

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В.ЛОМОНОСОВА**

**Д.Ю.ПУЩАРОВСКИЙ**

---

# **РЕНТГЕНОГРАФИЯ МИНЕРАЛОВ**

*Допущено Министерством образования  
Российской Федерации в качестве учебника  
для геологических специальностей  
высших учебных заведений*

**ЗАО “Геоинформмарк”  
Москва, 2000**

УДК 548 73  
ББК 26 31+22 344  
П 917

П 917 **Пушаровский Д.Ю.** Рентгенография минералов – М ЗАО ‘Геоинформмарк’, 2000 – 292 с , ил , табл Библиогр с 288, ISBN 5-900357 50 3

Дается описание весьма разнообразных физических явлений, сопровождающих процессы рассеяния дифракции рентгеновских волн в кристаллах, без привлечения сложного математического аппарата. Рассматриваются природа и свойства рентгеновских лучей, излагаются подходы к решению ряда практических задач рентгенографии минералов, представлены основные принципы теории рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах и теоретические основы рентгено-структурного анализа кристаллов. Рассмотрены новые приложения рентгено структурного анализа для решения важнейших проблем современной геологии и минералогии.

Учебник написан на основе курса лекций по рентгенографии минералов, читаемого студентам Геологического факультета МГУ.

Предназначен для студентов и аспирантов геологических вузов, а также для специалистов в области кристаллографии, минералогии, петрологии, литологии и смежных дисциплин.

## ВВЕДЕНИЕ

Основоположник российской школы рентгеноструктурного анализа кристаллов акад Н В Белов считал, что положение структурной кристаллографии среди других наук можно охарактеризовать центром треугольника, в вершинах которого находятся физика, химия и минералогия. Именно в кристаллографии в полной мере проявляется синтез достижений, отмечаемых во всех трех указанных дисциплинах. При этом чем выше уровень научных исследований, тем прочнее связь между концепциями и положениями этих наук, а также используемыми в них методами.

Современный рентгеноструктурный анализ стал мощным инструментом изучения структуры веществ, открывающим много интересных фактов и позволяющим по-новому взглянуть на ряд природных явлений. Общее число расшифрованных к концу 90-х годов структур превысило 300 тыс., а ежегодно структурно исследуется свыше 9 тыс. природных и синтетических соединений. Благодаря усовершенствованным методам, автоматизированной аппаратуре и вычислительным средствам стало возможным определять структуры самых сложных кристаллов, вплоть до белковых, содержащих сотни и даже тысячи аминокрупп  $\text{NH}_2$ . На основе структурных данных удается интерпретировать разную температуру отдельных частей белковых молекул. В специальных рентгеновских камерах достигаются давления, в миллионы раз превосходящие атмосферное, что позволяет моделировать и изучать состояние вещества в глубинных оболочках Земли. Иллюстрацией изменения многих свойств различных кристаллов при таких высоких физико-химических параметрах может служить зафиксированный переход молекулярной

структуры серы с ковалентной связью между атомами в структуру, характеризующуюся металлическим типом межатомных взаимодействий. Структурные данные существенно расширяют научные представления о симметрии кристаллов. Так, например, в 1984 г. открыты квазикристаллы  $Al_6Mn$ , ближний порядок в которых характеризуется запрещенной с точки зрения классической геометрической кристаллографии пятерной поворотной осью. Отсутствие четко выраженных параллельных переносов (трансляций) в такого рода кристаллах позволяет заключить, что строгая периодичность в кристаллических структурах не является обязательным условием для получения дифракционных картин.

Полученная в течение последних 90 лет кристаллохимическая информация способствовала развитию многих научных дисциплин. Однако ее наиболее весомый вклад отмечен в минералогии, где методы рентгеновской дифракции играют ключевую роль в исследовании состава и структуры минералов, расширяя научные представления о минералогической систематике, формах концентрации химических элементов в геосферах, об изоморфизме, полиморфизме и многих других кристаллохимических явлениях в минералах. Важнейшая задача этого учебника – знакомство студентов геохимической специальности с теоретическими положениями и основными методическими приемами, используемыми в процессе рентгенографического исследования минералов. Учебник написан на основе курса лекций, читаемого студентам геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова на протяжении последних 10 лет. Особенностью курса является описание весьма разнообразных физических явлений, сопровождающих процессы рассеяния и дифракции рентгеновских волн в кристаллах, без привлечения сложного математического аппарата. В рентгенографии это вполне реально. Недаром один из основоположников современной рентгеновской кристаллографии В. Л. Брэгг заметил, что если бы такие известные ученые в области физической оптики как О. Ж. Френель и И. Фраунгофер вернулись на Землю, им вполне можно было бы объяснить принципы структурных исследований, используя научные концепции, известные более 160 лет назад. Они вряд ли смогли бы понять многие достижения в других областях современной физики, однако, уяснив, что рентгеновские лучи – волны с достаточно короткими длинами (0,1-500 Å), определенно оказались бы в курсе того, как реализуются исследования в современной структурной кристаллографии.

Другая особенность курса – более подробное по сравнению с другими учебниками и монографиями изложение идеи первых ра-

бот, заложивших фундамент современного рентгеноструктурного анализа кристаллов. Знание этого материала необходимо и для понимания логики развития структурных исследований.

Наконец, начинающим исследователям следует всегда помнить, что в такой междисциплинарной науке, как рентгеновская кристаллография, успех достигается, как правило, усилиями коллектива. Неслучайно поэтому известный кристаллограф Кэтлин Лонсдейл – в прошлом наставник в Кембридже Маргарет Тэтчер, ставшей впоследствии премьер-министром Великобритании, подчеркивала, что в кристаллографических исследовательских группах все “игроки одной команды” одновременно являются и учениками, и учителями. На этой основе овладение курсом становится гораздо более эффективным.

Учебники по рентгенографии и рентгеноструктурному анализу не издавались в России на протяжении многих лет. К наиболее известным из них, по которым училось ни одно поколение российских кристаллографов, относятся

*Липсон Г., Кокрен В.* Определение структуры кристаллов – М: ИЛ, 1956 – 415 с.

*Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А.* Рентгеноструктурный анализ, т. 1 – М: МГУ, 1964 – 489 с.

*Порай-Кошиц М.А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. 2 – М: МГУ, 1960 – 632 с.

*Руководство по рентгеновскому исследованию минералов* – Л: Недра, 1976 – 399 с.

*Рентгенография основных типов породообразующих минералов* – Л: Недра, 1983 – 359 с.

*Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ – М: МГУ, 1976 – 231 с.

*Липсон Г., Стилл Г.* Интерпретация порошковых рентгенограмм – М: Мир, 1972 – 284 с.

В этот список следует включить и т. 1 “Современной кристаллографии” (М: Наука, 1979 – 383 с.), ред. акад. Б.К. Вайнштейн.

Наряду с этим, за последние 10-15 лет за рубежом опубликовано несколько превосходных учебников по рентгеновской кристаллографии и химии твердого тела, рассчитанных в основном на студентов физических и химических специальностей. Среди них

*Parthe' E.* Cristallographie aux rayons X. Universite de Geneve, 1987 – 67 p.

*West A R* Basic solid state chemistry // J Wiley and Sons – New-York, 1988 – 415 p

*McKie D & McKie Chr* Essentials of Crystallography, Blackwell Scientific Publications – Oxford, 1986 – Vol 1 – 415 p

*Giacovazzo C et al* Fundamentals of Crystallography, IUCr Oxford University Press, 1992 – 654 p

*Allmann R* Rontgen-pulver-Diffraktometrie, Clausthaler Tektonische Hefte 29 Sven von Loga Verlag, 1994 – 230 s

Несколько раньше была издана исключительно содержательная и доступная по форме широкому читателю монография Lipson H S Crystals and X-rays London, 1970 – 198 p

Изложение материала многих глав настоящего учебника основывается на удачных методических приемах, использованных в указанных выше книгах, и я глубоко признателен их авторам и издателям за разрешение воспроизвести ряд рисунков и задач

Учебник состоит из 5 частей, введения и заключения

В первой части рассмотрены природа и свойства рентгеновских лучей. При ее написании использовались ранее не публиковавшиеся в России материалы, связанные с исследованиями В К Рентгена, М Лауэ, У Г, У Л Брэггов и других ученых, дающих ясное представление об особенностях рентгеновского спектра и процессах, сопровождающих прохождение рентгеновских лучей сквозь кристалл

Во второй части изложены подходы к решению ряда практических задач рентгенографии минералов. Это в первую очередь рентгеновская диагностика важнейших породообразующих минералов, связанная со съемкой, расчетом рентгенограмм, их индигированием, определением параметров элементарной ячейки и их зависимостью от состава минералов. При этом рассмотрены методы диагностики структурного состояния и состава полевых шпатов, глинистых минералов, сульфидов и карбонатов, имеющих индикаторное значение при изучении месторождений различного типа минерального сырья

В третьей части представлены основные принципы теории рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах, выявлены факторы, влияющие на интенсивность дифракционных рефлексов, обсуждаются приемы определения пространственной симметрии кристаллов. Эта часть заканчивается описанием программы для расчета теоретического рентгендифракционного спектра

В четвертой части даны теоретические основы рентгеноструктурного анализа кристаллов. Сначала описаны особенности сбора экспериментальных данных с использованием монокристалльного дифрактометра, затем рассмотрены важнейшие подходы, используемые для локализации атомных позиций в кристаллических структурах, и, наконец, описаны охарактеризованы этапы их уточнения.

В пятой части рассмотрены новые приложения рентгеноструктурного анализа для решения важнейших проблем современной геологии и минералогии. Среди них – рентгенография при высоких давлениях, результаты которой позволяют прогнозировать состояние вещества в глубинных геосферах, сбор экспериментальных данных с использованием синхротронного излучения, способствующий определению кристаллических структур минералов с размером зерен в несколько микрон и открывающий новую эпоху в изучении физики и химии минералов, прецизионные исследования кристаллических структур, заложивших фундамент электронной кристаллохимии, а также новые методы изучения усложняющих реальную структуру явлений и структур тонкодисперсных минералов, не образующих монокристаллов.

Каждая из перечисленных глав содержит оригинальные задачи и их решения, способствующие лучшему и более полному освоению читателем рассматриваемого материала.

Приношу искреннюю признательность сотрудникам и аспирантам геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова Н. Н. Еремину, Д. Г. Кошугу, О. Д. Кошуг, Н. В. Зубковой и С. А. Виноградской за помощь при подготовке рукописи к печати. С благодарностью приму критические замечания по любой из проблем, затронутых в учебнике.

Издание учебника профинансировано Министерством природных ресурсов. Работа над ним проведена при финансовой поддержке Международного научного фонда (ISF), РФФИ (гранты 00-05-65399, 01-0564731), а также гранта поддержки научных школ (00-15-96633) и программы Российские университеты.

# ЧАСТЬ I.

## ПРИРОДА И СВОЙСТВА X-ЛУЧЕЙ

### 1.1. Открытие В.Рентгена

Приведенные выше примеры лишь частично характеризуют со временный уровень структурных исследований, на пути к которому рентгеновская кристаллография прошла большой путь, отсчет которого следует начать со второй половины XIX в. Развитие кристаллографии в XVIII и первой половине XIX в происходило в основном на стыке минералогии и математики. В качестве наиболее фундаментальных открытий этого периода следует отметить закон постоянства углов между гранями одного минерала и закон целочисленных индексов.

