

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ им. Г.И. Будкера СО РАН

Б.П. Толочко, И.Л. Жогин, Д.Ю. Наумов,  
А.В. Успенский, Д.А. Кабурнеев, С.Е. Бару,  
В.Р. Грошев, Г.А. Савинов

ПРОЕКТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ СТАНЦИИ  
“МОНОКРИСТАЛЬНАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ”  
НА КАНАЛЕ СИНХРОТРОННОГО  
ИЗЛУЧЕНИЯ НАКОПИТЕЛЯ ВЭПП-4

ИЯФ-2002-3

НОВОСИБИРСК  
2002

**Проект экспериментальной станции  
“Монокристалльная дифрактометрия” на канале  
синхротронного излучения накопителя ВЭПП-4**

*С.Е. Бару, В.Р. Грошев, Г.А. Савинов*

Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера, СО РАН, 630090, Новосибирск

*Б.П. Толочко, И.Л. Жогин, А.В. Успенский, Д.А. Кабурнеев*

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

*Д.Ю. Наумов*

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

**Аннотация**

Предложен проект станции “Монокристалльная дифрактометрия” на канале синхротронного излучения (СИ) накопителя ВЭПП-4. Станция предназначена для определения кристаллической структуры монокристаллов. Эксперименты будут проводиться с монохроматическим и полихроматическим излучением. Как известно, использование двухкоординатного детектора вместе с интенсивным пучком СИ позволяет существенно сократить время сбора данных дифракции, а также исследовать кристаллы с малой дифрагирующей способностью.

УДК 621.371.334:621.384.665

**The design of experimental station "Monocrystalline diffractometry"  
on the channel of synchrotron radiation VEPP-4**

*В.Р. Tolochko<sup>1</sup>, И.Л. Zhogin<sup>1</sup>, Д.Ю. Naumov<sup>2</sup>, А.В. Uspensky<sup>1</sup>,  
Д.А. Kaburneev<sup>1</sup>, С.Е. Baru<sup>3</sup>, В.Р. Groshev<sup>3</sup>, Г.А. Savinov<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>) *Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk*

<sup>2</sup>) *Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk*

<sup>3</sup>) *The Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Novosibirsk*

**Abstract**

The design SR-beamline "Monocrystalline diffractometry" on the store VEPP-4 is considered. The channel is intended for detecting two-dimensional diffraction patterns with the help of the two-coordinate detector. It will allow to solve problems of definition of crystalline structure from monocrystalline diffractometry data. Use of the two-coordinate detector, and also intensive SR will allow essentially reduce time of collecting of diffraction data.

© *Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера, СО РАН*

## Содержание

1.	Введение.....	5
2.	Теория дифракции и оптика СИ.....	6
2.1.	Основы теории дифракции.....	6
2.1.a.	Интерференция волн.....	6
2.1.b.	Амплитуда рассеяний.....	7
2.1.c.	Функция электронной плотности. Интеграл Фурье.....	8
2.1.d.	Атомная амплитуда.....	9
2.2.	Дифракционное исследование монокристаллов.....	9
2.3.	Элементы оптики СИ.....	13
2.3.a.	Зеркала рентгеновского излучения.....	14
2.3.b.	Монокристалльный монохроматор.....	16
2.3.c.	Многослойники.....	21
3.	Проект станции.....	22
3.1.	Описание проекта станции.....	22
3.2.	Расчет спектра СИ.....	25
4.	Преимущество новой станции.....	26
5.	Тестирование аппаратуры на ВЭПП-3.....	26
5.1.	Апробация методики.....	26
5.2.	Схема исследования монокристаллов.....	30
6.	Программы для обработки данных.....	31
6.1.	Краткое описание пакета программ SHELX.....	32
6.1.a.	SHELXS – программа для расчета структур.....	32
6.1.b.	SHELXL – программа для уточнения структуры.....	33
6.1.c.	Сводка некоторых основных инструкций SHELX.....	34
	Литература.....	35

---

## 1. Введение

Станция “Монокристалльная дифрактометрия” на канале синхротронного излучения (СИ) накопителя ВЭПП-4 предназначена для определения кристаллической структуры монокристаллов. Эксперименты будут проводиться, как с монохроматическим, так и с полихроматическим излучением.

### Актуальность темы работы

В настоящее время исследования структуры монокристаллов преимущественно проводятся на автоматических дифрактометрах с точечным детектором и рентгеновской трубкой. В дальнейших расчетах используются специальные комплексы программ для ЭВМ. Весь процесс сбора данных сводится к последовательному перебору всех возможных мест пространства, где может наблюдаться дифракционный максимум. Средняя производительность такого рода дифрактометров – 2000 рефлексов в сутки. Время эксперимента определяется количеством рефлексов (сложностью кристаллической структуры) и может занимать несколько дней (и даже месяцев для макромолекул).

Таким образом, обычно, исследование структуры занимает долгое время, и есть проблема: как уменьшить время исследования монокристаллов.

Применение СИ и двумерного детектора позволит сократить время эксперимента во всех случаях, когда возникает одновременно двумерная дифракционная картина и появится техническая возможность исследовать кристаллы с малой дифрагирующей способностью (например, монокристаллы с размером  $\sim 0,05$  мм). Кроме того, использование СИ позволит использовать эффект аномального рассеяния.

## 2. Теория дифракции и оптика СИ

### 2.1. Основы теории дифракции

#### 2.1.а. Интерференция волн

Изучение атомной структуры вещества основано на явлении дифракции в нем рентгеновских лучей [1]. Если направить пучок рентгеновских лучей на атом, то его электронная оболочка будет взаимодействовать с падающей волной, рассеивать ее. Направление распространения волны задается волновым вектором  $\vec{k}$ , модуль которого равен

$$|\vec{k}| = 2\pi/\lambda, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны.

Общее выражение для плоской монохроматической волны имеет вид

$$A \exp i(\vec{k}\vec{r} + \alpha), \quad (2)$$

где  $A$  – амплитуда,  $\vec{r}$  – радиус-вектор точек пространства,  $\alpha$  – начальная фаза.

Основную роль играет упругое рассеяние, и именно оно определяет картину дифракции, анализ которой позволяет установить далее расположение атомов в объекте.

Дифракцию на кристаллах можно рассматривать как “отражение” рентгеновских лучей плоскостями кристаллической решетки. “Отражение” происходит лишь тогда, когда волны, рассеянные параллельными плоскостями, оказываются в фазе и усиливают друг друга, т.е. когда разность хода при рассеянии от соседних плоскостей равна целому числу  $n$  длин волн  $\lambda$  (формула Брэгга-Вульфа):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (3)$$

где  $\theta$  – угол распространения рассеянных пучков,  $d_{hkl}$  – межплоскостные расстояния в решетке,  $n$  – порядок отражения. Если это условие не выполняется, то ввиду наличия в кристалле очень большого количества плоскостей, возникающие при отражении от них разности фаз приводят к полному гашению рассеянных пучков при любых углах, отличных от даваемых условием Брэгга-Вульфа. Эта формула показывает, что дифрагированные пучки для данного  $d_{hkl}$  могут быть получены в монохроматическом излучении, т.е. при

постоянном  $\lambda$ , за счет изменения ориентации кристалла (углов  $\theta$ ), а при неподвижном кристалле — в полихроматическом излучении, тогда отражение возникает при подходящих  $\lambda$ .

### 2.1.b. Амплитуда рассеяния

Порядок расстояния между атомами составляет примерно  $1\text{Å}$ , поэтому дифракция на атомах не может наблюдаться, например, в случае волн видимого света, имеющих длину в несколько тысяч ангстрем. Отсюда же следует и невозможность получения в оптическом диапазоне увеличенного изображения атомной структуры вещества, ибо образование изображения, в конечном счете, сводится к интерференционным явлениям.

Напротив, рентгеновские лучи имеют подходящую длину волны ( $\sim 1\text{Å}$ ) и, следовательно, дают интерференционные эффекты при рассеянии скоплениями атомов.

Если объект, на который падает начальная волна, состоит из  $n$  рассеивающих центров с рассеивающей способностью  $f_j$ , расположенных в точках  $r_j$ , то амплитуда результирующей волны равна

$$F(\vec{S}) = \sum_{j=1}^n f_j \exp 2\pi i(\vec{S}\vec{r}_j), \quad (4)$$

где  $\vec{S} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{2\pi}$ ,  $|\vec{S}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$  – вектор, относительно которого можно отсчитывать угол рассеяния  $2\theta$ .

