

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновский структурный анализ – это методы исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения.

(Рентгеновские лучи - электромагнитное ионизирующее излучение, занимающее спектральную область между гамма и ультрафиолетовым излучением в пределах длин волн от 10^{-12} до 10^{-5} см).

Рентгеноструктурный анализ наряду с нейтронографией и электронографией является *дифракционным структурным методом*. В его основе лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей.

Дифракция рентгеновских лучей - рассеяние рентгеновских лучей кристаллами (или молекулами жидкостей и газов), при котором из начального пучка лучей возникают вторичные отклонённые пучки той же длины волны, появившиеся в результате взаимодействия первичных рентгеновских лучей с электронами вещества; направление и интенсивность вторичных пучков зависят от строения рассеивающего объекта. Дифракционная картина зависит от длины волны используемых рентгеновских лучей и строения объекта. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны $\sim 1 \text{ \AA}$, т. е. порядка размеров атомов.

Методами рентгеноструктурного анализа изучают металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные материалы, жидкости и газы, молекулы белков, нуклеиновых кислот и т.д. Наиболее успешно этот метод применяют для установления атомной структуры кристаллических тел. Это обусловлено тем, что кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой созданную самой природой дифракционную решётку для рентгеновских лучей.

Историческая справка.

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах была открыта в 1912г. немецкими физиками М. Лауэ, В. Фридрихом и П. Книппингом. Направив узкий пучок рентгеновских лучей на неподвижный кристалл, они зарегистрировали на помещенной за кристаллом фотопластинке дифракционную картину, которая состояла из большого числа закономерно расположенных пятен. Каждое пятно — след дифракционного луча, рассеянного кристаллом. Рентгенограмма, полученная таким методом, носит название лауэграммы (*рис. 1*).

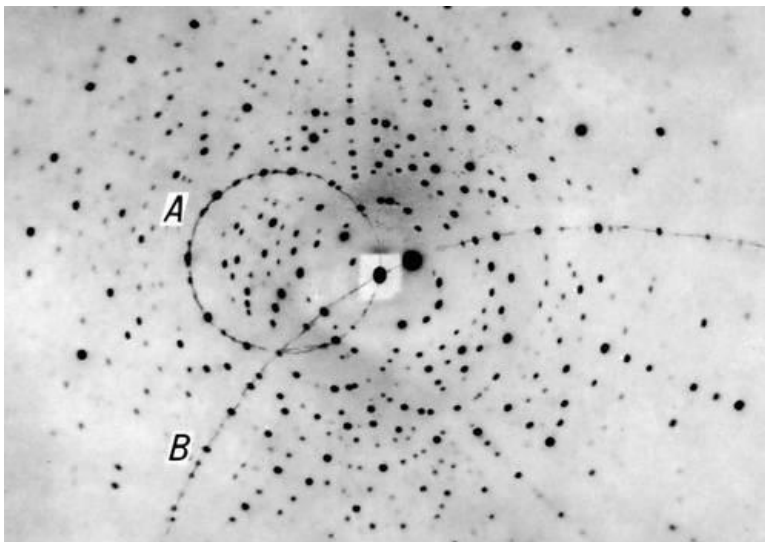


Рис. 1. Лауэграмма произвольно установленного монокристалла берилла. (Тонкими линиями показаны зональные кривые.)

Разработанная Лауэ теория дифракции рентгеновских лучей на кристаллах позволила связать длину волны λ излучения, параметры элементарной ячейки кристалла a , b , c углы падающего (α_0 , β_0 , γ_0) и дифракционного (α , β , γ) лучей соотношениями:

$$\begin{aligned} a (\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h\lambda, \\ b (\cos\beta - \cos\beta_0) &= k\lambda, \\ c (\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= l\lambda, \end{aligned} \quad (1)$$

где h , k , l — целые числа (миллеровские индексы). Для возникновения дифракционного луча необходимо выполнение приведённых условий Лауэ [уравнений (1)], которые требуют, чтобы в параллельных лучах разность хода между лучами, рассеянными атомами, отвечающими соседним узлам решётки, были равны целому числу длин волн.

В 1913г. У. Л. Брэгг и одновременно с ним Г. В. Вульф предложили более наглядную трактовку возникновения дифракционных лучей в кристалле. Они показали, что любой из дифракционных лучей можно рассматривать как отражение падающего луча от одной из систем кристаллографических плоскостей (дифракционное отражение). В том же году У. Г. и У. Л. Брэгги впервые исследовали атомные структуры простейших кристаллов с помощью рентгеновских дифракционных методов.