Во второй половине XIX в одна из наиболее интригующих физических проблем была связана с исследованием электрических разрядов в газовых средах и вакууме. Этим экспериментам способствовало изобретение в 1855 г вакуумного насоса. Вскоре вслед за этим было найдено, что независимо от положения анода один конец электрического разряда постоянно упирался в катод (рис 1 1), указывая, что излучение связано именно с ним, а не с анодом, и поэтому оно стало именоваться "катодными лучами". Затем оказалось, что этот разряд можно отклонить, поместив вблизи него магнит (рис 1 2)

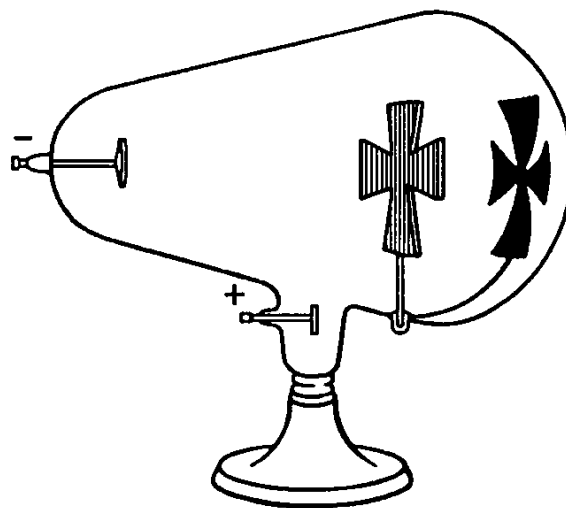
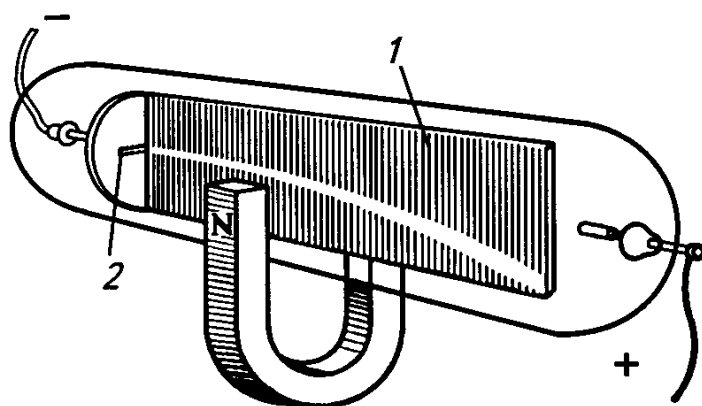


Рис 1 1 Эксперимент, доказывающий прямолинейное распространение катодных лучей (по Полингу)



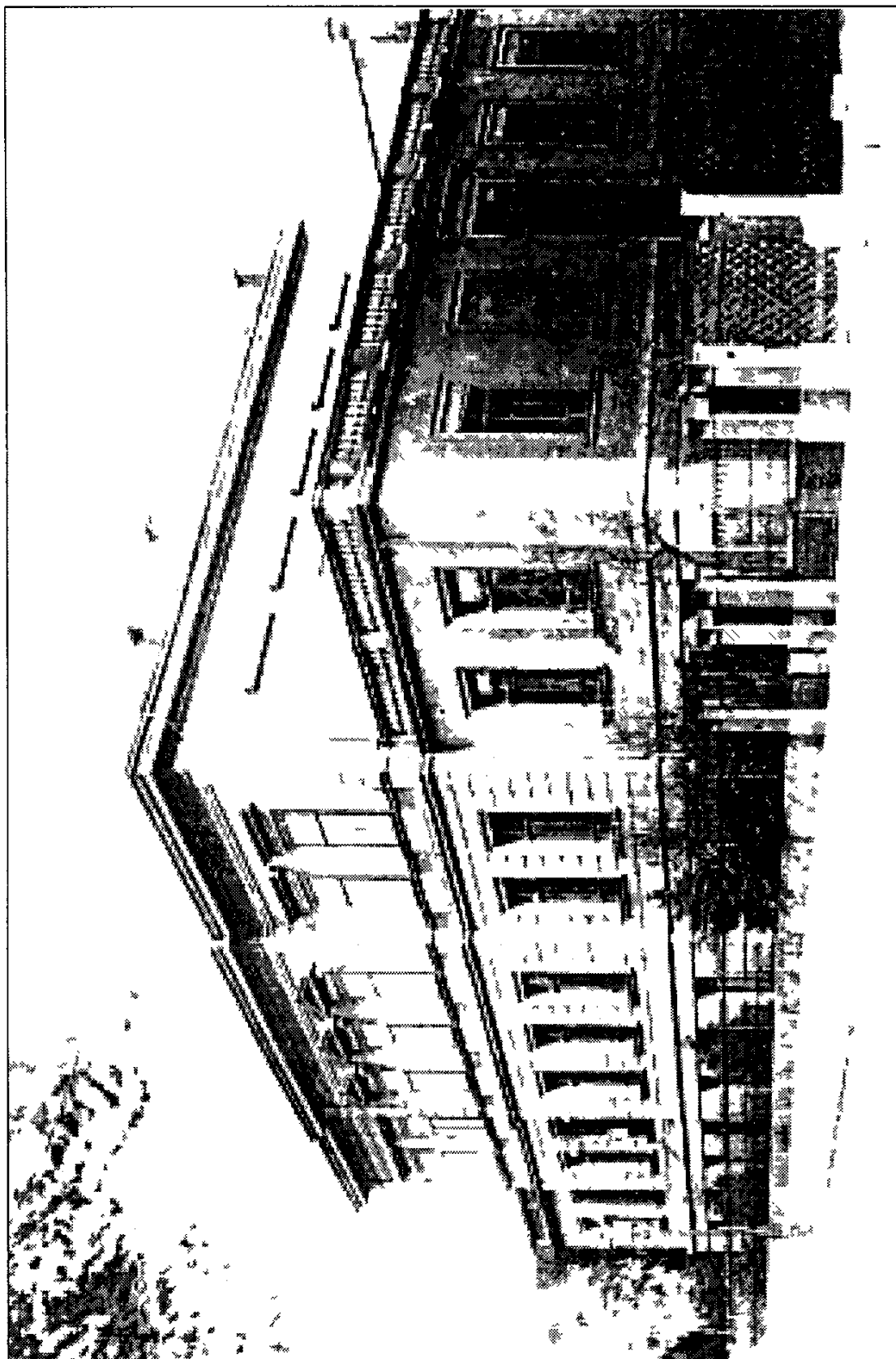


**Рис 1 2 Эксперимент,  
доказывающий, что катодные лучи  
несут отрицательный заряд  
и отклоняются в магнитном поле**  
1 – флуоресцирующий экран; 2 – шель  
(по Полингу)

В целом же все эти явления представлялись довольно загадочными и потому привлекли внимание многих исследователей в разных странах

В их числе оказался и профессор физики в университете Вюрцбурга (Германия) Вильгельм Конрад Рентген 8 ноября 1895 г, закончив в 11 часов вечера опыты с газоразрядной трубкой, В Рентген выключил свет в лаборатории (рис 1 3) и уже

взялся за ручку двери, чтобы уйти, как вдруг заметил на столе что-то светящееся. Он зажег свет и увидел, что флуоресцирует кусочек бумаги, покрытый слоем платиноцианистого бария. Кристаллики этого вещества светятся под действием солнечного света, но сейчас – ночь, и в комнате было темно. В Рентген подошел к установке на соседнем столе (рис 1 4) и обнаружил, что забыл ее выключить. Он повернул выключатель, и свечение исчезло, снова включил установку, и вновь листок бумаги засветился зеленовато-желтым огнем. В Рентген вспомнил, что недавно купленные фотопластинки оказались засвеченными. Тогда он решил, что служитель купил бракованную партию, но сейчас он связал эти два явления воедино и понял видимо, существуют какие-то лучи, которые через черную бумагу засвечивают фотографические пластинки и заставляют светиться кристаллы платиноцианистого бария. При этом яркость свечения экрана снижалась с увеличением расстояния от него до трубки. В Рентген попробовал поместить разные предметы между трубкой и экраном. Лист бумаги, толстая книга и даже лист алюминия практически не ослабили его флуоресценцию, зато свинцовая пластинка полностью ее гасила. В какой-то момент, попросив свою жену подержать металлическую пластинку, В Рентген с удивлением заметил, что кисть ее руки проявилась, как теневое изображение на светящемся экране (рис 1 5). Постепенно В Рентген понял, что он открыл новый тип излучения с необычными свойствами, которое он назвал X-лучами. В 1901 г в связи с этим открытием он стал первым лауреатом Нобелевской премии в области физики (рис 1 6)



**Рис 1 3 Здание Физического института в Юрибурге, где работал В Ренген**

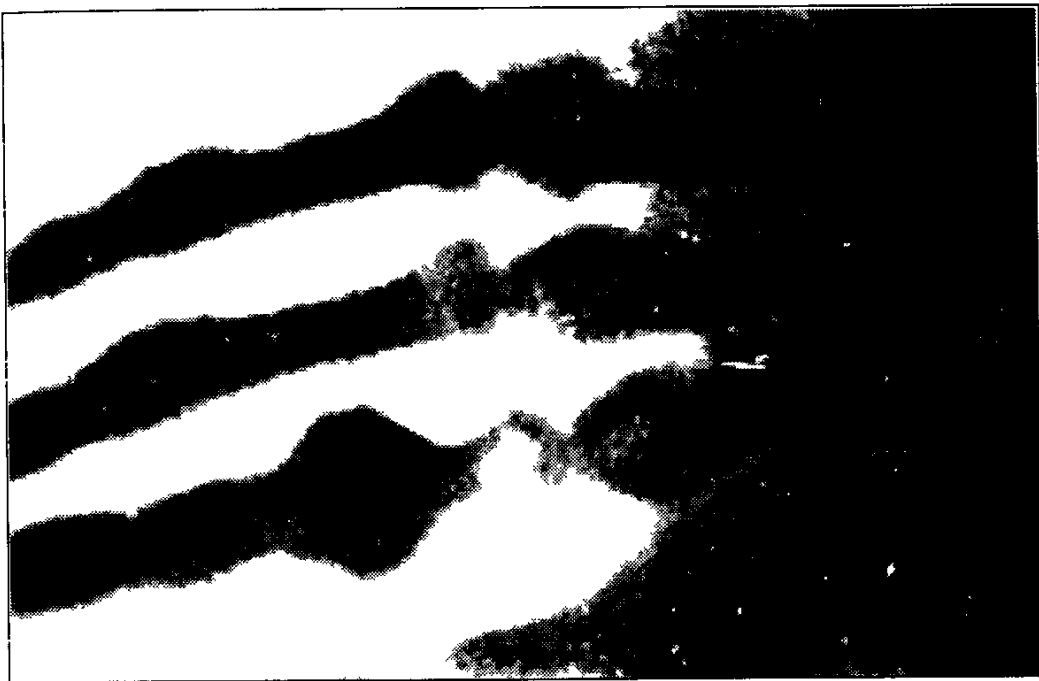


Рис. 1 5 Один из первых снимков в рентгеновских лучах, на котором запечатлена рука жены В Рентгена