Величина  $F(S)$  называется амплитудой рассеяния данного объекта. Выражение (4) для амплитуды рассеяния имеет универсальный характер в том смысле, что, усложнив соответствующим образом понятие рассеивающей способности  $f$  данного центра, что можно за него принять, вообще говоря, любую физическую рассеивающую единицу – электрон, атом, молекулу, группу молекул и т.п.

При падении рентгеновских лучей на объект физическими “точками”, рассеивающими эти волны, являются электроны. Каждый из них становится источником вторичной волны той же частоты и той же длины волны, что и

начальная. Амплитуда рассеяния электроном пропорциональна амплитуде начальной волны и определяется выражением

$$f_e = \frac{1}{R} \frac{e^2}{mc^2} \sin \varphi, \quad (5)$$

где  $R$  – расстояние до точки наблюдения,  $e, m$  – заряд и масса электрона,  $c$  – скорость света,  $\sin \varphi$  – учитывает поляризацию падающей волны.

### 2.1.с. Функция электронной плотности. Интеграл Фурье

Вместо дискретного набора  $n$  точек, находящихся в положениях  $\vec{r}$ , можно рассматривать непрерывно распределенную рассеивающую способность объекта. Рентгеновские лучи рассеиваются электронами, “рассеивающей материей” для них является средняя во времени электронная плотность объекта

$$\rho(\vec{r}) = n_e(\vec{r}) / \Delta v_{\vec{r}}, \quad (6)$$

где в числителе стоит среднее число электронов, а в знаменателе элемент объема около точки. Такое описание соответствует квантово-механическому подходу, – средняя во времени электронная плотность дается квадратом волновой функции данного объекта:

$$\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|. \quad (7)$$

При таком подходе сумма по дискретным рассеивающим центрам должно быть заменено интегрированием по непрерывно изменяющимся значениям функции электронной плотности:

$$\begin{aligned} F(\vec{S}) &= \int \rho(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{S}\vec{r})] dv_{\vec{r}} = \\ &= \iiint_{x,y,z} \rho(xyz) \exp[2\pi i(xX + yY + zZ)] dx dy dz = \mathbf{F}[\rho], \quad (8) \end{aligned}$$

где  $\mathbf{F}$  – оператор Фурье;  $X, Y, Z$  – три координаты вектора  $\vec{S}$ . По своей математической форме этот интеграл, описывающий дифракцию, является интегралом Фурье. Функция  $F(\vec{S})$ , описывающая рассеяние, задана в пространстве вектора  $\vec{S}$ , так называемом обратном пространстве.  $F(\vec{S})$  является “образом” в обратном пространстве функции  $\rho(\vec{r})$ , описывающей строение

объекта в реальном пространстве, и однозначно с ней связана. Интеграл Фурье (8) пригоден для описания явлений дифракции любых излучений на объектах, неоднородности в которых соизмеримы с соответствующей длиной волны. Поэтому он используется как в теории всех дифракционных методов, так и в теории оптической дифракции, применяемой для моделирования явлений дифракции рентгеновских лучей и электронов.

#### 2.1.d. Атомная амплитуда

Атомная амплитуда — эта величина, которая определяет рассеяние изолированным атомом, ее часто называют атомным фактором. Подставляя в выражение (8) электронную плотность атома  $\rho_a(\vec{r})$ , получаем величину атомной амплитуды

$$f(\vec{S}) = \int \rho_a(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{S}\vec{r})] dv_{\vec{r}} . \quad (9)$$

## 2.2. Дифракционное исследование монокристаллов

Метод рентгеноструктурного анализа основан на исследовании пространственного распределения интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного кристаллом [2]. В дифракционной картине заложена информация о распределении электронной плотности, т.е. о расположении атомов и ионов в кристалле.

В кристалле всегда можно выделить три минимальных по величине вектора  $a$ ,  $b$  и  $c$ , которые образуют элементарную ячейку, а также множество узловых сеток, ориентация которых передается символом  $(hkl)$  (где  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — число частей, на которое разбиваются ребра элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$  данной серией сеток). Серия сеток характеризуется расстоянием между ними (межплоскостным расстоянием)  $d_{hkl}$ . Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом можно рассматривать как отражение от узловых сеток. При этом положение отраженного пучка задается в соответствии с условием Вульфа-Брэггов (3).

Интенсивность отражения определяется модулем структурной амплитуды  $|F(hkl)|$ :



$$I(hkl) = L \cdot P \cdot (1 + \alpha) \cdot \chi \cdot y \cdot \left( \frac{F(hkl)}{K} \right)^2 \quad (10)$$

где  $I(hkl)$  – интенсивность излучения, рассеянного от узловой сетки (плоскости) с индексами  $(hkl)$ ;  $\alpha$  – поправка на тепловое диффузное рассеяние, вводится только в прецизионных экспериментах;  $\chi$  – поправка на поглощение излучения кристаллом;  $y$  – поправка на экстинкцию;  $L$  – лорентцевский фактор, связан с геометрией съёмки;  $P$  – фактор поляризации, связан с поляризацией излучения при отражении (рассеянии);  $K$  – шкальный фактор.

Для рутинного определения структур важны поправки на поглощение и экстинкцию. Последняя учитывается обычно методом, предложенным Ларсоном [3], основанным на включении эмпирического коэффициента экстинкции  $g$  в уточнение методом наименьших квадратов (МНК):

$$F_{calc}^* = g \cdot F_{calc} \cdot \left[ 1 + \frac{0.001 \cdot F_{calc}^2 \cdot \lambda^3}{\sin(2\theta)} \right]^{-\frac{1}{4}}, \quad (11)$$

где  $F_{calc}^*$  – вычисленная структурная амплитуда с поправкой на экстинкцию,  $F_{calc}$  – вычисленная структурная амплитуда,  $g$  – эмпирический коэффициент экстинкции,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $2\theta$  – угол отражения первичного пучка.

Для учета поглощения, особенно важного для исследования кристаллов, содержащих тяжелые атомы, необходимо знать путь падающего и отраженного пучка в кристалле:  $\chi = \exp[-\mu(S_{in} + S_{out})]$ , где  $S_{in}$ ,  $S_{out}$  – путь падающего и отраженного пучка.

Существует несколько приемов введения поправки на поглощение, в том числе:

- 1) усреднение эквивалентных отражений;
- 2) для сферических кристаллов поправку можно вычислить аналитически, исходя из их радиуса;
- 3) предложенный Уокером и Стюартом метод [4], основанный на анализе расхождений между наблюдаемой ( $F_{obs}$ ) и вычисленной ( $F_{calc}$ ) структурными амплитудами и аппроксимации их уточняемыми в

ходе МНК коэффициентами (которые эффективно описывают форму кристалла);

- 4) метод азимутального сканирования, основанный на измерении интенсивностей отражений при повороте кристалла вокруг нормали к отражающей плоскости ( $\psi$ -кривая);
- 5) метод аналитического или интегрального вычисления пути падающего и отраженного пучка в кристалле на основании знания реальной огранки кристалла (индексов Миллера граней и расстояний между гранями в мм).

Метод 1) – самый неточный и поэтому используется редко. При небольших  $\mu$  ( $\approx 10-100 \text{ см}^{-1}$ ) хорошие результаты дает 3). Для кристаллов, имеющих форму игл, хорош метод 4), а для пластинчатых и призматических кристаллов – 5) (хотя последний – наиболее трудоемок).

Распределение электронной плотности в кристалле связано с  $F_{obs}(hkl)$  зависимостью:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{obs}(hkl) \cdot \exp[-i2\pi(hk + ky + lz)] \quad , \quad (12)$$

где  $V$  – объём ячейки.

Но при этом:

$$F_{obs}(hkl) = |F_{obs}(hkl)| \cdot \exp[i\alpha(hkl)] \quad , \quad (13)$$

где  $\alpha(hkl)$  – фаза луча, а  $|F_{obs}(hkl)|$  – величина, получаемая экспериментально. Следовательно, для того, чтобы воспользоваться (13), кроме  $|F_{obs}(hkl)|$  надо знать и  $\alpha(hkl)$ , которая не поддается прямому экспериментальному измерению. В этом и заключается основная проблема - проблема начальных фаз. Если известны координаты атомов в элементарной ячейке ( $x_i, y_i, z_i$ ), то теоретическое значение  $|F_{calc}(hkl)|$  можно вычислить по формуле:

$$F_{calc}(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad , \quad (14)$$

где  $N$  – число атомов в ячейке,  $f$  – атомные факторы рассеяния.

