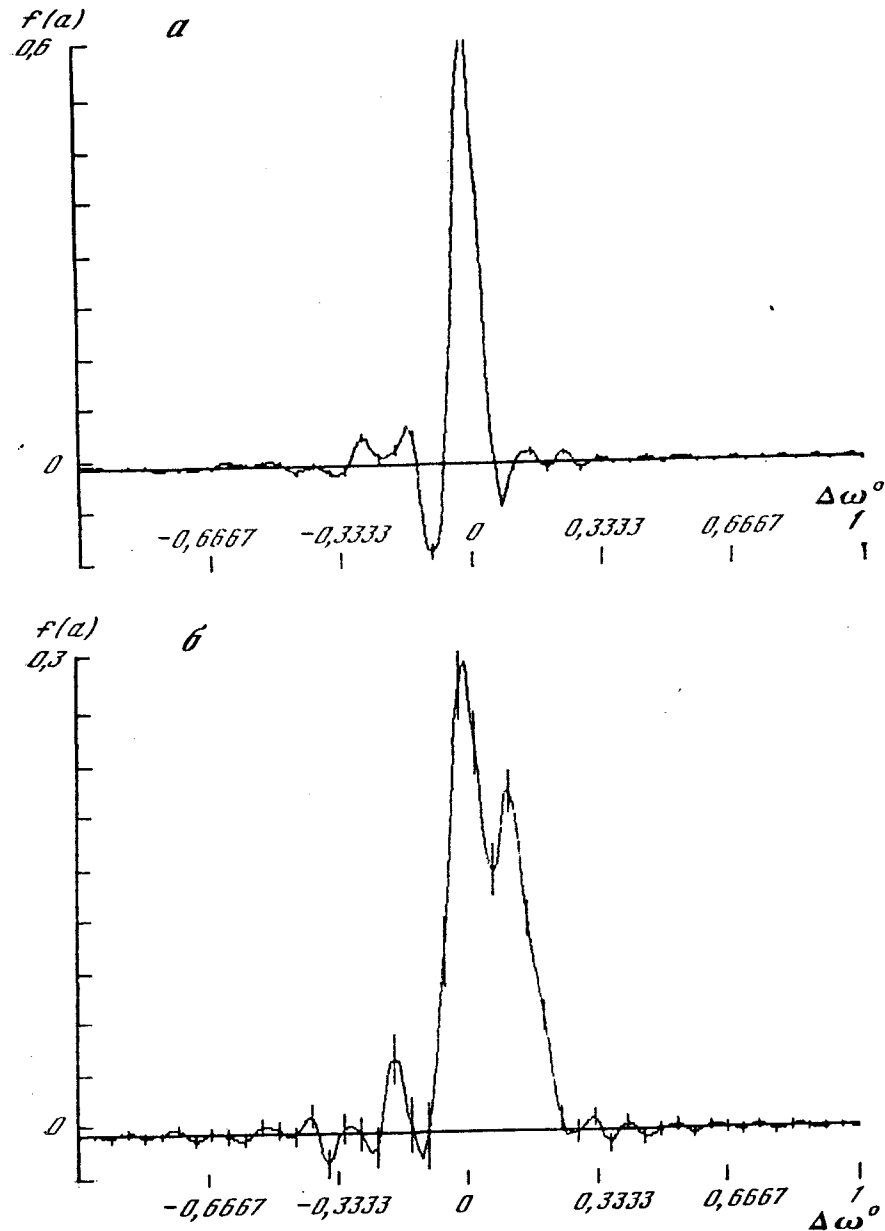


Рис. 3. Профили мозаичности кристаллов Si с разной плотностью дислокаций N_d , восстановленные по рефлексу 533 на излучении MoK_α .
 $a - N_d \approx 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$; $b - N_d \approx 2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Кристаллы получены от Н. М. Олехновича. Результаты демонстрируют хорошее качественное согласие с соответствующими кривыми качения из статьи [39]

В плане развития данного направления нами разработаны методики и программное обеспечение для первичной обработки данных дифрактометрических измерений и введения поправок при определении величин $|F(h)|$, в том числе программа APPROX профильного анализа для определения интегральных интенсивностей, программа SMLT для обнаружения и устранения одновременных отражений; программа FOACOR коррекции эффекта поглощения кристаллами в форме выпуклых многогранников с учетом неоднородности пучка рентгеновских лучей; программа TDSCOR расчета поправки на ТДР по модулям упругости для структур любой симметрии; программа AE 1 расчета поправок на экстинкцию по формализмам Беккера—Коппенса, Н. Попа, Н. М. Олехновича. Программы прошли успешную проверку на реальных объектах и объединены в пакет, совместимый с пакетом SDP программ для структурного анализа.