В 1916г. П. Дебай и немецкий физик П. Шеррер предложили использовать дифракцию рентгеновских лучей для исследования структуры поликристаллических материалов.

В 1938г. французский кристаллограф А. Гинье разработал метод рентгеновского малоуглового рассеяния для исследования формы и размеров неоднородностей в веществе.

Рентгенограммы.

Рентгенограмма-зарегистрированное на светочувствительном материале (фотоплёнке, фотопластинке) изображение объекта, возникающее в результате взаимодействия рентгеновских лучей с веществом. При освещении объекта рентгеновскими лучами может происходить поглощение, отражение или дифракция рентгеновских лучей. Пространственное распределение их интенсивности после взаимодействия и фиксируется на рентгенограмме

Рентгенограммы, дающие «тенивое» изображение объекта, получаются вследствие неодинакового поглощения рентгеновских лучей разными участками исследуемого объекта (абсорбционные рентгенограммы) и используются для исследования биологических объектов (в частности, в медицине), для обнаружения различных дефектов в материалах и конструкциях (Дефектоскопия), для выяснения неоднородностей состава неорганических материалов (проекционная рентгеновская микроскопия).

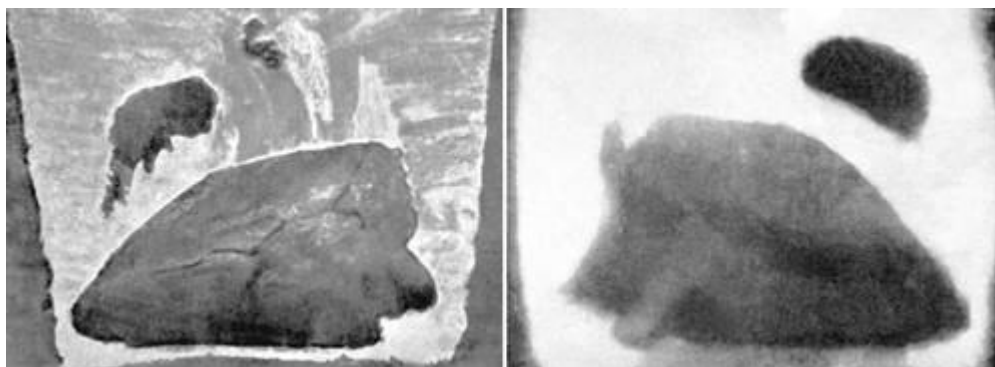


Рис. 2. Снимок в гамма-излучении (слева) и фотография разреза прибыли (справа) слитка массой около 500 кг; видна усадочная раковина.

Дифракционные рентгенограммы, получающиеся в результате дифракционного рассеяния рентгеновских лучей кристаллическими образцами, используются для решения задач рентгеновского структурного анализа. В зависимости от типа исследуемого вещества (поли- или монокристаллы), характера используемого рентгеновского излучения (непрерывного спектра или монохроматическое), а также от геометрических условий съёмки дифракционные рентгенограммы носят различные названия.

Рентгенограммы вращения (качания) — дифракционные картины, зарегистрированные при вращении или качании кристалла во время съёмки; вейссен-бергограммы, кфорограммы — рентгенограммы, получаемые при синхронном вращении монокристалла и перемещении фотоплёнки; коселеграммы, получаемые в широкорасходящемся пучке монохроматического рентгеновского излучения; рентгеновские топограммы .

Экспериментальные методы рентгеноструктурного анализа.

Для создания условий дифракции и регистрации излучения служат рентгеновские камеры и рентгеновские дифрактометры. Рассеянное рентгеновское излучение в них фиксируется на фотоплёнке или измеряется детекторами ядерных излучений. В зависимости от состояния исследуемого образца и его свойств, а также от характера и объёма информации, которую необходимо получить, применяют различные методы рентгеноструктурного анализа. Монокристаллы, отбираемые для исследования атомной структуры, должны иметь размеры $\sim 0,1$ мм и по возможности обладать совершенной структурой.