При решении проблем начальных фаз используют два подхода. Первый (метод тяжелого атома) основан на анализе функции межатомных векторов, которая, в отличие от (13), не зависит от фаз:

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{calc}(hkl)|^2 \exp[-i2\pi(hu + kv + lw)]. \quad (15)$$

Однако ее анализ возможен лишь тогда, когда атомы достаточно различаются по рассеивающей способности и количество атомов с высокой рассеивающей способностью невелико. Другой подход – прямой метод определения фаз наиболее сильных рефлексов – основан на статистических соотношениях между фазами:

$$D_{hkl} = D_{h'k'l'} + D_{h'+h, k'+k, l'+l} + 2\pi n, \quad n=1,2, \dots \quad (16)$$

которые выполняются с вероятностью тем большей, чем сильнее рефлекс, для которых определяются фазы.

Если (16) позволило определить координаты части атомов, то, используя (15), для каждого  $hkl$  можно найти фазу и величину  $F_{calc}(hkl)$ . После этого в (13) подставляют  $F_{obs}$ , полученные из эксперимента, с фазами, найденными для  $F_{calc}$  из (15), и получают электронную плотность. Затем пики электронной плотности интерпретируют как недостающие атомы и всю процедуру повторяют снова. Если же прямой метод дал фазы для некоторого числа отражений, по ним строят (13) и пики снова интерпретируют как атомы. После локализации всех атомов проводят уточнение их позиций, температурных факторов и значения шкального фактора  $K$  минимизацией функционала:

$$\Phi = \sum_{hkl} \left( |F_{obs}(hkl)|^2 - K |F_{calc}(hkl)|^2 \right)^2 \quad (17)$$

Критерием правильности расшифровки и качества уточнения структуры является значение фактора расходимости ( $R_f$ ):

$$R_f = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{obs}(hkl)| - K |F_{calc}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{calc}(hkl)|} \quad (18)$$

“Хорошими” считаются структурные данные, для которых значения  $R_f$  составляют 1 – 3% для структур “малых молекул” и 10 – 15% для макромолекул, например белков.

В настоящее время рентгеноструктурный анализ – это один из самых автоматизированных методов исследования. Измерение  $I(hkl)$  проводится на четырехкружных автоматических дифрактометрах, в дальнейших расчетах используются специальные комплексы программ для ЭВМ. Лимитирующая стадия исследования – подбор монокристалла, удовлетворяющего требованиям метода.

### 2.3. Элементы оптики СИ

Рентгенооптическая система состоит из источника, испускающего пучок и из оптических элементов, которые трансформируют этот пучок далее до изучаемого образца и к последующему детектору. Когда выбирается оптическая система подобного пучка, важно принимать во внимание, как характеристики данного источника, так и вид детектора, который нужно использовать. Задача оптики заключается в том, чтобы трансформировать пучок таким образом, чтобы он идеально соответствовал эксперименту.

Преобразование пучка подчиняется теореме Лиувилля, которая утверждает, что объем фазового пространства пучка не может увеличиваться, если к системе приложены консервативные силы. Идеальные оптические системы могли бы полностью сохранять как эмиттанс (объем фазового пространства), так и яркость (плотность фазового пространства). С другой стороны, всегда есть потери связанные с ограниченной эффективностью оптических устройств так, что оптики претендующей на идеальную нет вообще. Наконец, число элементов должно быть минимизировано. Потери качества пучка и количества фотонов являются результатом как принципиальных ограничений (абберация, дифракционные эффекты в щелях), так и технологических (неровность зеркальной поверхности, неточность наклона, несовершенство кристаллов и т.д.). В дополнении к сохранению эмиттанса и яркости, оптическая система должна производить чистый пучок, т.е. без фонового излучения, гармоник, глитчей (паразитных отражений) и других загрязнений пучка, которые могут ухудшать качество эксперимента.

Для того чтобы оптимизировать устройство пучка, необходимо знать детальные свойства фазового пространства доступных сейчас устройств, определяющих пучок СИ, и их совместное воздействие на пучок СИ.

Критерии годности материалов рентгеновской оптики и их устройств представлены далее:

- 1) способность отражать фотоны в желаемом диапазоне энергий под нужным углом;
- 2) подходящие для эксперимента пространственное, угловое и энергетическое разрешения;
- 3) возможность настройки в пределах указанного диапазона;
- 4) максимальная передача излучения внутри областей, определяемых пунктами 1), 2) и 3), и очень низкая передача вне этих областей;
- 5) обеспеченность фокусирующими возможностями;
- 6) высокая эффективность при жестком излучении и тепловой нагрузке (проблемы качества материалов);
- 7) высокое качество, небольшие размеры и разумная стоимость;
- 8) простота в изготовлении и сборке;
- 9) высокая степень гибкости;
- 10) поддержки высокой механической точности, стабильности и восстанавливаемости.

Полное выполнение всех этих требований является наилучшим компромиссом, т.е. оптимизация между желаемым и возможным.

### **2.3.а. Зеркала рентгеновского излучения**

Зеркала рентгеновского излучения в настоящие дни широко применяются в качестве, как высокоэнергетических фильтров, так и фокусирующих устройств. Преимущество зеркал в том, что тепло и излучение рассеивается гораздо большей поверхностью, чем в случае с кристаллами, так как угол отражения очень мал, обычно порядка нескольких мрад. Зеркальное отражение от реальных поверхностей основано на модифицированной теории Френеля, которая учитывает неровность поверхности и ошибки наклонов.

Взаимодействие рентгеновского излучения с электронами атома в веществе описывается комплексной диэлектрической постоянной  $\bar{\epsilon} = 1 - 2\delta - 2i\beta$ , которая выдает комплексный коэффициент преломления:  $\bar{n} = \sqrt{\bar{\epsilon}} = 1 - \delta - i\beta$ .

Малые величины  $\delta$  и  $\beta$  связаны в рассеивающих и поглощающих типах материалов, даны в длинах волн рентгеновского излучения далеко от краев поглощения выражениями:

$$\begin{aligned}\delta &= ne^2\lambda^2 / 2\pi mc^2, \\ \beta &= \mu\lambda / 4\pi,\end{aligned}\tag{19}$$

где  $n$  – общее число поглощающих электронов на единицу объема вещества, а  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения, зависящий от  $\lambda$ . Другое выражение для  $\delta$ :  $\delta = \frac{N(Z/A)\rho e^2\lambda^2}{2\pi mc^2}$ , где  $N$  – число Авогадро,  $Z$  – атомный номер,  $A$  – атомный вес, а  $\rho$  – плотность. Так как коэффициент преломления меньше единицы, рентгеновское излучение, падающее на вещество, полностью отражено, если угол скольжения  $\theta$  меньше критического угла  $\theta_c$ :

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} = 2.99 \times 10^{-23} \sqrt{n\lambda} \text{ (Å)},\tag{20}$$

который получен из закона Снелла. Для кристаллографических длин волн,  $\theta_c$  порядка мили радиан для обычных материалов зеркала;  $\theta_c=5.1$  мрад для  $\alpha$ -кварца,  $\theta_c=10$  мрад для золота при  $\lambda = 1.54 \text{ Å}$ .

Наиболее важное приложение зеркал – это фокусировка пучка на образце. Эффективность фокусировки определяется aberrациями и несовершенствами зеркала: микронеровности и ошибки наклона. Наилучшие условия получены с эллиптической и параболической формой зеркальной поверхности. Из-за более легкого изготовления, они часто приближаются сферами или цилиндрами с круговым поперечным сечением. При этом есть эффекты сферической aberrации, которые увеличиваются с уменьшением угла и с увеличением усиления. Связь между различными параметрами фокусирующей геометрии:

$$R_m = 2pq / (p + q) \sin \theta\tag{21}$$

для меридиональной (в плоскости) фокусировки (радиус  $R_m$ ) и

$$R_s = 2pq \sin \theta / (p + q) = R_m \sin^2 \theta\tag{22}$$

для сагиттальной (вне плоскости) фокусировки (радиус  $R_s$ ), где  $p$  и  $q$  – расстояния от источника до зеркала и от зеркала до образца, соответственно. Типичные значения  $R_m \sim 10$  км,  $R_s \sim 10$  см.