Продолжают развиваться методы математического моделирования процесса образования рефлекса от реального кристалла, позволяющие по измеренным на дифрактометре профилям интенсивности получать надежные значения брэгговской интенсивности, профиль распределения мозаичности, отделять интенсивность ТДР и тем самым повышать точность определения $|F(h)|$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Треушников Е. Н. Теория дифракции рентгеновских лучей в монокристаллах при воздействии внешних полей. 1. Воздействие на кристалл электрических, магнитных и электромагнитных длинноволновых полей. М., 121 с. Деп. в ВИНТИ, № 2126-85.
2. Боломина Н. В., Герр Р. Г., Малахова Л. Ф. и др. Прецизионное исследование монокристаллов в рентгеновском дифрактометре // Наст. сб.
3. А. с. 1040390-А СССР, МКИ G 01 № 23/227. Устройство для рентгенографического исследования монокристаллов / Л. А. Асланов, С. Ю. Ким, И. Б. Застенкер, Е. Е. Ежова. Заявл. 16.03.82; Опубл. 05.07.83. Бюл. № 33.
4. А. с. 1312 459-А1 СССР, МКИ G 01 № 23/20. Устройство для рентгенографического исследования кристаллических веществ / Л. А. Асланов, Г. В. Фетисов. Заявл. 10.07.85; Опубл. 23.05.87. Бюл. № 19.
5. Асланов Л. А., Треушников Е. Н. Основы теории дифракции рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1985. 216 с.
6. Walker N., Stuart D. An empirical method for correcting diffractometer data for absorption effect // Acta crystallogr. A. 1983. Vol. 39, N 4. P. 158—166.
7. Асланов Л. А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. М.: Изд-во МГУ, 1983. 288 с.
8. Flack H. D. Correcting intensity data for systematic effects // Intern. Summer School Crystallogr. Comput., Kyoto, 18—27. Aug. Oxford, 1984. P. 41—55.
9. Harkema S., Dam J., Hummel G. J. van, Reuvers A. J. A correction procedure for the errors in single-crystal intensity due to the inhomogeneity of the primary beam // Acta crystallogr. A. 1980. Vol. 36, N 3. P. 433—435.
10. Марков В. Т., Фетисов Г. В., Жуков С. Г. и др. Коррекция поглощения рентгеновских лучей кристаллом, купающимся в неоднородном пучке. М., 1987. 21 с. Деп. в ВИНТИ, № 1387-B88.
11. Structure determination package (user's guide) / B. A. Frenz and assoc., inc. (USA) and Enraf-Nonius (Holland), 1985; CAD4 V.5.0. Enraf-Nonius Newsllett. 1987. July.
12. Helmholtz R. B., Vos A. Crystal structure and electron density distribution of deuterated 2,5-dimethyl-3-hexyn-2,5-diol, $C_8H_2D_{12}O_2$ at 90 K // Acta crystallogr. A. 1977. Vol. 33, N 3. P. 456—465.
13. Coppens P. The elimination of multiple reflectin on four-circle diffractometer // Ibid. 1968. Vol. 24, N 2. P. 253—257.
14. Soejima Y., Okazaki A., Matsumoto T. Simulation on multiple diffractin // Ibid. 1985. Vol. 41, N 1. P. 128—133.
15. Tanaka K., Saito Y. Simultaneous reflexion: Its detection and correction for intensity perturbation // Ibid. 1975. Vol. 31, N 6. P. 841—845.
16. Чернышев В. В., Нестереико А. П., Жуков С. Г., Фетисов Г. В. Устранение эффекта одновременных отражений в рентгеноструктурном анализе // Завод. лаб. 1988. № 2. С. 50—54.