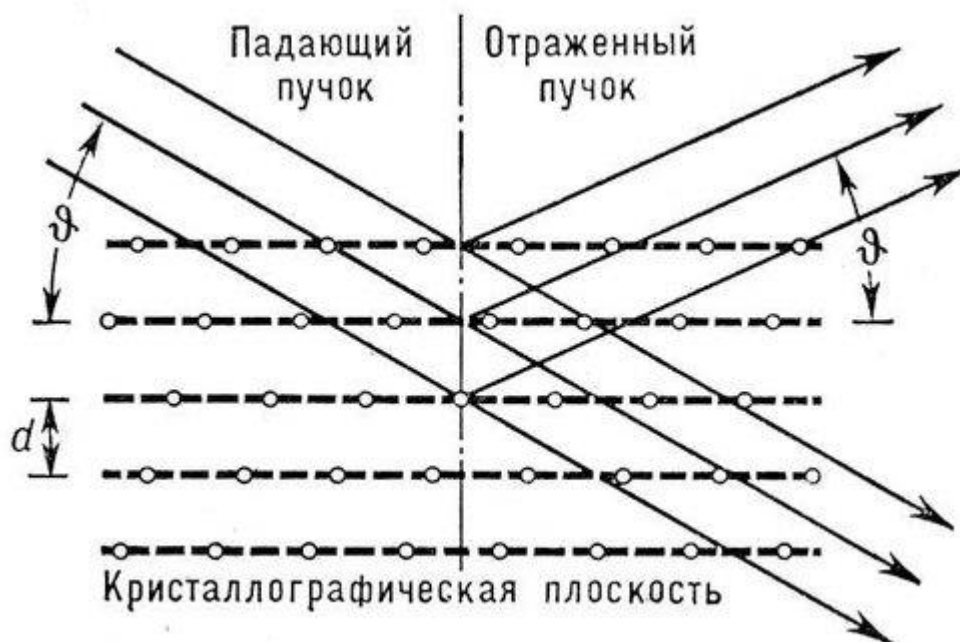
Рентгеновская камера - прибор для изучения или контроля атомной структуры образца путём регистрации на фотоплёнке картины, возникающей при дифракции рентгеновских лучей на исследуемом образце. Рентгеновские камеры применяют в рентгеновском

структурном анализе. Назначение рентгеновской камеры — обеспечить выполнение условий дифракции рентгеновских лучей (условие Брэгга-Вульфа) и получение рентгенограмм.

Брэгга — Вульфа условие, условие, определяющее положение интерференционных максимумов рентгеновских лучей, рассеянных кристаллом без изменения длины волны. Было установлено в 1913 независимо друг от друга английским учёным У. Л. Брэггом и русским учёным Г. В. Вульфом вскоре после открытия немецким учёным М. Лауэ и его сотрудниками дифракции рентгеновских лучей. Согласно теории Брэгга — Вульфа, максимумы возникают при отражении рентгеновских лучей от системы параллельных кристаллографических плоскостей, когда лучи, отражённые разными плоскостями этой системы, имеют разность хода, равную целому числу длин волн. Условие Брэгга-Вульфа можно записать в следующем виде:

$$2d\sin\vartheta = m\lambda,$$

где d — межплоскостное расстояние, ϑ — угол скольжения, т. е. угол между отражающей плоскостью и падающим лучом, λ — длина волны рентгеновского излучения и m — так называемый, порядок отражения, т. е. положительное целое число



Источником излучения для рентгеновской камеры служит **рентгеновская трубка**. Рентгеновские камеры могут быть конструктивно различными в зависимости от специализации камеры (рентгеновские камеры для исследования монокристаллов, поликристаллов, для получения малоугловых рентгенограмм, для рентгеновской топографии и др.). Все типы рентгеновские камеры содержат коллиматор, узел установки образца, кассету с фотоплёнкой, механизм движения образца (а иногда и кассеты). Коллиматор формирует рабочий пучок первичного излучения и представляет собой систему щелей (отверстий), которые вместе с фокусом рентгеновской трубки определяют направление и расходимость пучка (т. н. геометрию метода). Вместо коллиматора на входе камеры может устанавливаться кристалл-монокроматор (плоский или изогнутый). Монокроматор выбирает в первичном пучке рентгеновское излучение определённых длин волн; аналогичный эффект может быть достигнут установкой в камере селективно поглощающих фильтров.

Узел установки образца обеспечивает его закрепление в держателе и задание ему начального положения относительно первичного пучка. Он служит также для центрировки образца (выведения его на ось вращения), а в Р. к. для исследования монокристаллов — и для наклона образца на гониометрической головке. Если образец имеет форму пластины, то его закрепляют на отъюстированных направляющих. Это исключает необходимость дополнительной центрировки образца. В рентгеновской топографии больших монокристаллических пластин держатель образца может поступательно перемещаться (сканировать) синхронно со смещением плёнки при сохранении углового положения образца.