Когда зеркало используется в качестве первого оптического элемента на пути пучка, к производственным трудностям добавляются проблемы, связанные с лучевым повреждением и перепадами температур.

### **2.3.b. Монокристалльный монохроматор**

Совершенные монокристаллы вообще используются для того, чтобы отобрать более или менее узкую монохроматическую полосу пучка СИ, согласно закону Брэгга (3).

Важным свойством монохроматора является энергетическое разрешение. В дифференциальной форме уравнения Брэгга,

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta E}{E} = \Delta\theta \operatorname{ctg} \theta_B, \quad (23)$$

энергетическое разрешение определяется угловым разбросом  $\Delta\theta$  и углом Брэгга  $\theta_B$  [5]. Два фактора вносят вклад в  $\Delta\theta$ : угловой разброс падающего пучка и ширина отражения свойственная монохроматору.

Другим важным свойством монохроматора является интенсивность отражения. Должны быть различаемы две соответственные величины: коэффициент отражения, высота кривой отражения и интегральная интенсивность, площадь под этой кривой. Интенсивность отраженного пучка определяется последней, в то время как угловой разброс падающего пучка много больше, чем ширина кривой отражения. Обе величины зависят от степени совершенства кристалла. Совершенные кристаллы имеют высокие коэффициенты отражения, достигая 100% и низкие интегральные мощности отражения. Напротив, мозаичные кристаллы обычно имеют низкий коэффициент отражения и высокую интегральную мощность отражения.

Кремний и германий могут быть получены как высокосовершенные кристаллы, с деформацией их пространственной решетки и ориентации в пределах  $10^{-8}$  рад! Это было показано экспериментально [5]. Алмаз менее совершенный, но деформации, образующиеся при выращивании, могут быть также малы, в пределах 5 мкрад.

Таблица 1. Свойства кристаллов:  $\omega_s$  – ширина кривой внутренних брэгговских отражений,  $\Delta E/E$  – энергетическое разрешение,  $I$  – интегральная интенсивность отражения (при длине волны 1.54Å).

Кристалл	hkl	$\omega_s$ (секунды)	$\Delta E/E (\times 10^5)$	$I (\times 10^6)$
Кремний	111	7.395	14.1	39.9
	220	5.459	6.04	29.7
	311	3.192	2.90	16.5
	400	3.603	2.53	19.3
	331	2.336	1.44	11.8
	422	2.925	1.47	15.5
	440	2.675	0.96	14.0
	531	1.907	0.60	9.3
Германий	111	16.338	32.64	85.9
	220	12.449	14.46	67.4
	311	7.230	6.92	37.1
	400	7.951	5.94	42.3
	331	5.076	3.34	25.4
	422	6.178	3.34	32.4
	440	5.339	2.14	27.5
	531	3.719	1.33	17.7
$\alpha$ -кварц	100	3.798	10.00	18.8
	101	7.453	15.26	40.9
	110	2.512	3.69	12.2
	200	2.252	2.81	11.5
	112	2.927	3.03	15.5
	202	2.072	1.93	10.6
	212	2.042	1.47	10.7
	301	2.368	1.69	12.6

Использование двух или более отражений от совершенных кристаллов (кремний является наиболее общим материалом) внутри монолитного блока или от независимых кристаллов, обеспечивает широкий спектр возможностей создания условий пучка, например:

- 1) устранение высоких гармоник расстройкой двух недисперсивных рефлексов;
- 2) высокое энергетическое и угловое разрешение в дисперсивном режиме;



- 3) высокоэнергетическое и угловое разрешение последовательными асимметричными отражениями;
- 4) обрезание хвостов кривой отражения за счет многократных отражений внутри монолитного блока;
- 5) высокая степень линейности поляризации многократных отражений.

Для энергии пучка 8 кэВ, расходимость составляет приблизительно 30 мкрад для ондулятора и в десять раз выше для поворотного магнита и вигглера. Наилучший компромисс в борьбе за высокую интенсивность и высокое энергетическое разрешение может достигаться, если расходимость белого пучка равняется ширине кривой отражения кристалла. Принимая во внимание то, что совершенные кристаллы выполняют это условие соответствия при 10 кэВ, мозаичные кристаллы подобно кристаллу Ве позволяют усиливать поток при более высоких энергиях, если они расположены не далеко от образца. Кроме того, монокристаллы могут производить или анализировать круговую поляризацию.

Наконец, изогнутый кристалл подходит для фокусировки, и в меридиональном, и в сагиттальном направлениях.

### **Кинематическая теория дифракции**

Дифракция рентгеновского излучения в монокристалле может описываться кинематической или динамической теорией.

Кинематическая дифракция имеет место в несовершенных кристаллах. Теория, рассматривающая такую дифракцию, предполагает, что падающая волна рассеивается в кристалле только один раз. Эта теория применяется к сильно искаженным кристаллам, когда кристалл разделен на мозаику независимо дифрагирующих блоков диаметра, малого по сравнению с расстоянием затухания волны  $\Lambda_h$ . В то же время, дезориентация между соседними блоками должна быть намного больше, чем ширина кривой отражения  $\omega$  для совершенного состояния кристалла. Эти величины выводятся из динамической теории:

$$\Lambda_h = \frac{\pi V \cos \theta_B}{r_e \lambda C |F_h| e^{-M}}, \quad (24)$$

$$\omega = \frac{2}{\sin 2\theta_B} \frac{r_e \lambda^2}{\pi V} C |F_h| e^{-M}, \quad (25)$$

где  $r_e = e^2/mc^2$ ,  $V$  – объем элементарной ячейки,  $\lambda$  – длина волны,  $\theta_B$  – угол Брэгга,  $C$  – поляризационный фактор,  $F_h$  – структурный фактор,  $e^{-M}$  – температурный фактор. Интегральная мощность отражения идеального мозаичного кристалла:

$$I = \frac{r_e^2 \lambda^3}{2\mu V^2 \sin 2\theta_B} C^2 |F_h|^2 e^{-2M}, \quad (26)$$

где  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения. Значения  $A_h$ ,  $\omega$  и  $I$  могут быть посчитаны для Брэгговского отражения на основе данных, например, приводимых в Международных Таблицах по рентгеновской кристаллографии. Типичные значения для этих величин:  $A_h \sim 1\mu\text{м}$ ,  $\omega \sim 10^{-5}$  и  $I \sim 10^{-4}$ , при  $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ . Из уравнений (26) – (28) можно заметить, что отражения с низким индексом в кристаллах легкого элемента подходят для того, чтобы делать кинематический монохроматор высокой интегральной мощности отражения для коротких длин волн. Существующие кристаллы удовлетворяют условиям для идеальной кинематической дифракции с различными степенями, зависящими от природы и плотности кристаллических дефектов. Чтобы оценить свойства дифракции подобных кристаллов, можно полагаться на теорию затухания. Тем не менее, это не легкая задача точно рассчитывать характеристики несовершенных кристаллов, даже если дефект структуры достаточно известен. Более реально экспериментально измерить кривые в известных условиях. Угловая ширина реального мозаичного кристалла, также как его коэффициент отражения, являются структурно-зависимыми величинами.

Кинематическая теория не учитывает следующие обстоятельства. При распространении падающей волны в кристалле ее амплитуда должна постепенно уменьшаться, поскольку энергия теряется на возбуждение вторичных, рассеянных волн, и, таким образом, к “дальним” по ходу следования волны ячейкам кристалла начальная волна приходит ослабленной. Наиболее важен тот, не описываемый кинематической теорией, факт, что возникшие вторичные, дифрагированные волны сами интерферируют как с начальной волной, так и между собой и испытывают в свою очередь дифракционное рассеяние.

Теория, в которой принимается во внимание вся совокупность этих явлений, называется динамической теорией, а кинематическая теория является приближением этой более общей теории.

Однако, поскольку динамические эффекты развиваются постепенно, по мере проникновения начальной волны в глубь кристалла, для достаточно малых толщин кинематический подход дает практически точные результаты. Это связано с тем, что при малых толщинах первичная волна еще не успевает значительно ослабиться, вторичные волны еще не накопили интенсивность, эффекты поглощения также не существенны.

