

идентификации соединений и анализе смесей поликристаллич. веществ по качеств. и количеств. составу составляющих смеси фаз. Анализ распределения интенсивностей в дебаевских кольцах позволяет оценить размеры зёрен, наличие напряжений и преимущественных ориентаций (текстурирования) в расположении зёрен (см. *Рентгенография материалов, Дебая — Шеррера метод*).

В 1980 — 90-х гг. в Р. с. а. стал применяться метод уточнения атомного строения кристаллич. веществ по дифракц. данным от поликристаллич. материалов, предложенный Х. М. Ритвелдом (H. M. Rietveld) для нейтронографич. исследований. Метод Ритвелда (метод полнопрофильного анализа) используется в том случае, когда известна приближённая структурная модель изучаемого соединения, по точности результатов он может конкурировать с рентгеноструктурными методами исследования монокристаллов.

Исследование аморфных материалов и частично упорядоченных объектов. Чем ниже степень упорядоченности атомного строения анализируемого вещества, тем более размытый, диффузный характер имеет рассеянное им рентг. излучение. Однако дифракц. исследование даже аморфных объектов дают возможность получить информацию об их строении. Так, диаметр диффузного кольца на рентгенограмме от аморфного вещества (рис. 3) позволяет оценить ср. межатомные



Рис. 3. Рентгенограмма аморфного вещества — ацетата целлюлозы.

расстояния в нём. С ростом степени упорядоченности в строении объектов дифракц. картина усложняется (рис. 4) и, следовательно, содержит больше структурной информации.

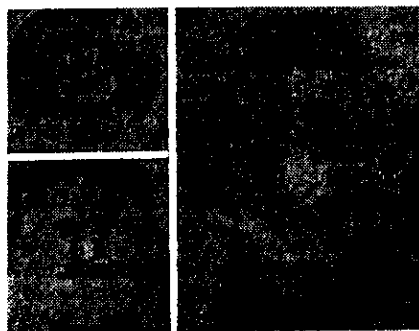


Рис. 4. Рентгенограммы биологических объектов: а — волосы; б — натриевой соли ДНК во влажном состоянии; в — текстуры натриевой соли ДНК.

Метод малоуглового рассеяния. В том случае, когда размеры неоднородностей в объекте исследования превышают межатомные расстояния и составляют от 0,5—1 до 10³ нм, т. е. во много раз превышают длину волны используемого излучения, рассеянное рентг. излучение концентрируется вблизи первичного пучка — в области малых углов рассеяния. Распределение интенсивности в этой области отражает особенности строения исследуемого объекта. В зависимости от строения объекта и размеров неоднородностей интенсивность рентг. рассеяния измеряют в углах от долей минуты до неск. градусов.

Малоугл. рассеяние применяюг для изучения пористых и мелкодисперсных материалов, сплавов и биол. объектов. Для молекулы белка и нуклеиновых кислот в растворах метод позволяет с невысоким разрешением определять форму и размеры индивидуальной молекулы, мол. массу, в вирусах — характер взаимной укладки составляющих их компонент (белка, нуклеиновых кислот, липидов), в синтетич. полимерах — упаковку полимерных цепей, в порошках и сорбентах — распределение частиц и пор по размерам, в сплавах — фиксировать возникновение новых фаз и определять размеры этих включений, в текстурах (в частности, в жидких кристаллах) — упаковку частиц (молекул) в различного рода надмолекулярные структуры. Эффективным оказался метод малоугл. рассеяния и для исследования строения легномеровских плёнок. Он применяется также в пром-сти при контроле процессов приготовления катализаторов, высокодисперсных углей и т. д.

Анализ атомной структуры кристаллов

Определение атомной структуры кристаллов включает: установление формы и размеров элементарной ячейки, симметрии кристалла (его принадлежности к одной из 230 фёдоровских групп) и координат базисных атомов структуры. Прецизионные структурные исследования позволяют, кроме того, получать количеств. характеристики тепловых движений атомов в кристалле и пространственное распределение в нём валентных электронов. Методами Лауэ и качения образца определяют метрику кристаллич. решётки. Для дальнейшего анализа необходимо измерение интенсивностей всех возможных дифракц. отражений от исследуемого образца при данной λ . Первичная обработка эксперим. данных учитывает геометрию дифракц. эксперимента, поглощение излучения в образце, поляризацию и др. более тонкие эффекты взаимодействия плучения с образцом.

Трёхмерная периодичность кристалла позволяет разложить распределение его электронной плотности $\rho(x, y, z)$ в пространстве в ряд Фурье:

$$\rho(x, y, z) = V^{-1} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)], \quad (2)$$

где V — объём элементарной ячейки кристалла, F_{hkl} — коэффициенты Фурье, к-рые в Р. с. а. наз. структурными амплитудами. Каждая структурная амплитуда характеризуется целыми числами h, k, l — кристаллографич. индексами в соответствии с (1) и однозначно отвечает одному дифракц. отражению. Разложение (2) физически реализуется в дифракц. эксперименте.

Осн. сложность структурного исследования состоит в том, что обычный дифракц. эксперимент даёт возможность измерить интенсивности дифракц. пучков I_{hkl} , но не позволяет фиксировать их фазы Φ_{hkl} . Для мозаичного кристалла в кинематич. приближении $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$. Анализ эксперим. массива $\{F_{hkl}\}$ с учётом закономерных погасаний его рефлексов позволяет однозначно установить его принадлежность к одной из 122 рентг. групп симметрии. При отсутствии аномального рассеяния дифракц. картина всегда центросимметрична. Для определения фёдоровской группы симметрии необходимо независимо выяснить, обладает ли кристалл центром симметрии. Эта задача может быть решена на основе анализа аномальной составляющей рассеяния рентг. лучей. При отсутствии последней строят кривые статистич. распределения $|F_{hkl}|$ по их значениям, эти распределения различны для центросимметричных и ацентричных кристаллов. Отсутствие центра симметрии может быть однозначно установлено и по физ. свойствам кристалла (пироэлектрическим, сегнетоэлектрическим и др.).