Рентгеновская позволяет изучать структуру вещества как в нормальных условиях, так и при высоких и низких температурах, в глубоком вакууме, атмосфере специального состава, при механических деформациях и напряжениях и т.д. Держатель образца может иметь приспособления для создания необходимых температур, вакуума, давления, измерительные приборы и защиту узлов камеры от нежелательных воздействий.

Рентгеновские камеры для исследования поликристаллов и монокристаллов существенно различны. Для исследования поликристаллов можно использовать параллельный первичный пучок (дебаевские Р. к.; *рис. 2, а*;) и расходящийся (фокусирующие Р. к.; *рис. 2, б и в*). Фокусирующие Р. к. обладают большой экспрессностью измерений, но рентгенограммы, получаемые на них, регистрируют лишь ограниченную область углов дифракции. В этих Р. к. в качестве источника первичного излучения может служить радиоактивный изотопный источник.

Рентгеновские камеры для исследования монокристаллов конструктивно различны в зависимости от их назначения. Существуют камеры для ориентировки кристалла, т. е. определения направления его кристаллографических осей (*рис. 3, а*); Рентгеновские камеры вращения-колебания для измерения параметров кристаллической решётки (по измерению угла дифракции отдельных отражений или положению слоевых линий) и для определения типа элементарной ячейки (*рис. 3, б и в*); Рентгеновские камеры для раздельной регистрации дифракционных максимумов (развёртки слоевых линий), называются рентгеновскими гониометрами с фоторегистрацией; топографические Рентгеновские камеры для исследования нарушений кристаллической решётки в почти совершенных кристаллах. Рентгеновские камеры для монокристаллов часто снабжены системой отражательного гониометра для измерений и начальной установки огранённых кристаллов.

Для исследования аморфных и стеклообразных тел, а также растворов используют Р. к., регистрирующие рассеяние под малыми углами дифракции (порядка нескольких угловых секунд) вблизи первичного пучка; коллиматоры таких камер должны обеспечить нерасходимость первичного пучка, чтобы можно было выделить излучение, рассеянное исследуемым объектом под малыми углами. Для этого используют сходимость пучка, протяжённые идеальные кристаллографические плоскости, создают вакуум и т.д. Р. к. для изучения объектов микронных размеров применяют с острофокусными рентгеновскими трубками; в этом случае расстояние образец — фотоплёнка можно значительно уменьшить (микрокамеры).

Рентгеновские камеры часто называют по имени автора метода рентгенографирования, используемого в данном приборе.

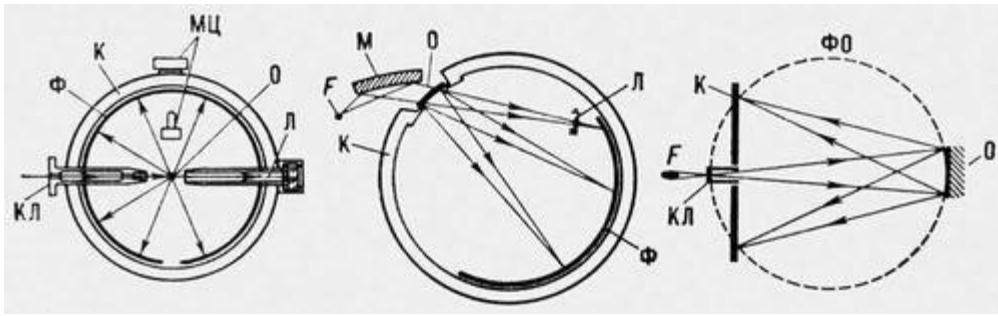


Рис. 2. Основные схемы рентгеновских камер для исследования поликристаллов: а — дебаевская камера; б — фокусирующая камера с изогнутым кристаллом-монохроматором для исследования образцов «на просвет» (область малых углов дифракции); в — фокусирующая камера для обратной съёмки (большие углы дифракции) на плоскую кассету. Стрелками показаны направления прямого и дифрагированного пучков. О — образец; F — фокус рентгеновской трубки; М — кристалл-монохроматор; К — кассета с фотоплёнкой Ф; Л — ловушка, перехватывающая неиспользованный рентгеновский пучок; ФО — окружность фокусировки (окружность, по которой располагаются дифракционные максимумы); КЛ — коллиматор; МЦ — механизм центрировки образца.