Другими словами, кинематическая теория справедлива тогда, когда абсолютная интенсивность возникших рассеянных пучков еще слаба по сравнению с интенсивностью начального, падающего пучка. Оценки показывают, что кинематическое приближение применимо для расчета интенсивности рентгеновских отражений при толщинах кристалла, меньших критической:  $10^{-4} \div 10^{-5}$  см.

### **Динамическая теория дифракции**

Для больших совершенных кристаллов кинематическая теория не является правильной, и должна быть использована динамическая теория. Не существует кристаллов в идеально совершенном состоянии, для которых была развита исходная динамическая теория. Тем не менее, многие эксперименты показывают, что коммерчески доступные высококачественные кристаллы кремния, германия, кварца и некоторых других близки к совершенным, и их дифракционные свойства могут удовлетворительно предсказываться на основе динамической теории. Существенный прогресс в технологии выращивания кристаллов в последние годы способствует увеличению числа подобных кристаллов.

Основой динамического рассмотрения является учет взаимодействия, с обменом энергией, всех волн в кристалле, как начального, так и дифрагированных.

Теория динамического рассеяния рентгеновских лучей развивается в двух формах. В одной из них – теории Эвальда-Лауэ – рассматривается общая задача распространения электромагнитных волн в периодической среде, в другой – рассмотрении Дарвина – подход начинается с кинематического приближения и далее учитывается многократное рассеяние, взаимодействие и поглощение волн, рассеянных плоскостями кристалла. Обе теории эквивалентны для идеальных кристаллов, но применительно к разным конкретным задачам более удобным оказывается тот или иной подход.

При изучении дифракции рентгеновских лучей на идеальных кристаллах рассматривают два основных случая для интенсивности дифрагированных пучков: случай Лауэ – интерференция прошедших через кристаллическую пластинку пучков, и случай Брэгга – интерференция пучков вышедших через ту же поверхность кристалла, на которую падал первичный пучок.

При динамическом рассмотрении устанавливают связь кривых отражения от кристаллов с шириной фронта волны, формой и ориентацией кристалла, степенью его совершенства. Другими важными проблемами здесь являются интерпретация изображения внутреннего строения кристалла, получаемого в дифрагированных лучах, а также интерферометрия рентгеновских лучей.

Для кристаллической пластины толщиной  $A=Nd$ , где  $d$  – межплоскостное расстояние и  $N$  – число плоскостей, и неполяризованной начальной волны интегральный коэффициент отражения выражается так:

$$R_{\text{инт}} = \frac{8}{3\pi} \frac{e^2}{mc^2} \frac{1 + |\cos 2\theta|}{2 \sin 2\theta} N\lambda^2 |F|, \quad (27)$$

где  $|F|$  – модуль амплитуды рассеяния.

Вследствие динамического взаимодействия первичной и отраженных волн прошедшая в начальном направлении волна ослаблена. Это явление – первичная экстинкция – особенно выражена для сильных отражений, однако для достаточно малых кристалликов, например блоков мозаики, идеально-мозаичного кристалла, им практически можно пренебречь.

### 2.3.с. Многослойники

Слоистые синтетические микроструктуры самые молодые из всех оптических устройств, для рентгеновской аппаратуры. Первоначально, технологии для их изготовления были развиты для других целей, главным образом для соединения тонкой пленки в электронных устройствах. Однако в течение прошлых двух десятилетий очень быстро расширились специальные исследования для рентгенооптических применений.

Закон Брэгга также остается верным для многослойников. Параметр ячейки  $d$  должен быть заменен расстоянием  $d_i$  между слоями. Для получения хороших и устойчивых многослойников, слои с тяжелым и легким элементом (по порядковому номеру  $Z$ ) должны чередоваться, но это — не единственное условие. Не должно быть взаимной диффузии между слоями, эти два

материала должны быть химически совместимыми и устойчивыми к воздействию синхротронных рентгеновских пучков высокой мощности.

Главные проблемы, с которыми сталкиваются — межслоевая неоднородность и вариации толщины слоя. Они влияют на коэффициент отражения, особенно, когда расстояние  $d$  мало, что необходимо для монохроматоров рентгеновского излучения более высокой энергии. В настоящее время, используется расстояния  $d$  между слоями порядка  $10 \text{ \AA}$ .

Наиболее притягивающая особенность многослойников – возможности, при их изготовлении. Они могут быть выращены на кривых поверхностях, для создания фокусирующих элементов, их толщина может градуироваться по глубине и / или в сторону, и концентрация используемых материалов может быть изменена в широком диапазоне, чтобы достичь оптимального результата.

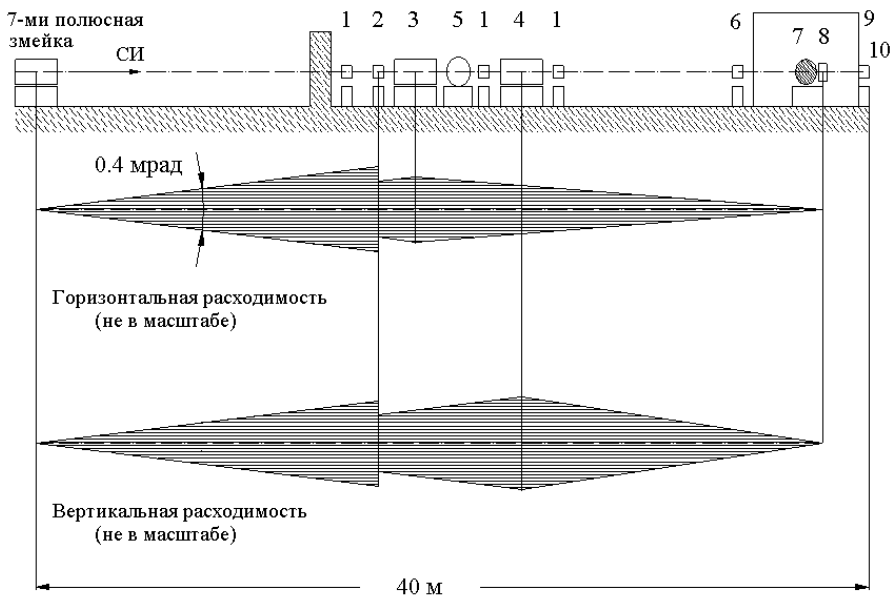
### **3. Проект станции**

#### **3.1. Описание проекта станции**

Станция “Монокристалльная дифрактометрия” (Рис. 1) возможно будет располагаться 3-ем канале СИ накопителя ВЭПП-4.

В качестве источника излучения СИ будет использоваться 7-ми полюсная змейка (магнитное поле всех семи полюсов 1.2 Тл), либо поворотный магнит с магнитным полем 4.5 Тл. Спектры показаны на Рис. 2.

Станция состоит из следующих элементов: датчик положения пучка СИ, охлаждаемый коллиматор, коллиматор (охлаждаемое зеркало), монохроматор, фокусирующее охлаждаемое зеркало, термостабилизированный коллиматор фона, заглушка пучка, бункер, двухкоординатный детектор ДЕД-5, исследуемый образец, трубка пучка. Схема станции приводится на Рис. 1.



**Рис. 1** Схема станции: 1 – датчик положения пучка СИ; 2 – термостабилизированный коллиматор; 3 – зеркало, фокусирующее по горизонтали; 4 – зеркало, фокусирующее по вертикали; 5 – монохроматор; 6 – термостабилизированный коллиматор фона; 7 – образец; 8 – двукоординатный детектор; 9 – защита от радиации; 10 – заглушка пучка СИ.

Рассмотрим подробнее некоторые из этих элементов:

**1. Датчики положения пучка СИ.** Датчики будут установлены в различных частях станции, и будут использоваться для контроля положения пучка СИ. Возможно использование двух типов датчиков: 1) ионизационная камера, 2) ПЗС датчик.

**2. Монохроматор.** Для исследований с высоким разрешением в качестве монохроматора будет использоваться Si 311. Оптимальные значения энергетического разрешения,  $\Delta E/E$ , даются в Таблице 2.

Для исследований с высоким разрешением в качестве монохроматора будет использоваться Si 311. Однако, чтобы обеспечить большой поток для быстрого сбора данных, он может быть заменен на кристалл Ge 111, который имеет большую отражательную способность.