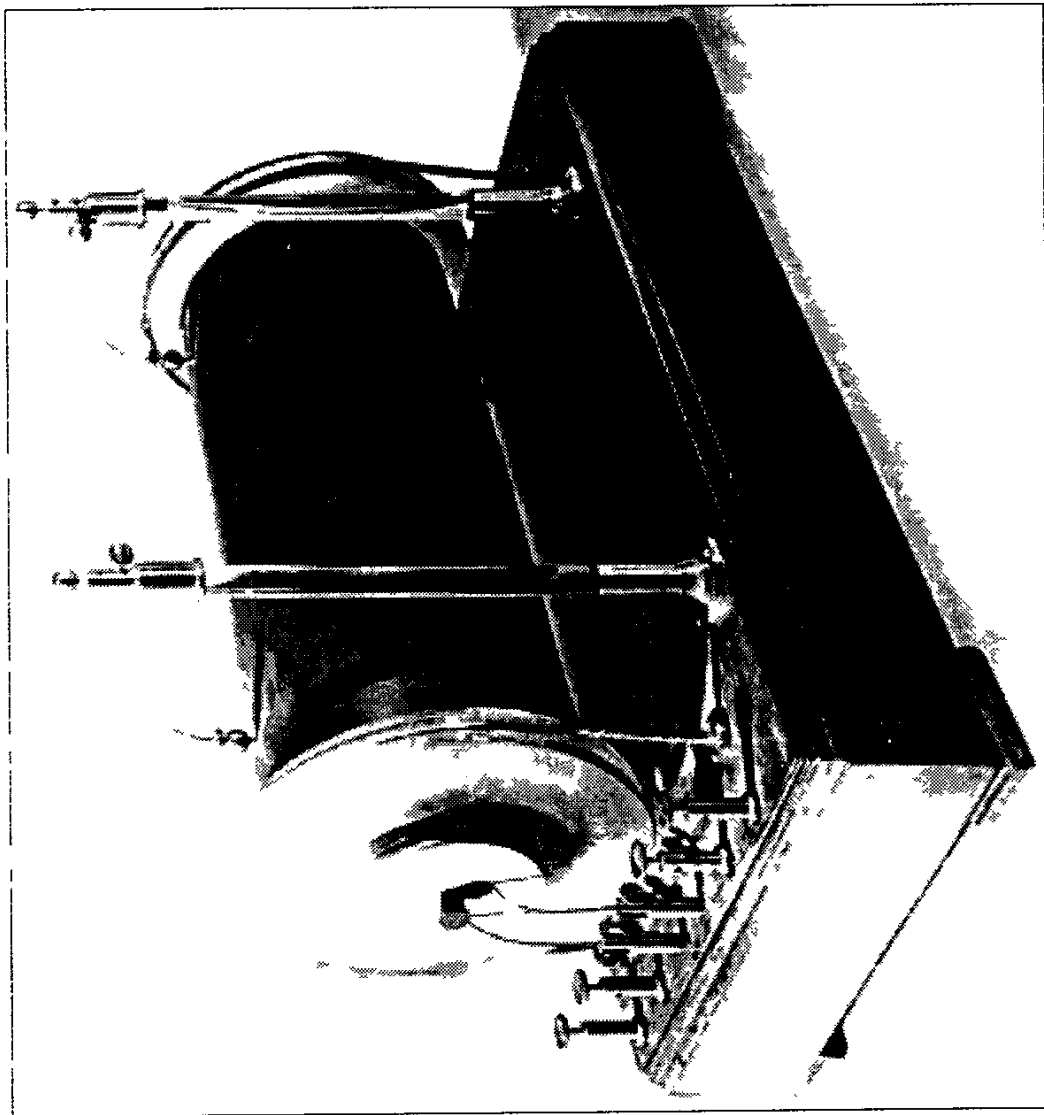


Рис. 1 4 Обернутая черной бумагой газоразрядная трубка, с использованием которой В.Рентген исследовал свойства катодных лучей и открыл новый вид электромагнитных волн



Рис 1 6 Диплом лауреата Нобелевской премии,  
выданный В Рентгену в 1901 г

## 1.2. Свойства X-лучей

Обычно вслед за подобным открытием незамедлительно последовала бы соответствующая публикация. Однако В Рентген был осторожен и считал необходимым по возможности более подробно исследовать свойства X-лучей. Работая в одиночестве, он в течение шести недель практически не покидал своей лаборатории, делая лишь небольшие перерывы для отдыха, и только исчерпав свои возможности, решился опубликовать данные наблюдения (рис. 17). За это время ему удалось сделать четыре важных открытия.

Прежде всего, оказалось, что поглощение X-лучей зависит от порядковых номеров атомов материала, через который они пропускаются. Платина или свинец поглощали X-лучи сильнее, чем серебро или медь, а поглощение алюминием было совсем незначительным. В этом проявилось важное отличие X-лучей от видимого света, который не проходит сквозь фольгу из бериллия или лития, но пропускается стеклом, содержащим такой тяжелый элемент, как свинец. Стало ясно, что природа X-лучей должна быть связана с наиболее фундаментальными свойствами атомов, которые участвуют в возникновении этих лучей. Затем В Рентген установил, что X-лучи оказывают воздействие на фоточувствительный слой, а фотопластинка, обернутая в черную бумагу, темнела под воздействием радиации. Далее оказалось, что X-лучи, попадая на электрически заряженные объекты, приводят их к разряду. На первый взгляд это явление выглядело непонятным, однако оно нашло объяснение в ионизации молекул воздуха, определяющей его проводимость под влиянием X-лучей. Наконец было выявлено рассеяние X-лучей различными материальными предметами, подобное тому, что происходит с узким световым пучком, проходящим сквозь пыльный воздух. Все эти наблюдения поставили перед наукой вопрос, который решался в течение последующих 17 лет: являются ли X-лучи частицами или волнами?

## 1.3. Природа X-лучей

Эта проблема оказалась частично решенной в 1912 г. в Мюнхене с использованием созданных природой дифракционных решеток. До этого немецкие исследователи Вальтер и Пол пропустили пучок X-лучей сквозь узкую щель шириной 0,02 мм, прорезанную в золотой фольге, и получили на фотопластинке некоторое подобие дифракционных полос. Это позволило им предположить, что длина волн X-лучей должна составить  $\sim 0,001$  от длины световых волн.

# Ueber eine neue Art von Strahlen

von W. C. Röntgen

(Vorläufige Mitteilung)

1. Lässt man durch eine Litterf'sche Vacuumröhre, oder einen genügend evacuirten Lenard'schen, Crookes'schen oder ähnlichen Apparat der Entladungen eines grösseren Ruhmkorff'schen, und bedeckt ~~den~~ <sup>die Röhre</sup> ~~entladenen~~ Apparat mit einem dünnem Leinwandzug anliegenden Mantel aus dünnem schwarzem Carton, so sieht man in dem vollständig verdunkelten Zimmer einen in der Nähe des Apparates gebrauchten, mit Bariumplatinocyanür angestrichenen Papierschirm bei jeder Entladung hell aufleuchten, fluoresciren, gleichgültig ob der angestrichene oder die andere Seite des Schirmes dem Entladungsapparat zugewendet ist. Die Fluorescenz ist noch in 2 m Entfernung vom Apparat bemerkbar.

Man überzeugt sich leicht, dass die Ursache der Fluorescenz vom Lumen des Entladungsapparates und von keiner andern Stelle der Leitung ausgeht

DES  
**PHYSIK UND CHEMIE.**

NEUE FOLGE. BAND 64.

**1 Ueber eine neue Art von Strahlen;<sup>1)</sup>  
von W. C. Röntgen.**

(Erste Mittheilung)

Aus den Sitzungsber der Würzburger Physik.-Medic. Gesellsch. Jahrg. 1895

1. Lässt man durch eine Hittorf'sche Vacuumröhre, oder einen genügend evacuirten Lenard'schen, Crookes'schen oder ähnlichen Apparat die Entladungen eines grösseren Ruhmkorff gehen und bedeckt die Röhre mit einem ziemlich eng anliegenden Mantel aus dünnem, schwarzem Carton, so sieht man in dem vollständig verdunkelten Zimmer einen in die Nähe des Apparates gebrachten, mit Baryumplatincyanür angestrichenen Papierschirm bei jeder Entladung hell aufleuchten, fluoresciren, gleichgültig ob die angestrichene oder die andere Seite des Schirmes dem Entladungsapparat zugewendet ist. Die Fluorescenz ist noch in 2 m Entfernung vom Apparat bemerkbar

Man überzeugt sich leicht, dass die Ursache der Fluorescenz vom Entladungsapparat und von keiner anderen Stelle der Leitung ausgeht.

2. Das an dieser Erscheinung zunächst Auffallende ist, dass durch die schwarze Cartonhülse, welche keine sichtbaren oder ultravioletten Strahlen des Sonnen- oder des electrischen Bogenlichtes durchlässt, ein Agens hindurchgeht, das im Stande ist, lebhafte Fluorescenz zu erzeugen, und man wird deshalb

1) Nachdem durch Entgegenkommen von Seiten des Verlegers der Sitzungsber der Würzburger Physik.-Medic. Gesellsch. der unveränderte Abdruck meiner beiden ersten Mittheilungen über X-Strahlen in den Annalen möglich geworden war, haben sich Redacteur und Verleger der Annalen zu meiner Freude bereit erklärt, die beiden älteren Arbeiten zusammen mit der dritten Mittheilung aufzunehmen, wofür ich den genannten Herren zu Dank verpflichtet bin

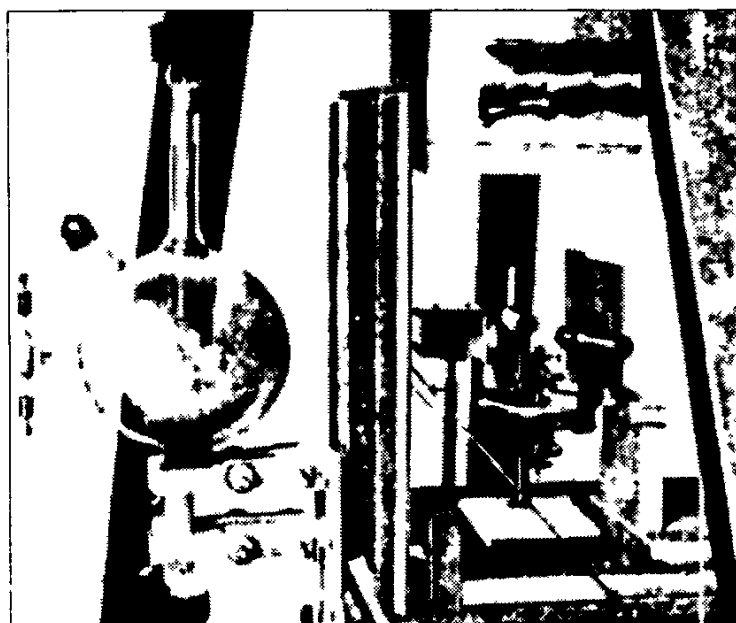
Прогноз оказался довольно близок к реальности — длины световых волн лежат в интервале 4000-7000 Å, а длины рентгеновских волн, используемых для структурных определений, относятся к интервалу 0,4-2,5 Å

Экспериментальное подтверждение волновой природы X-лучей началось с момента, когда П Эвальд, молодой аспирант проф А Зоммерфельда, пришел на консультацию к физику-теоретику М Лауэ, работавшему в той же лаборатории в качестве ассистента, по поводу прохождения X-лучей сквозь кристаллы. Услышав от П Эвальда, что предполагаемые структуры кристаллов образованы трехмерной упаковкой материальных частиц с объемом  $(1 - 2) \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ , М Лауэ высказал предположение, что кристаллы могут дифрагировать X-лучи. Совершенно очевидно, что эта идея возникла не на пустом месте. Однако в науках о веществе в тот период значительно полнее выглядели представления о строении газов и жидкостей, нежели о кристаллах. В это время уже были известны законы состояния газов, причем допускалось, что они образованы достаточно удаленными частицами (атомами и молекулами), находящимися в непрерывном движении. Подчеркивалось, что в отличие от газов в жидкостях атомы и молекулы теряют свою независимость непрерывно перемещаясь, они постоянно взаимодействуют с ближайшими соседями, и таким образом в жидкостях сохраняется ближний порядок, но отсутствует дальний. Эта модель хорошо объясняла тот факт, что жидкости имеют определенный объем, но не форму, поскольку атомы легко меняют свои позиции. В целом же выводы относительно структуры и свойств твердых тел оставались весьма предположительными. Анализируя работы в области кристаллографии, опубликованные до 1912 г., нетрудно заметить, что в них довольно подробно описаны упругие свойства твердых тел, их способность к отжигу, закалке, проявлению спайности и т.д. Однако природа этих свойств представлялась весьма загадочной. Вместе с тем анизотропия проводимости, теплопроводности, разворот пластинок графита в магнитном поле и другие свойства указывали на регулярную упаковку в кристалле определенных частиц. Среди высказанных по этому поводу догадок особое место занимает описание В Барлоу шаровых упаковок с различной симметрией, образованных разноразмерными атомами. Именно на этой основе впоследствии оказалось возможным определение первой кристаллической структуры NaCl.

