

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 монокристалла, 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 монокристалльный 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 монокристалльной 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 монокристалльной дифрактометрии, информационно значительно беднее и не показы-

вадет 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 монокристаллической, 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 монокристалльного 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 $V_{кр}$, если пренебречь эффектами поглощения рентгеновских лучей и тепловыми колебаниями атомов в кристалле, может быть описана математическим выражением

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

Здесь буквами h, k, l обозначаются целочисленные индексы брэгговского рефлекса или узла обратной решетки¹⁾; 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. $n = 1/V_{яч}$); множитель P учитывает влияние поляризации излучения на интенсивность отражения; а множитель L , называемый множителем Лоренца, учитывает что рассматриваемая интенсивность является полной интегральной мощностью отражения, суммирующей всю энергию, которую способны рассеять из первичного пучка все плоскости hkl монокристалла 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 *структурной амплитудой*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

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 бессилён 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-

фракционные методы, также использующие эффект аномального рассеяния рентгеновских лучей, в частности рентгеновскую абсорбционную спектроскопию в области краев поглощения, например, XAFS или XANES¹⁾, 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 связанные 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 , V_2O_3 , V_4O_7 , V_2O_4 , V_2O_5 сдвигается в сторону высоких энергий приблизительно на 2,5 эВ при увеличении валентности на единицу.

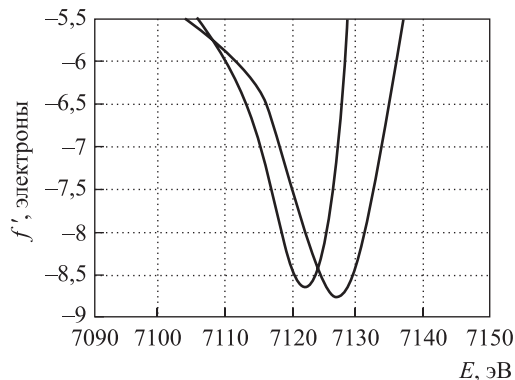


Рис. 4.12. Сравнение величины f' вблизи края поглощения железа для случаев двух- и трехвалентного железа: Fe(II) в соединении $Fe(II)(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и Fe(III) in $Fe(III)(NO_3)_3$. Данные получены из спектров поглощения. Кривая, сдвинутая в сторону более высокой энергии, соответствует большей валентности. (рисунок из Sorrens, 1992)

же элемента с разной степенью окисления²⁾. Подобный ход функции $f'(\epsilon)$ 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 Eu 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 $\Delta\lambda/\lambda \leq 0,04\%$) и монохроматор должен обеспечивать высокую точность настройки на заданную длину волны.

Для краев L_{III} редкоземельных металлов сообщалось о еще 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

структурах Eu_3O_4 и Eu_2O_3 . Дифракционные данные были получены методом дифрактометрии порошка на смеси орторомбического Eu_3O_4 и кубического Eu_2O_3 , где известно, что Eu_3O_4 является валентно упорядоченным веществом с тремя кристаллографически различающимися катионными позициями. Измерения проводились на одной длине волны $\lambda = 1,7771(1) \text{ \AA}$ (или энергии 6976,9 эВ, равной энергии L_{III} края поглощения свободного атома Eu). Поскольку экспериментальных данных о величине изменения факторов рассеяния f' и f'' из-за валентности для Eu 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 заселенности позиций. Сложность определения факторов рассеяния атомов Eu 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 изоморфных производных — невалентных комплексов белка с тяжелыми атомами (Au, Pb, Hg, Ag, Tl и др.), присоединение которых не должно исказить 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 (МАД), 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; Hendrickson, 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 H выражается, как

$${}^\lambda \vec{F}(H) = {}^\circ \vec{F}_T + \frac{f' + if''}{f_0} {}^\circ \vec{F}_A, \quad (4.33)$$

Вектор ${}^\circ \vec{F}_T$ 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-

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 centrosymmetric структуры фазы для каждого рефлекса можно определить решением простого линейного уравнения. В случае неcentrosymmetric структуры фазы можно определить путем анализа данных, полученных на фриделевских парах рефлексов¹⁾.

Несмотря на сильную упрощенность теории, изложенной авторами, которая применима только к идеальным немозаичным кристаллам, им удалось с ее помощью при проверке на кристаллах производных ферроцена, как с centrosymmetric, так и неcentrosymmetric 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 .

размеры $40 \times 300 \text{ мм}^2$ и обеспечивала коэффициент отражения около 75% в диапазоне энергий 6,5 кэВ до 7,7 кэВ при углах скользющего 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 ($\lambda_K = 1,743 \text{ \AA}$ или $\varepsilon_K = 7,113 \text{ кэВ}$). 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 монокристалльного 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 получают 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, Nabash et al., 1989; Ren et al., 1999; Bourgeois et al., 2000; Šrajcar 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 рентгеноструктурного 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 монокристалльной 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).