**Таблица 2.** Расчетные значения  $\Delta E/E$  для кристалла монохроматора Si 311 после вертикально коллимирующего зеркала.

Энергия фотонов, кэВ	10	15	20	25	30	40
Длина волны, А	1.24	0.83	0.62	0.50	0.41	0.31
$\Delta E/E, 10^{-4}$	0.46	0.54	0.68	0.92	0.96	1.30

Вообще кристалл монохроматора должен выбираться исходя из того, что является объектом исследования. Если образец органический то лучше иметь большее разрешение с меньшей интенсивностью, если неорганический, то большую интенсивность, с меньшим разрешением. Свойства кристаллов приведены в Таблице 1.

1) **Ионизационная камера – 10 % поглощения.** Для контроля проходящего пучка.

2) **Ионизационная камера – 100 % поглощения.** Для контроля поглощаемого пучка.

3) **Дифрактометр.** 4-ех кружный дифрактометр установленный на юстировочный стол.

4) **Двухкоординатный детектор.** В качестве детектора рассматриваются три возможности:

**А. Двухкоординатный детектор ДЕД-5.** Параметры детектора ДЕД-5: площадь регистрации 384×384 мм, размер канала 1.5×1.5 мм, число каналов 65536, скорость счета 5 МГц, энергетическое разрешение 25%. Детектор может работать в режиме по кадровой съемки. В этом режиме, кроме координат кванта, фиксируется также и его энергия. Объем памяти для такого "кино" – 1500000 событий, число кадров произвольное, длительность кадра от 100 мкс до 7 с, отсутствует мертвое время между кадрами.

**В. mar345 Image Plate Detector System<sup>1</sup>:** диаметр платы 345 мм, полезная площадь детектора 93,480 мм<sup>2</sup>, внутренний шум порядка 1-2 фотонов, время считывания порядка 5 мин.

---

<sup>1</sup> X-ray Research GmbH, Segeberger Chaussee 34, 22850, Norderstedt, Germany. Email: [info@marresearch.com](mailto:info@marresearch.com), <http://www.marresearch.com>

**C. marCCD X-ray Detector System<sup>1</sup>:** электроника обеспечивает крайне низкий уровень шума, при высоких скоростях считывания, время считывания порядка 100 мс.

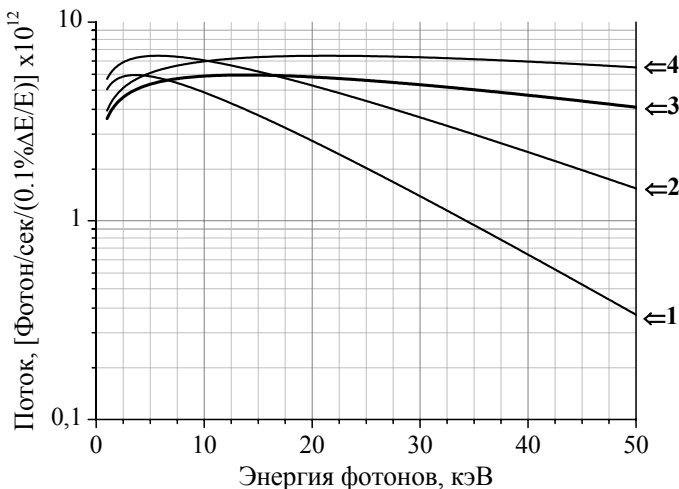
- 5) **Заглушка пучка.** Для остановки пучка с энергией 5 ГэВ.
- 6) **Защита от радиации.** Для защиты от излучения энергии 100 кэВ.

### 3.2. Расчет спектра СИ

Спектр СИ из 7-ми полюсной змейки (1.2 Тл) и 3-полюсной змейки (4.5 Тл).

Параметры электронного пучка: энергия 1.5 ÷ 5.5 ГэВ, ток 0.02 А.

При расчете спектра излучения, идущего под нулевым углом к оси змейки, расчет интенсивности проводим как в случае одного поворотного магнита с полем в 1.2 Тл (4.5 Тл), после чего, интенсивность увеличиваем в 7 раз (3 раза).



**Рис. 2** Спектр СИ из 7-ми полюсной змейки с магнитным полем 1.2 Тл [графики 1 и 2] и 3-полюсной змейки с магнитным полем 4.5 Тл [графики 3 и 4], при токе 20 мА, горизонтальной расходимости 1 мрад, в диапазоне от 1 до 50 кэВ.

<sup>1</sup> см. предыдущую сноску



## 4. Преимущество новой станции

В проекте предлагается использовать двухкоординатный детектор ДЕД-5 [6]. В дифрактометрах с двухкоординатным детектором принцип сбора данных иной, чем с использованием точечного детектора: неподвижный детектор одновременно фиксирует несколько дифракционных максимумов, которые возникают при повороте кристалла относительно вертикальной оси гониометра на определенный угол. Таким образом, время эксперимента не зависит от количества дифракционных максимумов, но зависит от качества и дифрагирующей способности кристалла.

Подобный дифрактометр, с использованием рентгеновской трубки, описан в работе [7]. Но недостатком таких дифрактометров является ограничение спектра излучения рентгеновских трубок, который имеет лишь характеристические линии. Кроме того, поток фотонов на 8 – 10 порядков меньше потока фотонов СИ.

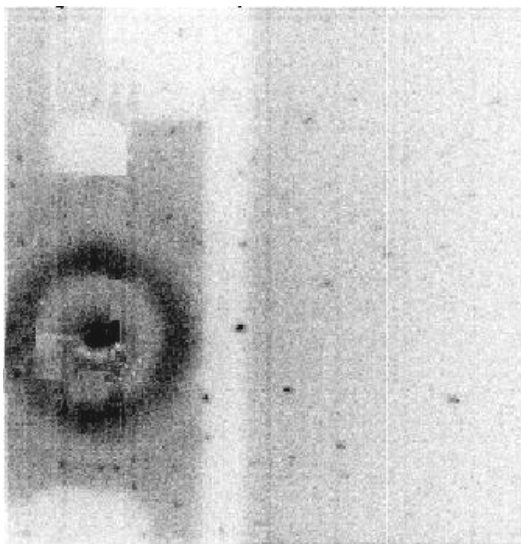
Станция (Рис. 1), благодаря применению СИ, будет иметь техническую возможность исследовать кристаллы с малой дифрагирующей способностью (например, монокристаллы с размером  $\sim 0,05$  мм), а также получать данные о высокоиндексных рефлексах.

Использование двухкоординатного детектора, а также интенсивного синхротронного излучения позволит существенно сократить время сбора данных дифракции (до 15 минут), что на наш взгляд, является оптимальным путем решения такого рода задач.

## 5. Тестирование аппаратуры на ВЭПП-3

### 5.1. Апробация методики

На настоящий момент был проведен пробный эксперимент по сбору дифракционных данных на тестовом кристалле кремния (Рис. 3). Сканирование проводилось методом качания по 2 градуса вокруг горизонтальной оси гониометра. Продолжительность эксперимента  $\sim 45$  минут. Полученные данные были записаны в файлы по числу картин: от 2 до  $88^\circ$ , всего 44 файла. Сейчас идет работа по написанию ряда компьютерных программ для представления дифракционных данных в виде пригодном для дальнейших рентгеноструктурных исследований.