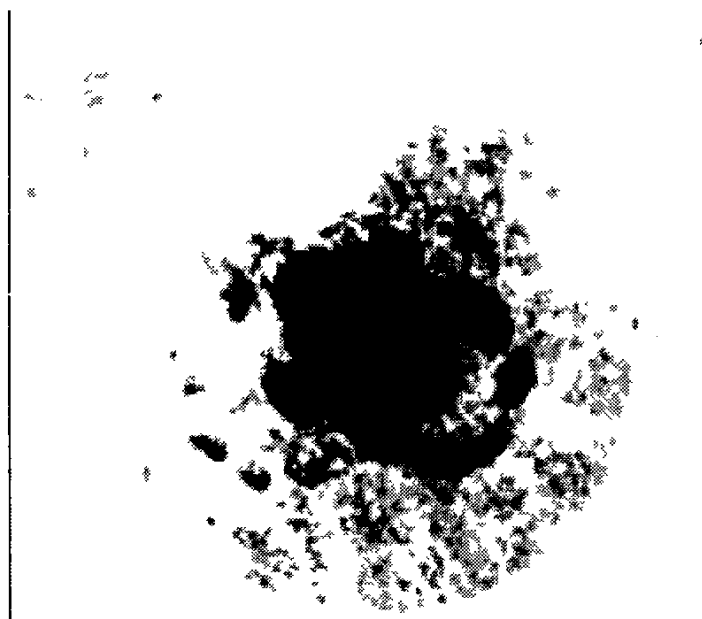
Отвечая на вопрос М Лауэ, П Эвальд достаточно точно смог оценить размеры предполагавшихся межатомных расстояний, поскольку еще в начале прошлого века стало известно число атомов или молекул —  $6,022 \cdot 10^{23}$ , содержащееся в массе (г), равной их атом-



ному или молекулярному весу. Это число было названо в честь итальянского ученого А Авогадро, выходца из семьи адвокатов, жившего в небольшом городе Верчели под Туринем. Зная число Авогадро, становилось реальным оценить объем или радиус одного атома. Допустим, что нам известна плотность алмаза ( $3,51 \text{ г/см}^3$ ). Учитывая высокую твердость этого минерала, логично предполагать, что



**Рис 1 8 Установка, с помощью которой впервые наблюдалась дифракция рентгеновских лучей при прохождении сквозь кристалл (по Липсону)**



**Рис 1 9 Первая лауэграмма с кристалла халькопирита**

атомы в его структуре расположены с минимальными промежутками, и, таким образом, плотность кристалла алмаза в значительной степени должна определяться плотностью атома углерода. На основе этого допущения можно составить уравнение

$$\rho = A / (NV),$$

где  $\rho$  – плотность алмаза, выраженная в  $\text{г/см}^3$ ,  $A$  – атомный вес углерода (12),  $N$  – число Авогадро и  $V$  – искомый объем атома  $C$ , выраженный в  $\text{Å}^3$ . При этом для соблюдения соответствия между размерностью плотности и объема атома  $C$  числитель этого выражения следует умножить на  $10^{24}$ . Подставив в уравнение все указанные величины, получаем, что объем атома  $C \sim 5,5 \text{ Å}^3$ , откуда радиус одного атома  $C = 1,1 \text{ Å}$ , а межатомное расстояние –  $2,2 \text{ Å}$ .

Возможность дифракции  $X$ -лучей в кристаллах обсуждалась всем коллективом лаборатории А Зоммерфельда К проверке идеи М Лауэ были привлечены ученики В Рентгена, физики-экспериментаторы П Фридрих и В Книпинг Вместе они собрали установку (рис 1 8) и после некоторых неудач получили на фотопленке первую дифракционную картину с кристалла  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

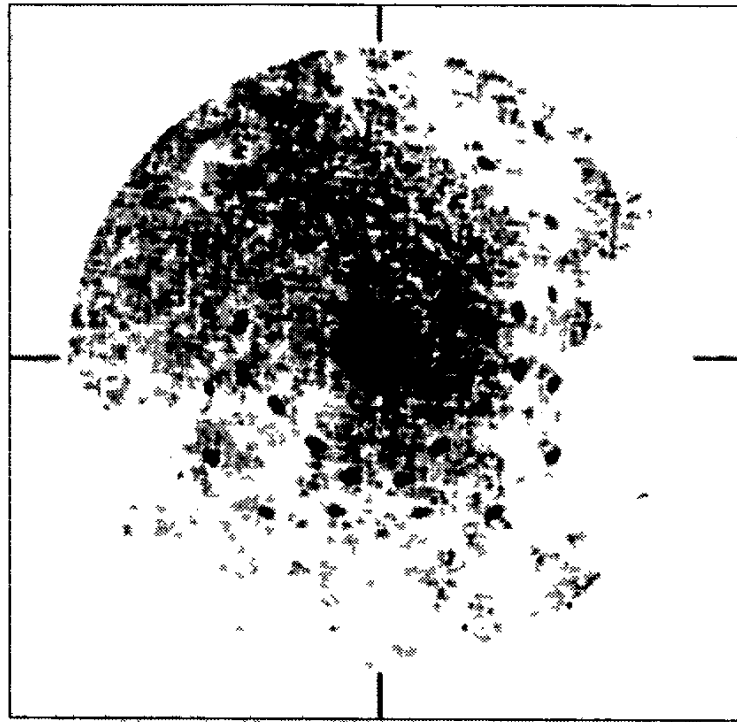


Рис 1 10 Лауэграмма с кристалла сфалерита  $\text{ZnS}$

Этот снимок (рис 1 9) плохого качества, поскольку первичный пучок не был закрыт, а фотопластинка была придвинута близко к кристаллу Однако, продолжив исследования, П Фридрих и В Книпинг нашли, что от разных кристаллов или при разных ориентациях одного кристалла получаются разные дифракционные картины При этом высокосимметричные кристаллы создавали наиболее красивые дифракционные картины (рис 1 10)

М Лауэ стало казаться, что вопрос о волновой природе  $X$ -лучей практически решен, и он приступил к разработке модели их дифракции в кристаллах

## 1.4. Уравнения дифракции

В предыдущем разделе мы рассмотрели, каким образом была открыта дифракция  $X$ -лучей Однако полная интерпретация дифракционной картины представлялась весьма трудной задачей С этой целью М Лауэ использовал модель дифракции от одномерной системы щелей, которая предполагает, что пучок рентгеновских лучей  $M$  попадает на ряд равноудаленных атомов ( $A_1, A_2$ ) (рис 1 11)

Размеры излучателя и его удаленность много больше по сравнению с межатомными расстояниями, поэтому в первом приближении можно считать, что лучи, падающие на атомный ряд, параллельны

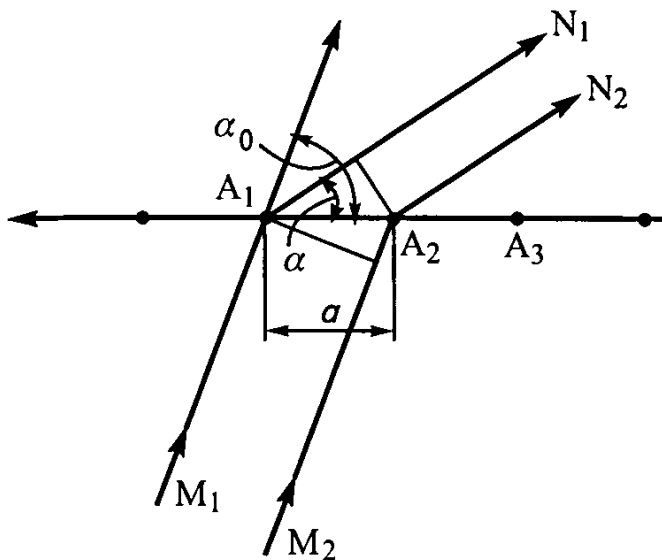


Рис 1 11 Схема, иллюстрирующая модель дифракции (по Лауэ)

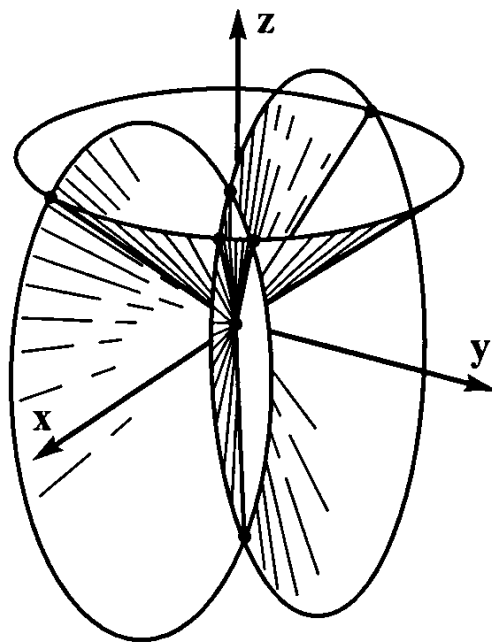


Рис 1 12 Пересечение трех дифракционных конусов по направлению рассеянного луча

Такое же заключение справедливо и по отношению к дифрагированным лучам. Как следует из рис 1 11, разность хода первичных (М) и рассеиваемых (N) соседними атомами лучей передается уравнением

$$|a(\cos \alpha_0 - \cos \alpha)| = n\lambda$$

Разность двух косинусов, стоящих в скобках, представляет собой косинусную функцию, и, таким образом, приведенное уравнение оказывается уравнением конуса, осью которого является атомный ряд. Если волновой пучок попадает на кристалл под одним углом  $\alpha_0$ , то при разных  $n$  возникнет система коаксиальных конусов, в которых половина угла при вершине приобретает значения  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ . Подобные условия должны выполняться по отношению к любому атомному ряду. Совокупность таких уравнений по отношению к реперным атомным рядам, направленным вдоль ребер элементарной ячейки,

называется условиями Лауэ. Их одновременное выполнение предполагает, что комбинации из трех конусов пересекутся по одной линии, вдоль которой пойдет дифрагированный луч (рис 1 12)

Этот подход, представляющий дифракцию X-лучей как рассеяние от отдельных атомов, оказался весьма продуктивным. Однако, анализируя на этой основе полученные снимки, М Лауэ пришел к

выводу, что появление лишь части дифракционных пятен, присутствующих на рентгенограммах, можно объяснить, допустив монохроматичность  $X$ -лучей. Бóльшая часть рефлексов, хотя и не все из них, интерпретировалась на основе 5 различных волн, входящих в первичный пучок  $X$ -лучей. Такая ситуация представлялась М. Лауэ совершенно неестественной, и многие исследователи связывали с этим уязвимость его модели.