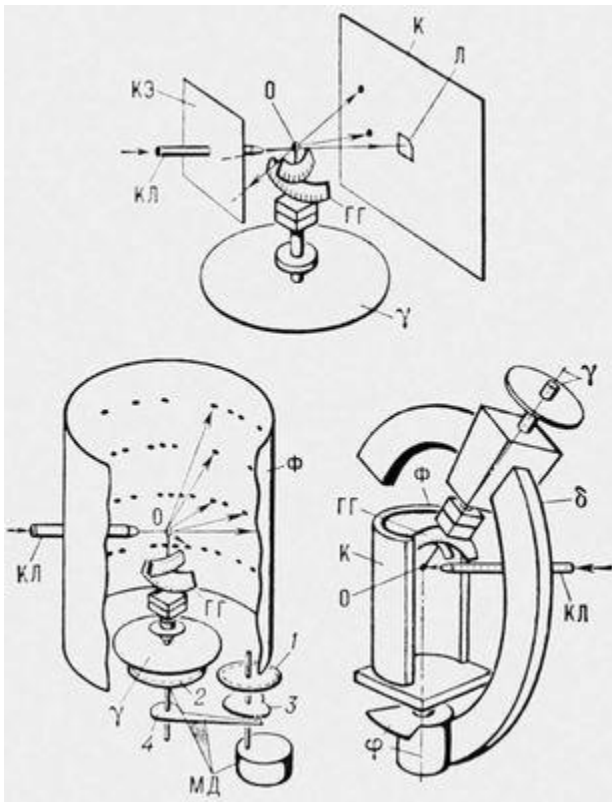


Рис. 3. Основные схемы рентгеновских камер для исследования монокристаллов: а — камера для исследования неподвижных монокристаллов по методу Л_{ауэ}; б — камера вращения. На фотоплёнке видны дифракционные максимумы, расположенные по слоевым линиям; при замене вращения на колебание образца число рефлексов на слоевых линиях ограничено интервалом колебаний. Вращение образца осуществляют с помощью шестерёнок 1 и 2, колебания его — через капюид 3 и рычаг 4; в — рентгеновская камера для определения размеров и формы элементарной ячейки. О — образец; ГГ — гониометрическая головка; γ — лимб и ось поворота гониометрической головки; КЛ — коллиматор; К — кассета с фотоплёнкой Ф; КЭ — кассета для съёмки эпиграмм (обратная

съёмка); МД — механизм вращения или колебания образца; φ — лимб и ось колебания образца; δ — дуговая направляющая наклонов оси гониометрической головки.

Рентгеновский дифрактометр - прибор для измерения интенсивности и направления рентгеновского излучения, дифрагированного на кристаллическом объекте. Рентгеновский дефрактометр применяется для решения различных задач рентгеновского структурного анализа. Он позволяет измерять интенсивности дифрагированного в заданном направлении излучения с точностью до 10-х долей процента и углы дифракции с точностью до 10-х долей минуты. С помощью Рентгеновский дефрактометр можно производить фазовый анализ поликристаллических объектов и исследование текстур, ориентировку монокристалльных блоков, получать полный набор интенсивностей отражений от монокристалла, исследовать структуру многих веществ при различных внешних условиях и т.д.

Рентгеновский дефрактометр состоит из источника рентгеновского излучения, рентгеновского гониометра, в который помещают исследуемый образец, детектора излучения и электронного измерительно-регистрирующего устройства. Детектором в рентгеновском дефрактометре служит не фотоплёнка, как в рентгеновской камере, а счётчики квантов (сцинтилляционные, пропорциональные, полупроводниковые счётчики или Гейгера — Мюллера счётчики). Дифракционную картину образца в рентгеновском дефрактометре получают последовательно: счётчик перемещается в процессе измерения и регистрирует попавшую в него энергию излучения за определённый интервал времени. По сравнению с рентгеновскими камерами рентгеновский дефрактометр обладают более высокой точностью, чувствительностью, большей экспрессностью. Процесс получения информации в рентгеновском дефрактометре может быть полностью автоматизирован, поскольку в нём отсутствует необходимость проявления фотоплёнки, причём в автоматическом рентгеновском дефрактометре прибором управляют ЭВМ, полученные данные поступают на обработку в ЭВМ. Универсальные приборы можно использовать для различных рентгеноструктурных исследований, заменяя приставки к гониометрическому устройству. В больших лабораториях применяются специализированные дифрактометры, предназначенные для решения какой-либо одной задачи рентгеноструктурного анализа.