**Рис. 3.** Дифракционная картина вращения от кристалла кремния.

Данные по кремнию были обработаны по следующему алгоритму:

1) получены исходные данные (значения интенсивностей  $I$ ) с двухкоординатного детектора в виде матрицы  $256 \times 256$ ;

2) затем из этих данных были найдены рефлексy с их координатами  $(x, y, I)$ . Из всех рефлексов были подобраны те из них, которые должны лежать на одной из окружностей, и методом наименьших квадратов были найдены радиусы этих окружностей, минимизируя следующую величину:

$$F(r) = \sum_{(i)} (R_i - r)^2, \text{ где } R_i - \text{расстояние от места падения той части из-}$$

лучения, которая прошла сквозь образец, на детектор до  $i$ -той точки,  $r$  — искомый радиус, и суммирование идет по всем точкам, относящимся к данной окружности;

3) были проинтегрированы интенсивности вдоль каждой окружности, и вычислены соответствующие им среднеквадратичные отклонения и углы, под которыми фиксировалось отражение рентгеновского излучения, для каждого из рефлексов;

4) была составлена конечная таблица рефлексов с соответствующими для них индексами Миллера  $(h, k, l, I, \sigma_j)$ , и таким образом подготовлен файл

для расчета структуры с помощью программы SHELXL97 [8], и затем был выполнен этот расчет;

5) и, наконец, были подобраны оптимальные параметры экспериментальной установки (рис.1), путем минимизации функции:

$$F(l, \lambda) = \sum_{(i)} (2d_i \cdot \sin \theta_i - \lambda)^2, \text{ где } \theta_i = 0.5 \arctan(R_i \cdot \text{scale}/l),$$

$d_i$  – межплоскостное расстояние для  $i$ -того рефлекса,

$\theta_i$  – угол направления распространения рассеянного излучения,

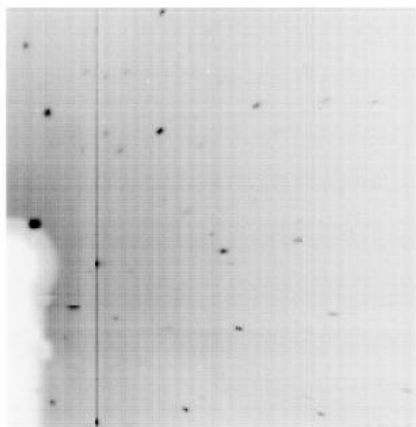
$\lambda$  – длина волны используемого излучения,

$l$  – расстояние от образца до детектора,

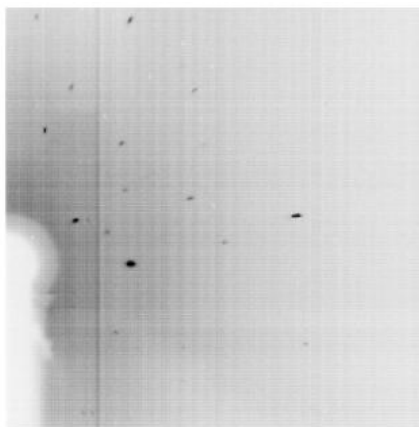
$\text{scale}$  – масштаб для пересчета координат детектора в сантиметры.

В настоящее время были разработаны и апробированы на базе накопителя ВЭПП-3 следующие методики:

1. Отбор монокристаллов методом «Лауэ» на белом излучении (без монохроматора). Анализ полиморфных модификаций (Рис. 4, Рис. 5), время экспозиции 5 секунд, размер кристаллов  $\sim 0.2$  мм;

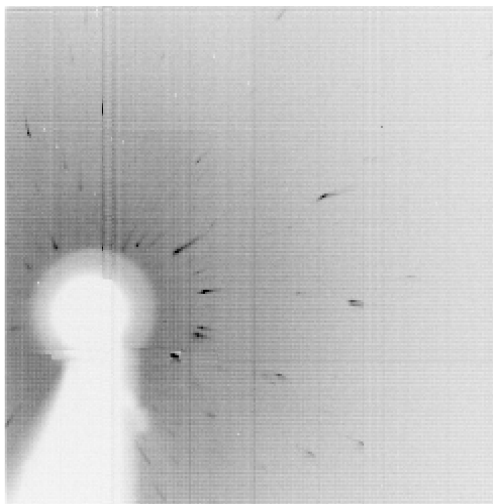


$\alpha\text{-Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 (\text{H}_2\text{PO}_2)_2$



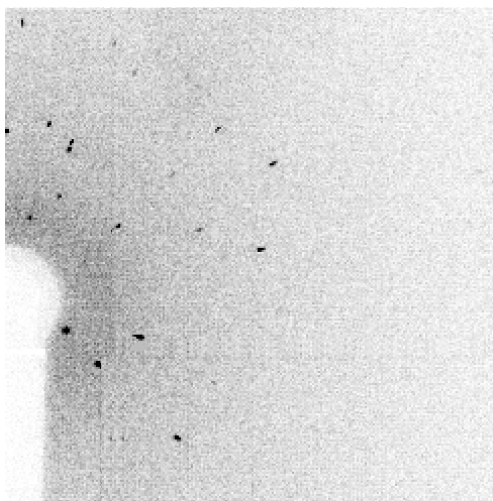
$\beta\text{-Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 (\text{H}_2\text{PO}_2)_2$

**Рис. 4.** Примеры лауэграмм.



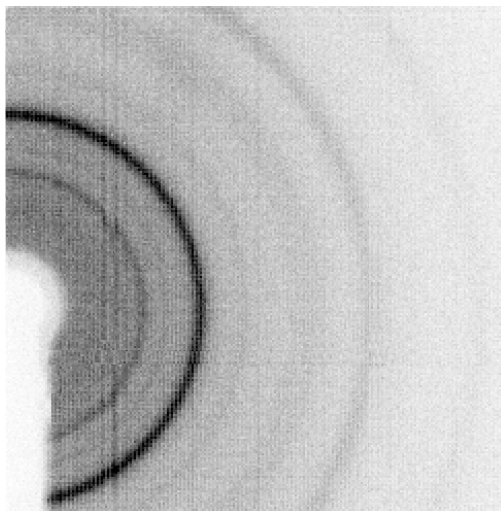
**Рис. 5.** Пример лауэграммы кристалла плохого качества.

2) Сбор дифракционных данных на монохроматическом излучении, пригодных для дальнейших рентгеноструктурных исследований (Рис. 6);



**Рис. 6.** Пример дифракционной картины качания на 2 градуса. Скорость сканирования 10 град/мин. Продолжительность эксперимента ~20 минут.

3) Сбор дифракционных данных с небольших количеств порошка в капилляре (для фазового анализа исследуемого образца) (Рис. 7).



**Рис. 7.** Пример дифракционной картины от порошка алмазов (с примесью графита) в капилляре (диаметр  $\sim 0.2$  мм). Продолжительность экспозиции  $\sim 10$  секунд.

## 5.2. Схема исследования монокристаллов

Исследование кристалла можно разделить на три этапа:

### I. Предварительный этап

- Юстировка первичного пучка и положения детектора;
- Калибровка детектора по возможности (если есть тестовый сигнал – известное распределение);
- Ориентировка кристалла. При наличии у кристалла внешней огранки, кристалл ориентируют первоначально грубо с помощью оптического микроскопа. За короткое время накапливают ряд дифракционных картин при различных углах поворота кристалла  $\omega$ . По этим дифракционным картинам ведется поиск областей с наиболее плотным заселением узлов в обратном пространстве, совпадающих с выходом главных осей кристалла;
- Составление предварительного списка индексов в зависимости от поворота кристалла вокруг вертикальной оси ( $\omega$ );
- Измерение кривых поглощения;

— Выбор величины и скорости сканирования по  $\omega$ .

## **II. Этап сбора данных**

— Уточнение списка индексов  $hkl$  в текущем интервале  $\Delta\omega$ ;

— Расчет координат центров дифракционных пятен;

— Накопление дифракционной картины при вращении кристалла в интервале  $\Delta\omega$ ;

— Вычисление экспериментальных значений интегральной интенсивности, фона;

## **III. Этап обработки данных**

— Введение поправки на поляризацию;

— Введение поправки на экстинкцию и если надо других (10);

— Объединение полученных данных;

— Вычисление модулей структурных амплитуд и весов;

— Приведение данных к формату программы SHELX;

— Обработка данных программой SHELX (решение и последующее уточнение структуры).

## **6. Программы для обработки данных**

Для решения структуры кристалла существует пакет программ SHELX [8]. Но, данные, получаемые с двухкоординатного детектора ДЕД-5, невозможно напрямую обрабатывать этой программой. Это связано с тем, что эти данные записываются, во-первых, в совершенно другом формате, а во вторых, в выходном файле нет информации о соответствии между рефлексом и ориентацией кристалла (индексы Миллера), при которой этот рефлекс был получен. Поэтому было необходимо написать программу, которая бы решало эту проблему.

В связи с этим, были написаны программы для обработки экспериментальных данных, получаемых с двухкоординатного детектора, с целью представления их в формате, пригодном для структурных расчетов с помощью пакета программ SHELX.

## 6.1. Краткое описание пакета программ SHELX

SHELX — это набор программ для определения кристаллической структуры на основе дифракционных данных монокристалла.