## 1.5. Модель дифракции У.Л. и У.Г.Брэггов

Несмотря на кажущуюся очевидность волновой природы  $X$ -лучей, многие исследователи продолжали считать, что эти лучи представляют собой частицы, которые, продвигаясь по туннелям внутри кристаллов, оставляют следы на пленке в виде дифракционных картин. Окончательный ответ на вопрос о природе  $X$ -лучей оказался связан с именами двух английских физиков – отцом и сыном У. Г. и У. Л. Брэггами (рис. 1.13).



Рис. 1.13 У. Г. Брэгг и У. Л. Брэгг

У Г Брэгг поначалу не готовил себя к научной карьере. В 1886 г., спустя два года после окончания Кембриджа, он прибыл в г Аделаиду (Австралия), где в местном университете занял должность профессора математики и физики. Довольно быстро У Г Брэгг приобрел репутацию одного из наиболее блестящих лекторов, что явилось главным основанием для его избрания в 1904 г президентом Австралийского научного общества. В этом качестве ему полагалось подготовить научный доклад, и он остановил свой выбор на теме, связанной с радиоактивностью – одним из наиболее загадочных явлений того времени. В течение последующих четырех лет У Г Брэгг стал признанным авторитетом в этой области, результатом чего явилось его приглашение в 1908 г в Англию на должность профессора физики в Университете Лидса. Занимаясь этими проблемами, У Г Брэгг исследовал ионизацию, связанную с прохождением X-лучей через газы, и пришел к выводу, что эти лучи представляют собой поток частиц, аналогичных незаряженным  $\alpha$ -частицам.

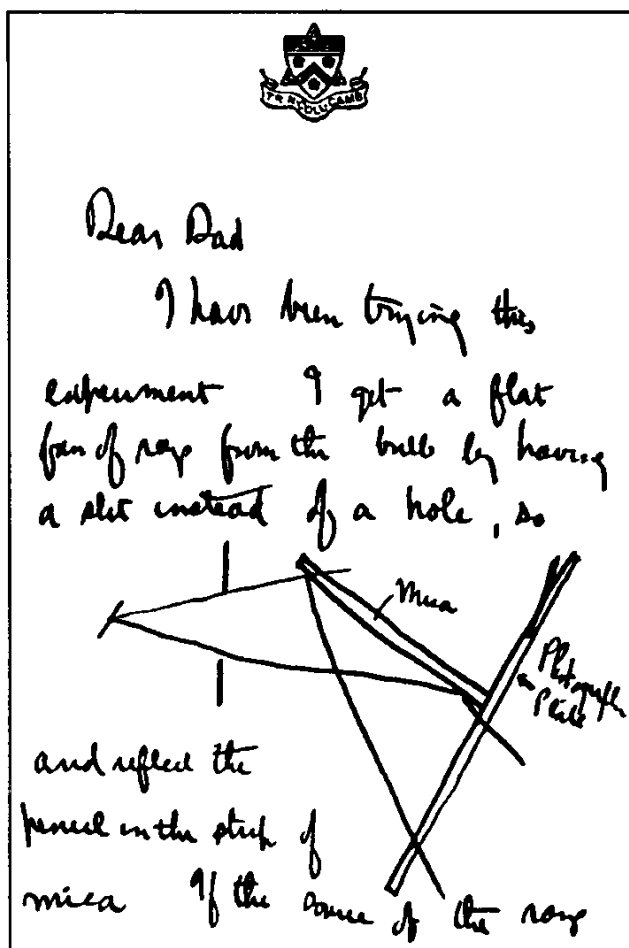


Рис 1 14 Страница из письма У Л Брэгга к своему отцу со схемой дифракционного эксперимента на кристалле слюды

незаряженным  $\alpha$ -частицам

Сын У Г Брэгга – У Л Брэгг воспитывался в научной атмосфере этой творческой семьи и после переезда в Англию продолжил учебу в Кембридже на физическом факультете. Его наставником был проф Дж Томсон, который в 1897 г обосновал вывод о том, что катодные лучи представляют собой поток электронов. Дж Томсон был достаточно либеральным научным руководителем и предоставил своему студенту свободный выбор научной темы. У Л Брэгг следил за экспериментами своего отца, однако, допуская корпускулярную природу X-лучей, ему трудно было объяснить их сильное отклонение от своего первоначального направления при прохождении сквозь кристаллы.

Высокосимметричные снимки сфалерита ZnS (см рис 1 10) убеждали, что такие картины не могут быть объяснены на этой основе. Внезапно У Л Брэгга осенила идея: не могут ли X-лучи отражаться в кристалле от полупрозрачных плоскостей-зеркал, предположительно образованных атомами? Эту идею он изложил в письме к своему отцу (рис 1 14). Зарегистрированные отражения от пластинчатых кристаллов слюды подтверждали эту идею (рис 1 15). Если система параллельных плоскостей в кристалле слюды наклонна к пучку X-лучей, то лишь при ее определенной ориентации волны, отраженные от соседних плоскостей, усилят друг друга (рис 1 16). Условие этого усиления – разность хода лучей, отраженных соседними плоскостями  $BA+AC$ , равна целому числу длин волн или, как следует из рис 1 16

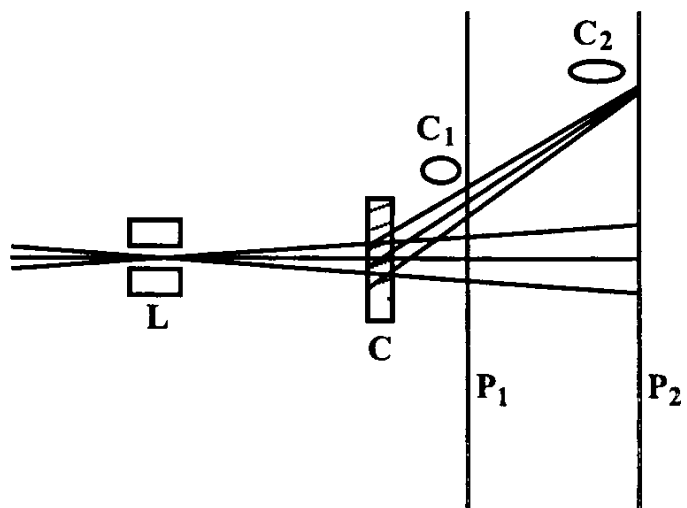


Рис 1 15 Схема эксперимента, реализованного У Л Брэггом и подтвердившего возможность отражения рентгеновских лучей атомными плоскостями в кристалле слюды (по Липсону).

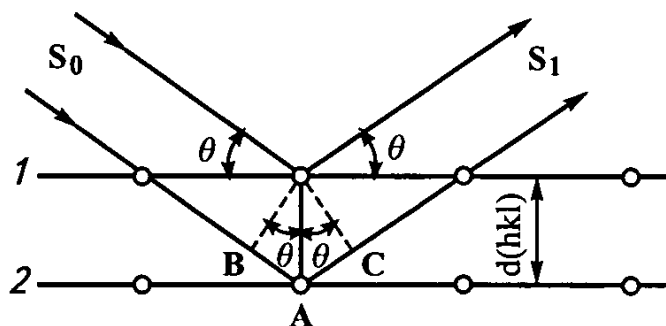


Рис 1 16 Схема, иллюстрирующая модель дифракции, по Брэггу

$$2d \sin\theta = n\lambda,$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол между пучком X-лучей и плоскостью,  $\lambda$  – длина волны X-луча,  $n$  – целое число. Так было выведено уравнение дифракции, моделью которой является отражение X-лучей от систем атомных плоскостей. Практически одновременно эта формула была получена в 1913 г Г В Вульфом, в то время преподававшим минералогию и кристаллографию на высших женских курсах в Москве, после того как в 1911 г он покинул Московский университет в знак протеста против административной реакции на студенческие выступления.

Обе модели дифракции рентгеновских лучей в кристаллах практически немедленно получили столь высокое признание среди ученых, что уже в 1914-1915 гг М Лауэ, а также У Г и У Л Брэгги были удостоены Нобелевских премий Эти факты позволили Г Липсону, сотруднику У Л Брэгга по Манчестерской лаборатории и автору широко известных монографий в области рентгеновской кристаллографии, сделать шутливое замечание о том, что изучение X-лучей оказалось весьма благодатным для “вылавливания нобелевских премий и надо только знать, где их ловить”

## 1.6. Дальнейшая информация об X-лучах

Модели дифракции М Лауэ и Брэггов предполагают, что X-лучи имеют волновую природу Но представляют ли они одну волну или их совокупность оставалось неясным Получив отражения X-лучей от параллельных пластинчатых кристаллов слюды и выведя уравнение дифракции, У Г и У Л Брэгги в том же 1912 г собрали так называемый ионизационный спектрометр (рис 1 17), который давал возможность регистрировать дифрагированные рефлекссы при разных ориентациях различных атомных плоскостей относительно первичного пучка Таким образом, было выявлено, что по мере поворота на угол  $\theta$  образца, представлявшего собой порошок исследуемого кристаллического вещества, и счетчика – на угол вдвое больший, дифракционные картины для всех отражений характеризовались определенным подобием каждый регистрируемый рефлекс начинался с плавного подъема интенсивности при увеличении угла  $\theta$ , а за ним следовали два отчетливых пика (рис 1 18) Такой характер рентгendifракционного спектра можно было объяснить, лишь допустив, что первичный пучок содержит множество различных волн и каждая серия, образующая рефлекс, получена при их отражении от одной системы плоскостей

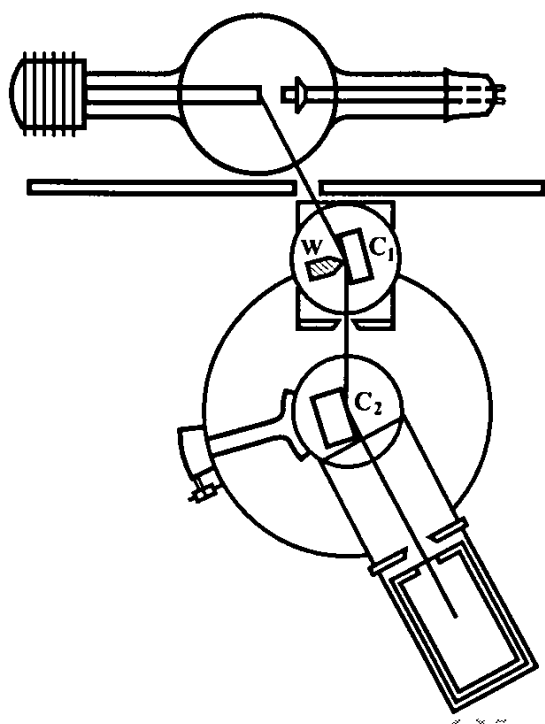
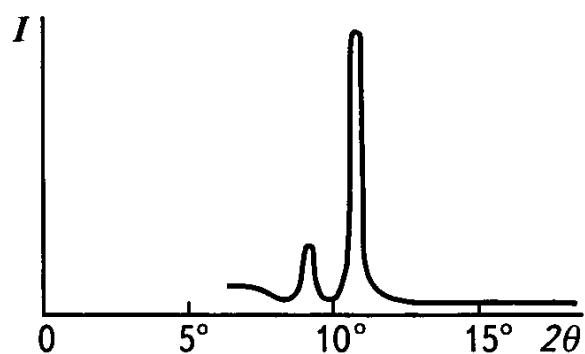


Рис 1 17 Ионизационный спектрометр Брэггов (по Липсону)