Детекторы ядерных излучений, приборы для регистрации альфа- и бета-частиц, рентгеновского и гамма-излучения, нейтронов, протонов и т.п. Служат для определения состава излучения и измерения его интенсивности, измерения спектра энергий частиц, изучения процессов взаимодействия быстрых частиц с атомными ядрами и процессов распада нестабильных частиц. Для последней наиболее сложной группы задач особенно полезны детекторы ядерных излучений, позволяющие запечатлевать траектории отдельных частиц — *Вильсона камера и её разновидности диффузионная камера, пузырьковая камера, искровая камера, ядерные фотографические эмульсии*. Действие всех детекторов ядерных излучений основано на ионизации или возбуждении заряженными частицами атомов вещества, заполняющего рабочий объём детектора ядерных излучений.

Рентгенгонометрические методы.

Для полного исследования структуры монокристалла методами рентгеноструктурного анализа необходимо не только установить положение, но и измерить интенсивности как можно большего числа дифракционных отражений, которые могут быть получены от кристалла при данной длине волны излучения и всех возможных ориентациях образца. Для этого дифракционную картину регистрируют на фотоплёнке в рентгеновском гониометре и измеряют с помощью микрофотометра степень почернения каждого пятна на рентгенограмме. В рентгеновском дифрактометре можно непосредственно измерять интенсивность дифракционных отражений с помощью пропорциональных, сцинтилляционных и других счётчиков рентгеновских квантов. Чтобы иметь полный набор отражений, в рентгеновских гониометрах получают серию рентгенограмм. На каждой из них фиксируются дифракционные отражения, на миллеровские индексы которых накладывают определённые ограничения (например, на разных рентгенограммах регистрируются отражения типа $hk0$, $hk1$ и т.д.). Наиболее часто производят рентгенгонометрический эксперимент по методам Вайсенберга, Бюргера (*рис. 2*) и де Ионга — Боумена. Такую же информацию можно получить и с помощью рентгенограмм качания.

Для установления атомной структуры средней сложности (~ 50 — 100 атомов в элементарной ячейке) необходимо измерить интенсивности нескольких сотен и даже тысяч дифракционных отражений. Эту весьма трудоёмкую и кропотливую работу выполняют автоматические микроденситометры и дифрактометры, управляемые ЭВМ, иногда в течение нескольких недель и даже месяцев (например, при анализе структур белков, когда число отражений возрастает до сотен тысяч). Применением в дифрактометре нескольких счётчиков, которые могут параллельно регистрировать отражения, время эксперимента удаётся значительно сократить. Дифрактометрические измерения превосходят фоторегистрацию по чувствительности и точности.

Метод исследования поликристаллов (Дебая — Шеррера метод). Металлы, сплавы, кристаллические порошки состоят из множества мелких монокристаллов данного вещества. Для их исследования используют монохроматическое излучение. Рентгенограмма (дебаеграмма) поликристаллов представляет собой несколько концентрических колец, в каждое из которых сливаются отражения от определённой системы плоскостей различно ориентированных монокристаллов. Дебаеграммы различных веществ имеют индивидуальный характер и широко используются для идентификации соединений (в том числе и в смесях). Р.с.а. поликристаллов позволяет определять фазовый состав образцов, устанавливать размеры и преимущественную ориентацию (текстурирование) зёрен в веществе, осуществлять контроль за напряжениями в образце и решать другие технические

Исследование аморфных материалов и частично упорядоченных объектов. Чёткую рентгенограмму с острыми дифракционными максимумами можно получить только при полной трёхмерной периодичности образца. Чем ниже степень упорядоченности атомного строения материала, тем более размытый, диффузный характер имеет рассеянное им рентгеновское излучение. Диаметр диффузного кольца на рентгенограмме аморфного вещества может служить для грубой оценки средних межатомных расстояний в нём. С ростом степени упорядоченности в строении объектов дифракционная картина усложняется и, следовательно, содержит больше структурной информации.