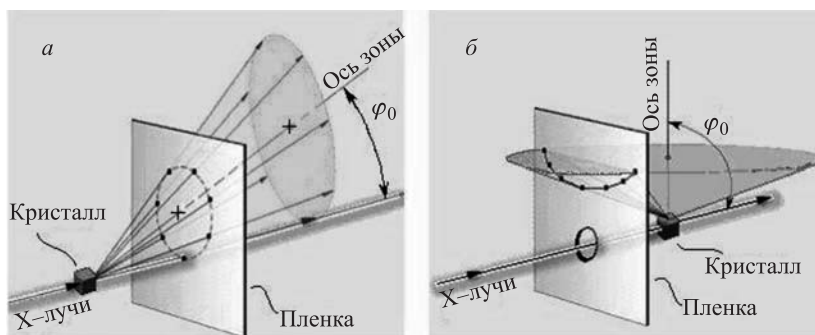


Рис. 4.16. Схемы получения дифракционных картин монокристалла по методу Лауэ. (а) передняя съемка (прямая съемка на прохождение рентгеновских лучей сквозь образец — на пленке, расположенной за образцом, регистрируются лучи, рассеянные вперед по ходу первичного пучка рентгеновских лучей) и (б) задней 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

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 мультиплетные 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 Лауэотягощены 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 измеренных рефлексов, для которых не хватило длин волн для полного интегрирования их отражательной способности, но окончательная обработка этих рефлексов переносится 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

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 преимущество, поскольку обладают естественной избыточностью (одни и те же узлы обратной решетки регистрируются на соседних лауэграммах на разных длинах 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 НМБС, 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 изучения связи структуры со свойствами и функционированием белков. Особенно стремительно кристаллография 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 монокристалльной 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 размера ($\sim 0,2$ мм) для расшифровки структуры методом классической монокристалльной 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 получают 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 монокристалльным 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 10^8 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 10^{11} 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 10^8 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 монокристалльной 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 $0,5 \times 0,5$ 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 ондуляторного 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 10×3 мкм² соответственно в горизонтальном и вертикальном направлениях с суммарным потоком $\sim 5 \cdot 10^9$ фотон/с. Получаемый пучок рентгеновских лучей имеет расходимость 10×10 мкрад². Рентгенооптическая схема пучка устроена так, что позволяет получать либо монохроматическое излучение для нормальной монокристалльной микродифрактометрии, либо микропучок полихроматического рентгеновского излучения для съемки 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> .

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, соответствующей минимуму $f'(\lambda)$, а второй на длине волны у основания отрицательного пика $f'(\lambda)$ с длинноволновой стороны. Полное соответствие структуры полученной данным методом с монокристалльными данными достигалось после того, как по позициям резонансных меток методом 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 волн (2 Å 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 позволяют определить лишь «каркас» из далекостоящих 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 монокристалльный 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 монокристалльному рентгеноструктурному анализу резко расширяет возможности исследования в реальном времени структурных превращений при химических реакциях, фазовых переходах и под внешними воздействиями. Более того, можно показать, что даже при исследовании возбужденных состояний в веществах, которые получают в монокристаллическом состоянии, иногда гораздо выгоднее использовать метод порошков.

Например, если вернуться к стробоскопическим экспериментам по исследованию фотоницированных состояний, которые были рассмотрены в § 4.3.1, то в этом рассмотрении было отмечено, что при дифракционном исследовании структуры фотостимулированных состояний крайне важно соблюсти равенство дифрагирующего объема объему возбуждаемому светом. Возбуждаемый объем зависит от проникновения света вглубь образца, которая определяется оптической плотностью oD 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 неомогенное возбуждение только

этих побочных эффектов и обработки энергодисперсионных дифрактограмм методом полнопрофильного анализа, реализованный в программе HPXRD. Особенность используемого 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 монокристаллической дифрактометрии.

4.4.4.3. ЭДД при сверхвысоких давлениях. 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 дифрактограммы, 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 которых 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 конструкций 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, титана 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.

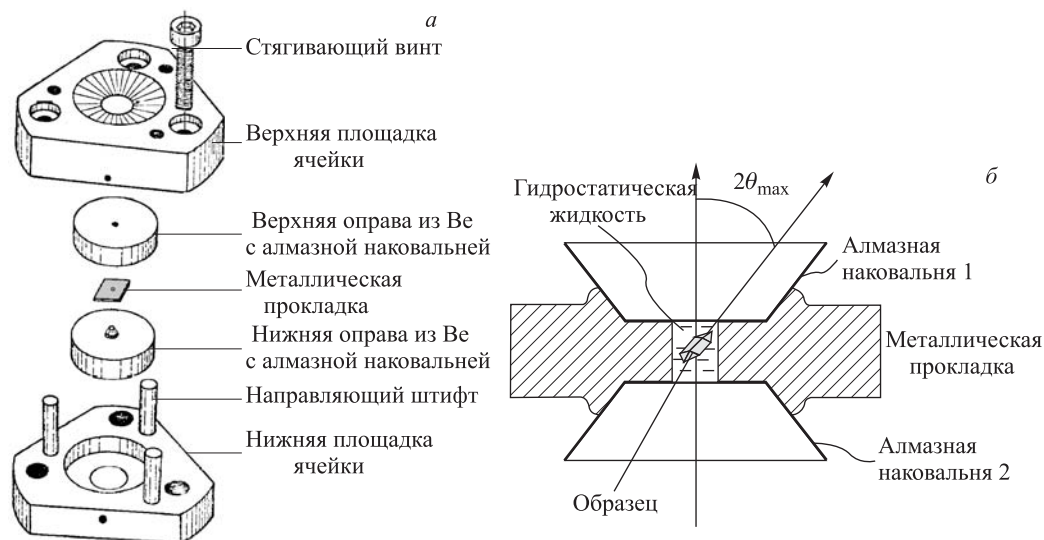


Рис. 4.40. Схема ячейки высокого давления с алмазными наковальнями. (а) — конструкция устройства Меррилла–Бассетта (Merrill & Bassett, 1974); (б) — схема съемки кристалла под давлением. Доступная область наблюдения дифракции $2\theta_{\max}$ ограничена поглощением в металлической прокладке. Размеры ячейки 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 огранных 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 расходимостью¹⁾ 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.