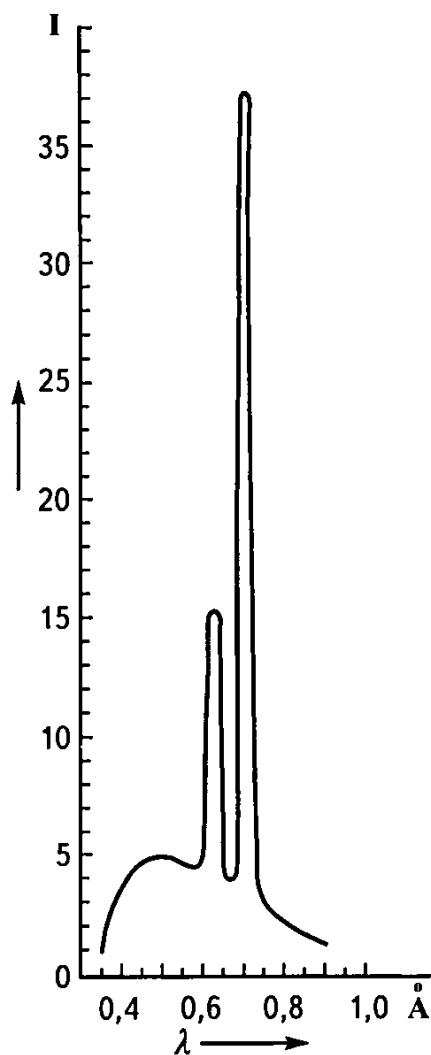
рота на угол  $\theta$  образца, представлявшего собой порошок исследуемого кристаллического вещества, и счетчика – на угол вдвое больший, дифракционные картины для всех отражений характеризовались определенным подобием каждый регистрируемый рефлекс начинался с плавного подъема интенсивности при увеличении угла  $\theta$ , а за ним следовали два отчетливых пика (рис 1 18) Такой характер рентгendifракционного спектра можно было объяснить, лишь допустив, что первичный пучок содержит множество различных волн и каждая серия, образующая рефлекс, получена при их отражении от одной системы плоскостей

В этом случае при отражении пучка с непрерывно изменяющимися длинами составляющих его волн от систем плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием углы  $\theta$  для каждой волны будут несколько различаться, и спектр (функция интенсивности  $I$  от угла  $\theta$ ) примет вид, показанный на рис 1 19

Часть спектра, где отчетливо просматривался широкий максимум с меньшей интенсивностью, соответствующий отражениям широкого набора волн с меньшими длинами, Брэгги называли сплошной, а участвующие в его формировании волны – белым излучением (по аналогии с белым светом, также содержащим различные волны) Два следовавшие за этим максимумом пика составили так называемую характеристическую часть спектра Английский исследователь К Баркла еще в 1906 г отметил, что характер рентгеновского излучения должен зависеть от вещества анода, и появление этих высоких максимумов Брэгги связали с присутствием в пучке особых волн, длины которых определяются электронными переходами в атомах анода Заключение К Баркла сыграло чрезвычайно важную роль в развитии представлений о природе и дифракции рентгеновских лучей, и в 1917 г он также стал лауреатом Нобелевской премии по физике



**Рис 1 18 Зафиксированное Брэггами изменение интенсивности отраженных от одной системы плоскостей рентгеновских лучей (по Липсону)**



**Рис 1 19 Спектр X-луча, выходящего из рентгеновской трубки**



## 1.7. Спектр рентгеновской трубки

На основе анализа такого спектра У Л и У Г Брэггам стало ясно, почему М Лауэ не смог объяснить лишь на основе пяти волн присутствие всех рефлексов на полученных им рентгенограммах, и они предложили следующую модель. Высокое напряжение ( $\sim 40$  кВ) между катодом и анодом в рентгеновской трубке способствует отрыву электронов от раскаленной катодной нити, которые устремляются к аноду со скоростью  $10$  км/с. При торможении электронов в результате удара о поверхность анода кинетическая энергия каждого из них будет трансформироваться в квант X-лучей, энергия которого будет равна  $h\nu$ . Частота  $\nu = c/\lambda$ , где  $c$  – скорость распространения электромагнитных волн ( $300$  тыс км/с), а  $\lambda$  – длина волны. Очевидно, что энергия возникающего кванта равна работе по перемещению электрона с зарядом  $e$  в электрическом поле с разностью потенциалов между катодом и анодом, равной  $V$  eV  $= h\nu = hc/\lambda$ . Отсюда  $\lambda = hc / eV$  или, с учетом значений постоянных величин,  $\lambda = 12,4 / V$ . Это выражение характеризует лишь значение минимальной длины волны сплошной части спектра, поскольку получено на основе допущения о том, что вся энергия летящего от катода к аноду электрона трансформируется в излучение. На самом деле у большинства электронов значительная часть энергии расходу-

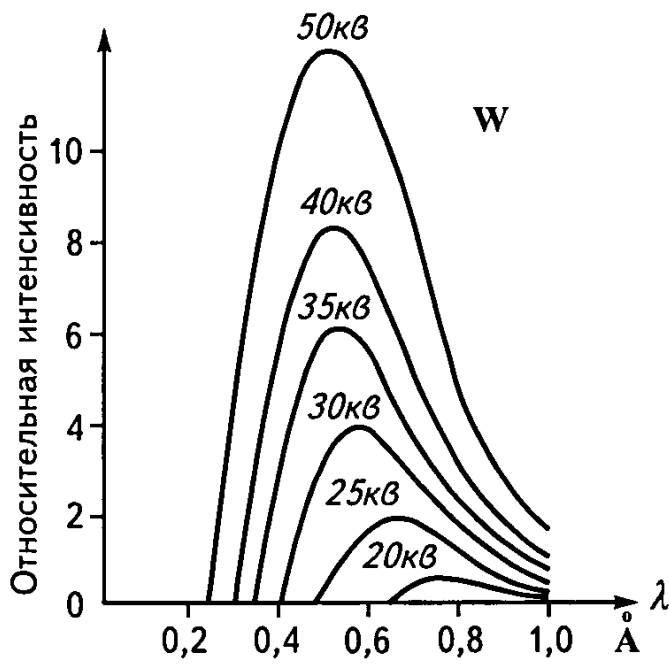


Рис 1 20 Сдвиг минимальной длины волны в сплошной части спектра при повышении напряжения между катодом и W-анодом

ется на нагрев анода, а в излучение трансформируется лишь 1-2%. Поэтому большие длины волн, связанных с трансформацией основной энергии электронов в тепловые колебания атомов анода, более вероятны, и длина волны, имеющей максимальную интенсивность в сплошной части спектра, оказывается  $\sim$  в 1,5 раза больше минимальной (см рис 1 19). Уменьшение минимальной длины волны белой части спектра при увеличении напряжения между катодом и анодом показано на рис 1 20.

Характеристическая часть спектра возникает в результате других процессов. Иногда летящий электрон, характеризующийся достаточно высокой энергией, может выбить один из внутренних  $K$ -электронов атома анода. Такой атом не будет стабильным, и другой электрон с большей энергией, соответствующей  $L$ - или  $M$ -уровням, займет вакантное место (рис 1 21). При таком переходе произойдет излучение кванта, длина волны которого будет равна  $hc/\Delta E$ , где  $\Delta E$  – разница в значениях энергии между двумя уровнями. Поскольку эта величина

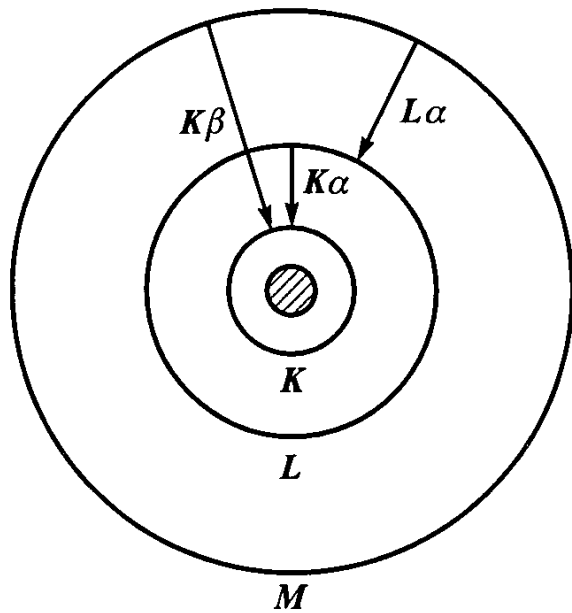


Рис 1 21 Электронные переходы, с которыми связано возникновение волн характеристической части спектра

связана с электронной структурой атомов анода, постольку величина длины волны излучаемых квантов  $\lambda$  также оказывается специфичной для этих же атомов. Как отмечено выше, в переходы на  $K$ -уровень вовлечены прежде всего электроны соседних с ним  $L$ - и  $M$  уровней. При этом переход с ближайшего  $L$ -уровня на  $K$  более вероятен, и соответствующая излучаемая волна с большей длиной ( $\Delta E$  меньше) характеризуется большей интенсивностью. Эта волна в спектре рентгеновской трубки называется  $K\alpha$ , а связанная с электронным переходом с  $M$  на  $K$ -уровень –  $K\beta$ . Интенсивность  $\beta$ -волны меньше интенсивности  $\alpha$  ~ в 4,5 раза (см рис 1 19).

В соответствии с планетарной моделью атома Н Бора энергия электронов в атоме равна величине  $E = 2\pi^2 k^2 m e^4 / h^2 (1/n^2) Z^2$ , где  $k$  – константа Кулона = 1,  $Z$  – порядковый номер атома, а  $n$  – главное квантовое число. Отсюда понятно, что переход с  $M$ -уровня на  $L$  должен сопровождаться испусканием квантов с меньшей энергией и со значительно большими длинами (рис 1 22), которые будут поглощаться кожухом рентгеновской трубки.

$$1/\lambda = \Delta E / hc = R \left| 1/n_2^2 - 1/n_1^2 \right| Z^2,$$

где  $R$  – постоянная Ридберга =  $2\pi^2 k^2 m e^4 / h^3 c = 109737,8 \text{ см}^{-1}$

При выбивании электрона с уровня  $K$  ( $n = 1$ ) поглощается квант с длиной волны  $\lambda = 1/[RZ^2(1/1^2 - 1/\infty^2)] = 1/(RZ^2)$ . В сравнении с этой волной длины  $\alpha$ - и  $\beta$ -волн оказываются больше

$$\lambda_{K\alpha} = 1/[RZ^2(1/1^2 - 1/2^2)] = 4/3(RZ^2),$$

а

$$\lambda_{K\beta} = 1/[RZ^2(1/1^2 - 1/3^2)] = 9/8(RZ^2)$$

Для выбивания электрона с  $L$ -уровня ( $n = 2$ ) требуется менее “энергичный” квант, длина волны которого  $\lambda = 1/[RZ^2(1/2^2 - 1/\infty^2)] = 4/(RZ^2)$ , а при переходе с  $M$ -уровня на  $L$  возникнет волна с еще большей длиной  $\lambda_{L\alpha} = 1/[RZ^2(1/2^2 - 1/3^2)] = 36/5(RZ^2)$ . Схема рассмотренных электронных переходов приведена на рис 1 22