Метод малоуглового рассеяния позволяет изучать пространственные неоднородности вещества, размеры которых превышают межатомные расстояния, т.е. составляют от 5 — 10 \AA до $\sim 10\,000 \text{ \AA}$. Рассеянное рентгеновское излучение в этом случае концентрируется вблизи первичного пучка — в области малых углов рассеяния. Малоугловое рассеяние применяют для исследования пористых и мелкодисперсных материалов, сплавов и

сложных биологических объектов: вирусов, клеточных мембран, хромосом. Для изолированных молекул белка и нуклеиновых кислот метод позволяет определить их форму, размеры, молекулярную массу; в вирусах — характер взаимной укладки составляющих их компонент: белка, нуклеиновых кислот, липидов; в синтетических полимерах — упаковку полимерных цепей; в порошках и сорбентах — распределение частиц и пор по размерам; в сплавах — возникновение и размеры фаз; в текстурах (в частности, в жидких кристаллах) — форму упаковки частиц (молекул) в различного рода надмолекулярные структуры. Рентгеновский малоугловой метод применяется и в промышленности при контроле процессов изготовления катализаторов, высокодисперсных углей и т.д. В зависимости от строения объекта измерения производят для углов рассеяния от долей минуты до нескольких градусов.

Определение атомной структуры по данным дифракции рентгеновских лучей.

Расшифровка атомной структуры кристалла включает: установление размеров и формы его элементарной ячейки; определение принадлежности кристалла к одной из 230 федоровских (открытых Е. С. Федоровым) групп симметрии кристаллов; получение координат базисных атомов структуры. Первую и частично вторую задачи можно решить методами Лауэ и качания или вращения кристалла. Окончательно установить группу симметрии и координаты базисных атомов сложных структур возможно только с помощью сложного анализа и трудоёмкой математической обработки значений интенсивностей всех дифракционных отражений от данного кристалла. Конечная цель такой обработки состоит в вычислении по экспериментальным данным значений электронной плотности $\rho(x, y, z)$ в любой точке ячейки кристалла с координатами x, y, z . Периодичность строения кристалла позволяет записать электронную плотность в нём через Фурье ряд:

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

где V — объём элементарной ячейки, F_{hkl} — коэффициенты Фурье, которые в Р. с. а. называются структурными амплитудами, $i = \sqrt{-1}$. Каждая структурная амплитуда характеризуется тремя целыми числами hkl и связана с тем дифракционным отражением, которое определяется условиями (1). Назначение суммирования (2) — математически собрать дифракционные рентгеновские отражения, чтобы получить изображение атомной структуры. Производить таким образом синтез изображения в Р. с. а. приходится из-за отсутствия в природе линз для рентгеновского излучения (в оптике видимого света для этого служит собирающая линза).

Дифракционное отражение — волновой процесс. Он характеризуется амплитудой, равной $|F_{hkl}|$, и фазой α_{hkl} (сдвигом фазы отражённой волны по отношению к падающей), через которую выражается структурная амплитуда: $F_{hkl} = |F_{hkl}|(\cos\alpha_{hkl} + i\sin\alpha_{hkl})$. Дифракционный эксперимент позволяет измерять только интенсивности отражений, пропорциональные $|F_{hkl}|^2$, но не их фазы. Определение фаз составляет основную проблему расшифровки структуры кристалла. Определение фаз структурных амплитуд в принципиальном отношении одинаково как для кристаллов, состоящих из атомов, так и для кристаллов, состоящих из молекул. Определив координаты атомов в молекулярном кристаллическом веществе, можно выделить составляющие его молекулы и установить их размер и форму.

Легко решается задача, обратная структурной расшифровке: вычисление по известной атомной структуре структурных амплитуд, а по ним — интенсивностей дифракционных

отражений. Метод проб и ошибок, исторически первый метод расшифровки структур, состоит в сопоставлении экспериментально полученных $|F_{hkl}|_{\text{эксп}}$, с вычисленными на основе пробной модели значениями $|F_{hkl}|_{\text{выч}}$. В зависимости от величины фактора расходимости

$$R = \frac{\left(\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}|_{\text{эксп}} - |F_{hkl}|_{\text{выч}} \right| \right)}{\left(\sum_{hkl} |F_{hkl}|_{\text{эксп}} \right)}$$

пробная модель принимается или отвергается. В 30-х гг. были разработаны для кристаллических структур более формальные методы, но для некристаллических объектов метод проб и ошибок по-прежнему является практически единственным средством интерпретации дифракционной картины.