17. Пона Н. Экстинкция в кристаллах с заданными формой и мозаичным распределением: Препр. ОИЯИ № P14-85-556. Дубна, 1985. 12 с.
18. Popa N. Extinction in the framework of transfer equation for general-type crystals // Acta crystallogr. A. 1987. Vol. 43, N 3. P. 304—316.
19. Olekhovich N. M., Markovich V. L., Olekhovich A. I. On formalism of extinction within the validity limits of the mosaic model // Ibid. 1980. Vol. 36, N 6. P. 989—996.
20. Becker P. J., Coppens P. Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. I, II // Ibid. 1974. Vol. 30, N 2. P. 129—153.
21. Becker P. J., Coppens P. Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. III. Non-spherical crystals and anisotropy of extinction // Ibid. 1975. Vol. 31, N 4. P. 417—425.
22. Lewis L., Schwarzenbach D., Flack H. D. Electric field gradients and charge density on Corundum, $\alpha-Al_2O_3$ // Ibid. 1982. Vol. 38, N 5. P. 733—739.
23. Stevenson A. W., Harada J. The consequences of the neglect of TDS correction for temperature parameters // Ibid. 1983. Vol. 39, N 2. P. 202—207.
24. Helmholtz R. B., Vos A. Errors in atomic parameters and in electron density distributions due to thermal diffuse scattering of X-rays // Ibid. 1977. Vol. 33, N 1. P. 38—45.
25. Graf H. S., Schneider J. R., Freund A. K., Lehmann M. S. Direct observation of TDS profiles from perfect silicon single crystals on a neutron diffractometer // Ibid. 1981. Vol. 37, N 6. P. 863—871.
26. Blessing R. H. DREAM — data reduction and error analysis routines for accurate single-crystal diffraction intensity measurements // J. Appl. Crystallogr. 1986. Vol. 19, N 5. P. 412.
27. Alexander L. E., Smith G. H. Single-crystal intensity measurements with the three-circle counter diffractometer // Acta crystallogr. A. 1962. Vol. 15, N 10. P. 983—1004.
28. Хейкер Д. М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. Л.: Машиностроение, 1973. 256 с.
29. Mathieson A. McL. Anatomy of a Bragg reflexion and an improved prescription for integrated intensity // Ibid. 1982. Vol. 38, N 3. P. 378—387.
30. Mathieson A. McL. A guide to the determination of operational parameters in conventional X-ray diffractometry of a small single crystal // Austral. J. Phys. 1984. Vol. 37, N 4. P. 55—61.
31. Clegg W. Faster data collection without loss of precision. An extension of the learn profile method // Acta crystallogr. A. 1981. Vol. 37, N 1. P. 22—28.
32. Alexander L. E., Smith G. S., Brown P. E. Determination of the inherent reflecting range of a single crystal in diffractometry // Acta Crystallogr. 1963. Vol. 16, N 8. P. 773—776.
33. Фетисов Г. В., Марков В. Т., Застенкер И. Б. Автоматическое измерение и анализ распределения интенсивности рефлекса в сканируемом объеме при выборе параметров сканирования // Кристаллография. 1987. Т. 32, № 1. С. 29—33.
34. Oatley S., French S. A profile-fitting method for the analysis of diffractometer intensity data // Acta crystallogr. A. 1982. Vol. 38, N 4. P. 537—549.