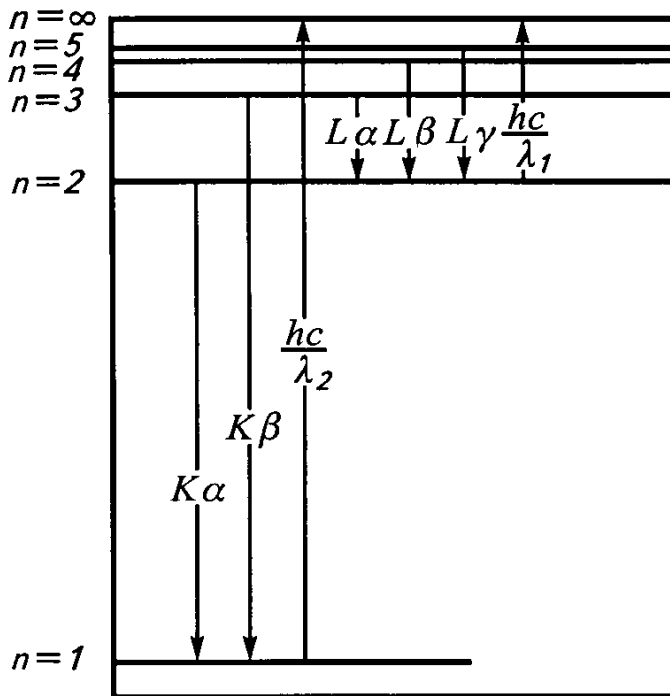


Рис 1 22 Схема возможных электронных переходов в атоме

$\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — длины волн, поглощаемых электронами  $K$ - и  $L$ -уровней

Спектр рентгеновских лучей, т.е. зависимость  $I$  от  $\lambda$ , осложнен еще одним явлением. В атоме энергетические уровни, соответствующие главному квантовому числу  $n$  ( $K, L, M$  и т.д.) оказываются расщепленными на  $2n + 1$  состояний, незначительно различающихся по значениям энергии. Эти электронные состояния характеризуются побочным квантовым числом  $l = 0, 1, \dots, n - 1$ , а также квантовым числом  $j = |l \pm 1/2|$ , определяющим полный момент электрона, т.е. сумму орбитального и спинного моментов

Таким образом, для  $s$ -электронов с  $l = 0, j = 1/2$ , а для  $p$ -электронов с  $l = 1, j$  может принимать значения  $1/2$  либо  $3/2$  (рис 1 23). Электронные переходы в атоме регламентируются правилами отбора, предполагающими, что в результате  $\Delta n$  может быть любым,  $\Delta l = \pm 1$ , а  $\Delta j = 0, \pm 1$ . Это означает, что переход электрона с подуровня  $2s$  на  $1s$  невозможен, так как в этом случае  $\Delta l$  равно 0, а переход

электронов с подуровня  $2p$  на  $1s$  на самом деле вызовет появление двух волн, поскольку  $2p$ -подуровень окажется расщепленным в соответствии с двумя значениями полного момента  $j = 3/2$  и  $1/2$ . Поэтому вместо единой характеристической волны  $K\alpha$  появятся две –  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$  (рис 1 24). При этом  $\lambda_{\alpha_1} < \lambda_{\alpha_2}$ . Число электронных состояний, соответствующих уровню  $2p_j$ , равно  $2j+1$ . Поэтому уровень  $2p_{3/2}$  могут занять 4 электрона, а уровень  $2p_{1/2}$  – только 2. Вследствие этого вероятность электронного перехода с  $2p_{3/2}$  на  $1s_{1/2}$  в два раза выше по сравнению с переходом электрона с  $2p_{1/2}$  на  $1s_{1/2}$ . Следовательно, интенсивность  $\lambda_{\alpha_1}$  ~ в 2 раза выше по сравнению с  $\lambda_{\alpha_2}$ . Что касается среднего значения длины  $K\alpha$ -волны, то из этих рассуждений следует формула для его расчета  $(2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2}) / 3$ .

У Г и У Л Брэгги смогли оценить длины  $K\alpha$ - и  $K\beta$ -волн от различных анодов. В изучении этих зависимостей еще дальше продвинулся Г Мозли, работавший в Манчестерской лаборатории, возглавлявшейся Э Резерфордом.

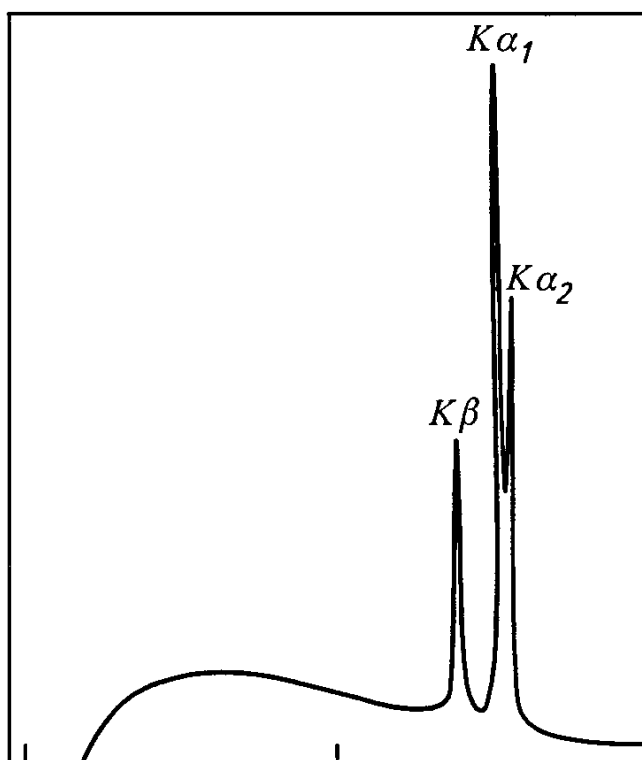


Рис 1 24 Расщепление  $K\alpha$ -волны на  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$  в характеристическом спектре, полученном от медного анода

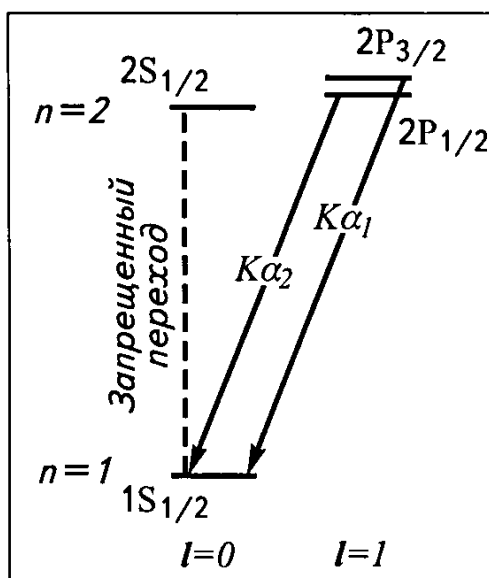


Рис 1 23 Схема энергетических уровней внутренних электронов, расположенных на  $K$ - и  $L$ -уровнях (по Паргэ)

Он сконструировал рентгеновскую трубку, в которой под одним электронным пучком могли находиться аноды из разных материалов. В результате в 1913 г Г Мозли удалось установить, что длины

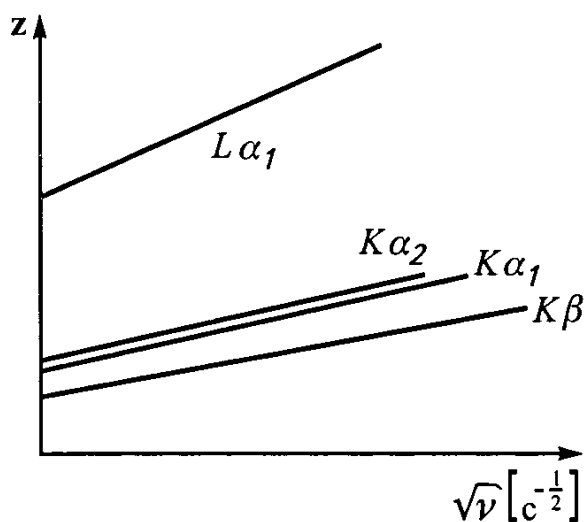


Рис 1 25 Зависимость частот характеристических волн от порядкового номера вещества анода

волн ( $\lambda$ ) (или частоты,  $\nu$ ) характеристической части спектра связаны с порядковым номером вещества анода  $Z$  следующим соотношением

$$\sqrt{\nu}(c^{-1/2}) = \sqrt{c / \lambda} = \kappa(Z - \sigma),$$

где  $\kappa$  и  $\sigma$  – константы Их величины зависят от уровней, с которыми связаны электронные переходы (рис 1 25) Рентгеновское излучение с длиной волн меньше  $1 \text{ \AA}$  называется *жестким*, а с длиной волн больше  $1 \text{ \AA}$  – *мягким*

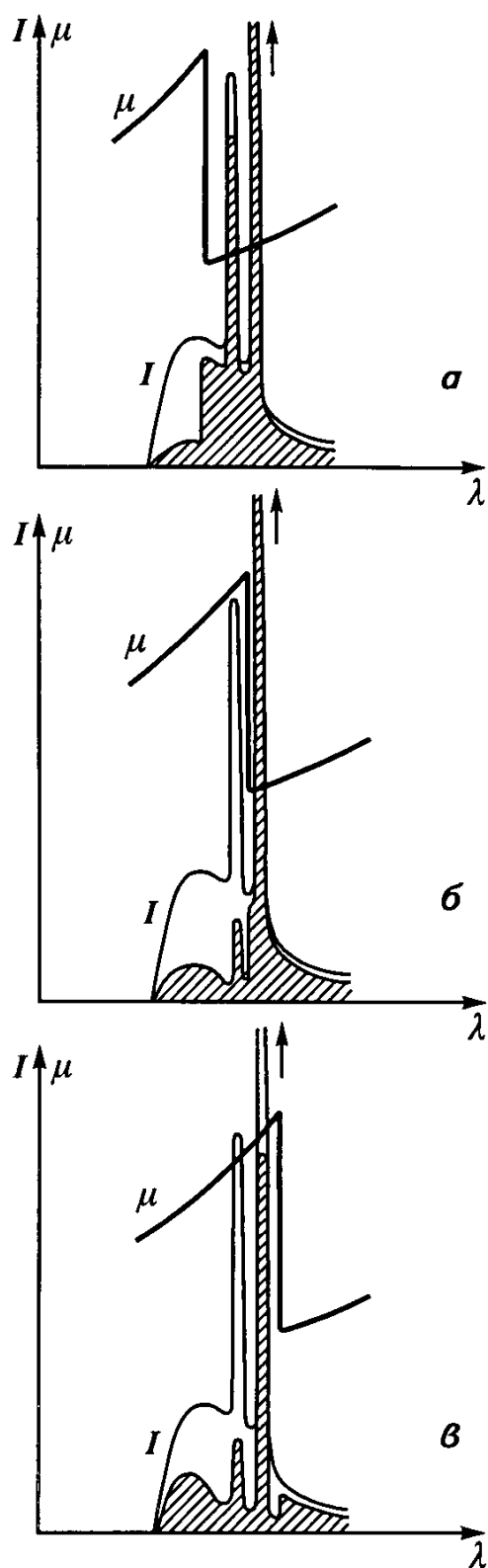
## 1.8 Поглощение рентгеновских лучей

Еще В Рентген установил, что разные вещества по-разному поглощают X-лучи Какие же явления сопровождают поглощение X-лучей, от которого зависит выбор излучения для съемки конкретного минерала? Выше отмечалось, что появление  $K\alpha$ -волны в спектре рентгеновской трубки связано с переходом электрона с  $L$ - на  $K$ -уровень, а  $K\beta$  волны – с переходом электрона с  $M$ - на  $K$ -уровень Основное поглощение X-лучей с длинами волн  $0,4-2,5 \text{ \AA}$  определяется, наоборот, переходом  $K$ -электронов на первый свободный энергетический уровень данного атома, т е для большинства элементов – на уровень, расположенный выше, чем  $L$  или  $M$  Поэтому длины  $K\alpha$ - и  $K\beta$ -волн в спектре излучения оказываются несколько больше длины поглощаемых волн при прохождении пучка X-лучей сквозь кристалл, содержащий атомы того же вещества, что и вещество анода (см рис 1 22) В этом случае поглощение сравнительно невелико и затрагивает только относительно коротковолновую часть белого спектра (рис 1 26,а)

Однако если номер атома облучаемого вещества лишь на 1 меньше порядкового номера вещества анода, то край полосы поглощения может сдвинуться в более длинноволновую область и попасть между  $K\beta$ - и  $K\alpha$ -волнами, что приведет к ослаблению  $K\beta$  волны

(рис 1 26,б) Так, если на пути X-луча от медного анода поставить Ni-фольгу толщиной всего 0,021 мм, то отношение интенсивностей  $\beta/\alpha$ -волн уменьшится ~ в 600 раз. Материалы, способные ослаблять интенсивность  $\beta$ -волн, получили название *рентгеновские фильтры*.