SHELX-97 состоит из следующих программ:

SHELXS — структурное решение;

SHELXD — структурное решение трудных задач (аномальное рассеяние);

SHELXL — структурное уточнение (SHELXH для больших структур);

CIFTAB — таблицы публикаций в формате CIF;

Последовательность работы с программами: XPREP — считывает входной файл, содержащий индексы Мюллера (hkl), квадрат модуля интенсивности и ее погрешность. Затем подготавливает выходной файл для программы XS, которая дает решение, координаты пиков электронной плотности (обратное решение структурной амплитуды). Следующая программа XL делает уточнение полученного решения, используя метод наименьших квадратов. И, наконец, программа XPW позволяет представить в наглядном виде структуру кристалла.

### 6.1.a. SHELXS – программа для расчета структур

SHELXS запускается посредством диалоговой команды:

```
shelxs name
```

– где *name* имя файла без расширения. Этот файл соответствует кристаллической структуре.

Перед запуском SHELXS, по крайней мере, один файл (*name.ins*) должен быть подготовлен. Этот файл содержит инструкции, данные о кристалле и атоме и т.д. Обычно необходимо также подготовить файл *name.hkl*, который содержит данные о рефлексах. Последняя строчка этого файла должна быть заполнена нулями во всех столбцах. Порядок записи отражений не важен.

Краткие комментарии о продвижении решения структуры появляются на дисплее, а полный отчет о работе программы записывается в файл *name.lst*. Когда решения структуры закончено создается файл *name.res*. Он, также как и файл *name.ins*, содержит кристаллические данные. В дальнейшем файл *name.res* может быть переименован в файл *name.ins* для уточнения структуры, с помощью программы SHELXL.

### 6.1.b. SHELXL — программа для уточнения структуры

SHELXL — программа для уточнения кристаллических структур на основе дифракционных данных, и, прежде всего, предназначена для монокристаллических рентгеновских данных малых структур, хотя она может также использоваться для обработки макромолекул. В программе используется стандартная совокупность структурного фактора, так что расчет происходит намного медленнее (но более точно), чем в стандартных макромолекулярных программах.

#### Организация программы SHELXL

Для управления программой SHELXL требуются два входных файла: инструкции и данные о рефлексах. Файл данных о рефлексах *name.hkl* содержит индексы Миллера, квадрат интенсивности рефлекса и ее погрешность  $h$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $F^2$  и  $\sigma(F^2)$ . Программа обнаруживает одинаковые рефлексы и устраняет их систематические выпадения. Входной информацией файла *name.ins* являются кристаллические данные, инструкции уточнения и координаты атомов. Инструкциями в файле *.ins* являются ключевые слова, состоящие из четырех букв, сопровождаемые названиями атомов, порядковыми номерами и т.д. в свободном формате.

SHELXL запускается посредством команды:

```
shelxl name
```

— где *name* имя файла без расширения. Этот файл соответствует кристаллической структуре.

Краткая сводка продвижения уточнения структуры появляется на мониторе, а полная распечатка записывается в файл *name.lst*. После каждого цикла уточнения файл *name.res* переписывается заново. Этот файл подобен файлу *name.ins*, но он содержит обновленные значения для всех уточненных параметров. Он может быть переименован в *name.ins* для следующего цикла уточнения.

#### Файл инструкции .ins

Все инструкции начинаются со слова из четырех (или меньше количества) букв, которое может быть названием атома. Числа и другая информация следуют далее в свободном формате, отделенном пробелом. Инструкции TITL, CELL, ZERR, LATT, SYMM и UNIT должны следовать в указанном порядке. Все остальные инструкции (атомы и т.д.) должны быть между инст-



рукцией UNIT и последней инструкцией, которой всегда является HKLF (инструкция чтения данных о рефлексах).

### **Файл данных о рефлексах name.hkl**

Файл *.hkl* организован так, что на один рефлекс приходится одна строка в ФОРМАТЕ (3I4,2F8.2, I4) для  $h$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $F^2$ ,  $\sigma(F^2)$ , и затем, если надо, номер фрейма. Этот файл должен быть окончен записью нулей во всех полях. Порядок отражения и порядок номера фрейма непринципиальны. Файл *.hkl* читается при каждом запуске программы. Файл *.hkl* читается также, когда встречается инструкция HKLF (которой заканчивается файл *.ins*). Инструкция HKLF определяет формат файла *.hkl*, и позволяет учитывать коэффициент масштаба.

### **6.1.с. Сводка некоторых основных инструкций SHELX**

Этот параграф содержит список инструкций, которые могут использоваться в файле *.ins* для SHELXL-97.

- TITL [] – название до 76 знаков.
- CELL  $\lambda$  a b c  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$  – длина волны и параметры ячейки в Å и градусах.
- LATT N [1] – тип решетки.
- SYMM операции симметрии – операторы симметрии, то есть координаты общих позиций по стандарту Международных Таблиц. Операторы симметрии определяются, используя десятичные или дробные числа, например  $0.5 - x$ ,  $0.5 + y$ ,  $-z$  или  $Y - X$ ,  $-X$ ,  $Z + 1/6$ .
- SFAC элементы – необходимо указать элементы, которые определяют порядок факторов рассеяния. В программу заложены первые 94 элементов.
- UNIT n1 n2 ... – число атомов каждого типа в единичной ячейке (записываются в порядке, соответствующем инструкции SFAC).
- L.S. – указывается количество циклов.
- BOND имена атомов — выводит длину межатомные связи.
- WGHT a[0.1] b[0] c[0] d[0] e[0] f[.33333]

Весовая схема, определяемая как

$$w = q / [ \sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P + d + e \cdot \sin(\theta) ]$$

– где  $P = [ f \cdot \text{максимум из } (0 \text{ или } F_o^2) + (1 - f) \cdot F_c^2 ]$ . Есть возможность того, что экспериментальное значение  $F_o^2$  может быть отрицательным в том случае, если фон выше, чем пик. Такие значения заменяются на ноль, чтобы избежать возможного деления на очень малое или даже отрицательное число в выражении для  $w$ . Далее,  $q = 1$ , если  $c = 0$ ;  $\exp[c \cdot (\sin(\theta)/\lambda)^2]$ , если  $c > 0$ ; и  $(1 - \exp[c \cdot (\sin(\theta)/\lambda)^2])$ , если  $c < 0$ .

- EXTI  $x[0]$  — уточняется параметр экстинкции (ослабление пучка, при его распространении в веществе за счет поглощения и рассеяния).
- FVAR — шкальный фактор для пересчета значений интенсивности.
- HKLF — читается файл *.hkl*. Инструкция HKLF определяет формат файла *.hkl*, и позволяет учитывать коэффициент масштаба.
- REM — комментарии.
- END — используется, чтобы закончить “включаемый файл”, может также использоваться после инструкции HKLF.

## Литература

- [1] Вайнштейн Б.К., Современная кристаллография (в четырех томах). Том 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М: "Наука". 1979. 384 с.
- [2] Наумов Д.Ю., Применение кристаллоструктурного анализа к исследованию специфических контактов в кристаллах оксалатов и их возможной роли в реакции разложения (на примере оксалата серебра). Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук. Новосибирск: ИХТТИМ СО РАН, 1997. 220 с.
- [3] Larson A.C., Inclusion of secondary extinction in least-squares calculations. Acta Crystallogr., 1967. 23: p. 664-667.
- [4] Walker N., Stuart D., An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects. Acta Crystallogr., 1983. A39: p. 158-166.
- [5] Matsushita T., Hashizume H., X-ray monochromators, in Handbook on Synchrotron Radiation, E.E. Koch, Editor. 1983, North-Holland Publishing Company. p. 261.
- [6] Baru S.E., et al., X-ray detectors based on multiwire proportional chambers. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 1997. 392: p. 12-17.
- [7] Хейкер Д.М., Попов А.Н., Андриянова М.Е., Методы исследования монокристаллов белков в дифрактометрах КАРД-3 и КАРД-4 с двумерным позиционно-чувствительным детектором. Методы структурного анализа. М.: Наука, 1989. с. 125-140.
- [8] Sheldrick G.M., SHELX97. Release-2. Programs for structure solution and refinement. Institute of Inorganic Chemistry Georg-August-Universitat Gottingen.