35. *Hanson J. C., Watenpough K. D., Sieker L., Jensen L. H.* A limited-range step-scan method for collecting X-ray diffraction data // *Ibid.* 1979. Vol. 35, N 4. P. 616—621.
36. *Destro R., Marsh R. E.* Scan-truncation corrections in singlecrystal diffractometry: an empirical method // *Ibid.* 1987. Vol. 43, N 5. P. 711—718.
37. *Чуличков А. И., Чулиčkova Н. М., Фетисов Г. В.* и др. Моделирование профиля интенсивности брэгговского рефлекса, измеренного на дифрактометре // *Кристаллография.* 1987. Т. 32, № 5. С. 1107—1114.
38. *Пытьев Ю. П.* Задачи редукции в экспериментальных исследованиях // *Мат. сб.* 1983. № 2. С. 240—272.
39. *Олехнович Н. М., Маркович В. Л.* Угловая зависимость поляризации рентгеновского излучения в области кривой брэгговского рефлекса 111 с различной плотностью дислокаций // *Кристаллография.* 1978. Т. 23, № 3. С. 658—661.

УДК 548.734

*Н. Б. Болотина, Р. Г. Герр,
Л. Ф. Малахова, В. Н. Молчанов, Г. В. Фетисов*

ПРЕЦИЗИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ В РЕНТГЕНОВСКОМ ДИФРАКТОМЕТРЕ

Знание атомного строения и электронной структуры кристаллов является необходимым и фундаментальным звеном во взаимосвязи состав—структура—свойства. Решение многих практических задач, в частности направленного синтеза соединений с заданными свойствами, невозможно без детального знания структуры. Наиболее точные и надежные сведения об атомной структуре кристаллов получаются с помощью дифракционных методов, таких, как рентгеноструктурный анализ, структурная электронография и структурная нейтронография. Из этих методов в силу высокой чувствительности к распределению электронов в кристалле и доступности оборудования наиболее широкое применение в структурном анализе нашел рентгендифракционный метод. Его инструментальное и методическое развитие в настоящее время позволяет не только расшифровывать структуры сложных кристаллов, но и изучать такие тонкие эффекты, как особенности распределения валентных электронов, заселенность атомных позиций и характер колебаний атомов в кристалле.

Прецизионные исследования структуры могут быть проведены лишь на основе весьма тщательного дифрактометрического эксперимента. Многочисленные аппаратные и в особенности методические разработки, выполненные в последние годы, способствовали становлению прецизионного рентгендифракционного эксперимента. Им посвящен целый ряд обзоров [1—4] и многочисленные статьи. В настоящей работе обобщен литературный материал и собственный опыт авторов по проведению прецизионного дифрактометрического эксперимента.

1. Характеристика прибора

Четырехкружный автоматический дифрактометр является в настоящий момент самым распространенным прибором для получения набора интегральных интенсивностей дифракционных отражений от кристаллов с параметрами решетки 3—50 Å. В научных учреждениях Советского Союза применяются как отечественные [1, 5, 6], так и импортные дифрактометры такого типа [2, 7, 8]. Подавляющее большинство применяемых в рентгеноструктурном анализе приборов являются четырехкружными одноканальными дифрактометрами с экваториальной геометрией. Современный дифрактометр — это сложный электронно-механический прибор, в состав которого входят [1, 2, 5—8]: 1) гониометр с механизмами поворота и датчиками углов; 2) источник и детектор рентгеновского излучения; 3) система коллиматоров первичного и дифрагированного пучков рентгеновских лучей, в том числе (в некоторых случаях) регулируемые вертикальные и горизонтальные щели перед входным окном детектора и наклонные щели [2, 7]; 4) монохроматор первичного излучения; 5) автоматически устанавливаемые фильтры-ослабители излучения; 6) управляющие ЭВМ с накопителями экспериментальной информации; 7) интерфейс с пультом ручного управления для связи дифрактометра с управляющей ЭВМ; 8) приставки к дифрактометру для проведения экспериментов с кристаллами при низкой или высокой температуре и под высоким давлением [9, 10].

Условно рассматриваемые четырехкружные приборы можно разделить на гониометры, использующие χ -кольцо, в которых кристалл выводится в отражающее положение с помощью поворота вокруг осей ω , ϕ , χ , где оси ω и χ взаимно перпендикулярны, и гониометры с κ -осью, в которых вывод в отражающее положение осуществляется поворотами вокруг осей ω , ϕ , κ , где угол между осями ω и κ не равен 90° (50° в дифрактометрах CAD-4 фирмы «Энраф—Ноннус»). Детектор во всех случаях выводится в заданное положение поворотом вокруг оси 2θ .

Проведение прецизионных исследований на таком сложном комплексе возможно лишь при условии высокой механической точности, длительной и кратковременной стабильности его механических и электронных частей. Систематические и случайные ошибки, обусловленные измерительной аппаратурой, должны по возможности устраняться при подготовке дифрактометра к измерениям, а то, что не удастся устранить при наладке прибора, должно выявляться и корректироваться при обработке экспериментальных данных. Существенным источником систематических ошибок может служить сам образец. Прецизионный эксперимент требует тщательного выбора параметров и режима съемки, обеспечивающих измерение интенсивности всех рефлексов с допустимой ошибкой.

Методика проведения прецизионного дифрактометрического эксперимента предполагает максимальное уменьшение вкладов