Принципиально новый путь к расшифровке атомных структур монокристаллов открыло применение функций Патерсона (функций межатомных векторов). Для построения функции Патерсона некоторой структуры, состоящей из N атомов, перенесём её параллельно самой себе так, чтобы в фиксированное начало координат попал сначала первый атом. Векторы от начала координат до всех атомов структуры (включая вектор нулевой длины до первого атома) укажут положение N максимумов функции межатомных векторов, совокупность которых называется изображением структуры в атоме 1. Добавим к ним ещё N максимумов, положение которых укажет N векторов от второго атома, помещенного при параллельном переносе структуры в то же начало координат. Прделав эту процедуру со всеми N атомами (рис. 3), мы получим N^2 векторов. Функция, описывающая их положение, и есть функция Патерсона.

Для функции Патерсона $P(u, v, \omega)$ (u, v, ω — координаты точек в пространстве межатомных векторов) можно получить выражение:

$$P(u, v, \omega) = \frac{2}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + l\omega)$$

из которого следует, что она определяется модулями структурных амплитуд, не зависит от их фаз и, следовательно, может быть вычислена непосредственно по данным дифракционного эксперимента. Трудность интерпретации функции $P(u, v, \omega)$ состоит в необходимости нахождения координат N атомов из N^2 её максимумов, многие из которых сливаются из-за перекрытий, возникающих при построении функции межатомных векторов. Наиболее прост для расшифровки $P(u, v, \omega)$ случай, когда в структуре содержится один тяжёлый атом и несколько лёгких. Изображение такой структуры в тяжёлом атоме будет значительно отличаться от др. её изображений. Среди различных методик, позволяющих определить модель исследуемой структуры по функции Патерсона, наиболее эффективными оказались так называемые суперпозиционные методы, которые позволили формализовать её анализ и выполнять его на ЭВМ.

Методы функции Патерсона сталкиваются с серьёзными трудностями при исследовании структур кристаллов, состоящих из одинаковых или близких по атомному номеру атомов. В этом случае более эффективными оказались так называемые прямые методы определения фаз структурных амплитуд. Учитывая тот факт, что значение электронной плотности в кристалле всегда положительно (или равно нулю), можно получить большое число неравенств, которым подчиняются коэффициенты Фурье (структурные амплитуды) функции $\rho(x, y, z)$. Методами неравенств можно сравнительно просто анализировать структуры, содержащие до 20—40 атомов в элементарной ячейке кристалла. Для более сложных структур применяются методы, основанные на вероятностном подходе к проблеме: структурные амплитуды и их фазы рассматриваются как случайные величины; из физических представлений выводятся функции распределения этих случайных величин, которые дают возможность оценить с учётом экспериментальных значений

модулей структурных амплитуд наиболее вероятные значения фаз. Эти методы также реализованы на ЭВМ и позволяют расшифровать структуры, содержащие 100—200 и более атомов в элементарной ячейке кристалла.

Итак, если фазы структурных амплитуд установлены, то по (2) может быть вычислено распределение электронной плотности в кристалле, максимумы этого распределения соответствуют положению атомов в структуре. Заключительное уточнение координат атомов проводится на ЭВМ наименьших квадратов методом и в зависимости от качества эксперимента и сложности структуры позволяет получить их с точностью до тысячных долей Å (с помощью современного дифракционного эксперимента можно вычислять также количественные характеристики тепловых колебаний атомов в кристалле с учётом анизотропии этих колебаний).

Рентгеноструктурный анализ даёт возможность установить и более тонкие характеристики атомных структур, например распределение валентных электронов в кристалле. Однако эта сложная задача решена пока только для простейших структур. Весьма перспективно для этой цели сочетание нейтронографических и рентгенографических исследований: нейтронографические данные о координатах ядер атомов сопоставляют с распределением в пространстве электронного облака, полученным с помощью рентгеноструктурный анализ для решения многих физических и химических задач совместно используют рентгеноструктурные исследования и резонансные методы.

Вершина достижений рентгеноструктурного анализа — расшифровка трёхмерной структуры белков, нуклеиновых кислот и других макромолекул. Белки в естественных условиях, как правило, кристаллов не образуют. Чтобы добиться регулярного расположения белковых молекул, белки кристаллизуют и затем исследуют их структуру. Фазы структурных амплитуд белковых кристаллов можно определить только в результате совместных усилий рентгенографов и биохимиков. Для решения этой проблемы необходимо получить и исследовать кристаллы самого белка, а также его производных с включением тяжёлых атомов, причём координаты атомов во всех этих структурах должны совпадать.