Если же порядковый номер атома облучаемого вещества на 2 или 3 единицы меньше порядкового номера атомов в веществе анода, то ослабляется и  $K\alpha$ -волна (рис 1 26,в) Это явление играет негативную роль при съемке минералов и от него зависит выбор соответствующего излучения. Величина поглощения X-лучей оценивается линейным и массовым коэффициентами  $I = I_0 e^{-\mu x}$ , где  $I$  и  $I_0$  – интенсивности прошедшей сквозь кристалл и первичной волны,  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения,  $x$  – толщина образца. Линейный коэффициент ( $\mu$ ) характеризует поглощение X-лучей кубиком вещества с ребром в 1 см, а массовый коэффициент поглощения ( $\mu^*$ ) определяет ослабление интенсивности X-луча 1 г вещества, распределенным по поверхности в 1 см<sup>2</sup>.



**Рис 1 26 Совмещение двух зависимостей – интенсивности и коэффициента поглощения от длины рентгеновских волн при их прохождении сквозь вещество с порядковым номером одинаковым по отношению к веществу анода (а), на 1 единицу меньше по отношению к веществу анода (б) и на 2-3 единицы меньше по отношению к веществу анода (в)**

Поглощение X-лучей зависит от двух факторов Во-первых, увеличение длины волны (уменьшение энергии квантов) первичного пучка приводит к тому, что поглощение возрастает Так, увеличение длины волны X-лучей с 0,12 до 0,71 Å сопровождается увеличением линейного коэффициента поглощения свинца с 5,17 до 140 см<sup>-1</sup> Во-вторых, поглощение возрастает с увеличением порядкового номера атомов исследуемого вещества Увеличение числа их электронов определяет поглощение более широкого спектра волн и соответственно возрастание коэффициента поглощения (табл 1 1)

Таблица 1 1

**Увеличение коэффициента линейного поглощения по мере возрастания порядкового номера вещества при прохождении X-луча с длиной волны 0,12 Å**

Атом	Z	$\mu$ , см <sup>-1</sup>
C	6	0,15
Al	13	0,18
Cu	29	0,45
Ag	47	1,53
Pb	82	5,17

Количественно зависимость массового коэффициента поглощения  $\mu^*$  от длины волны  $\lambda$  и порядкового номера химического элемента  $Z$  передается следующим выражением  $\mu^* = cZ^n\lambda^3$  В принципе поглощение должно плавно уменьшаться с уменьшением длины волны Однако на самом деле эта зависимость осложняется рядом пиков, связанных с последовательным переходом электронов  $K$ -,  $L$ - и других уровней на первый свободный В соответствии с этим константы  $c$  и  $n$  различны для электронов разных оболочек для  $K$ -электронов показатель степени у  $Z$   $n = 4,0$ , для  $L$  электронов  $n = 4,3$  Три максимума  $\mu$  ( $L_I$ ,  $L_{II}$  и  $L_{III}$  на рис 1 27) объясняются тремя возможными состояниями у электронов с главным квантовым числом  $n = 2$   $2S_{1/2}$ ,  $2P_{1/2}$  и  $2P_{3/2}$ , характеризующимися разной энергией (подстрочные индексы характеризуют полный момент электронов  $L$  оболочки) Соответственно их перевод на первый свободный энергетический уровень сопровождается поглощением волн с разными длинами

Наконец, особо следует подчеркнуть, что анализ полученных с высоким разрешением рентгеновских спектров поглощения различных соединений положен в основу так называемой EXAFS-спектроскопии. Этот метод начал использоваться с середины 70-х годов для решения структурных задач, недоступных традиционному рентгеноструктурному анализу. Это относится в первую очередь к структурам с дефектами или частично упорядоченным системам (например, интеркалированный графит, в котором чужеродные атомы расположены неупорядоченно между слоями из атомов углерода). Метод основан на том, что, когда фотоэлектрон отрывается от поглощающего иона, он может взаимодействовать с его окружением двумя способами. Во первых, испытать сильное многократное рассеяние от окружающих лигандов, которые приведут к изменению частот поглощаемых волн, расположенных

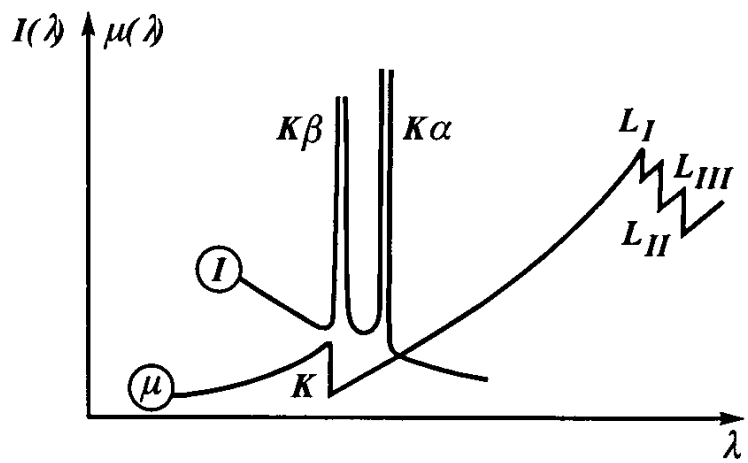


Рис 1 27 Величины коэффициентов поглощения для K- и L-электронов как функция длины волны (по Шварценбаху)

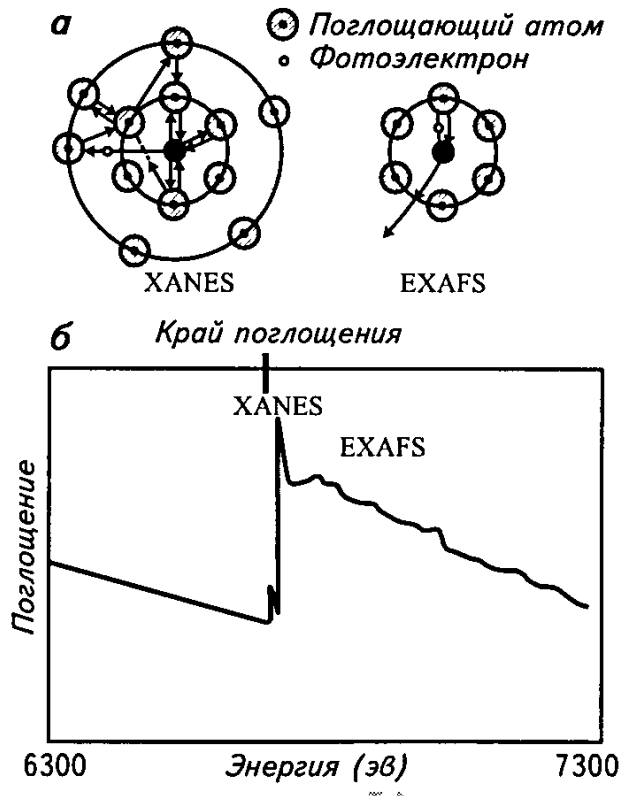


Рис 1 28 Схема многократного и однократного отражения электрона, принадлежащего центральному в полиэдре атому, от координирующих лигандов под влиянием кванта рентгеновского излучения (а); усложненная структура краевой области в спектре поглощения атомов Mn в MnO<sub>2</sub> (б)



в спектре вблизи края поглощения (рис 1 28,а) Эти модуляции обусловлены интерференцией первично-рассеиваемой волны и волн, возникающих в процессе многократного отражения фотоэлектрона Часть спектра поглощения, где проявляются эти модуляции, называется XANES (X ray Absorption Near-Edge Structure) (рис 1 28,б) Во вторых, фотоэлектрон может испытать однократное отражение от атома-лиганда, после которого он покинет пределы атомной системы, вызывая слабое возмущение более коротковолновой (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure) части спектра (см рис 1 28,б)

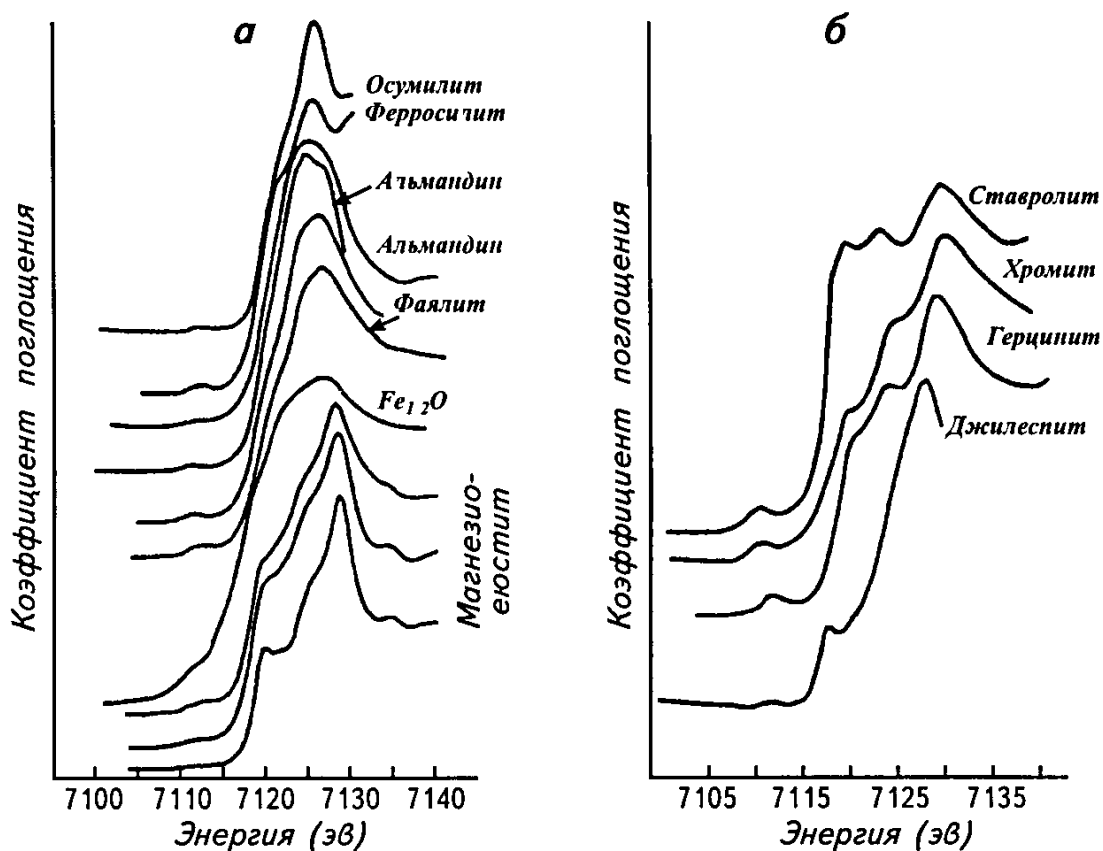


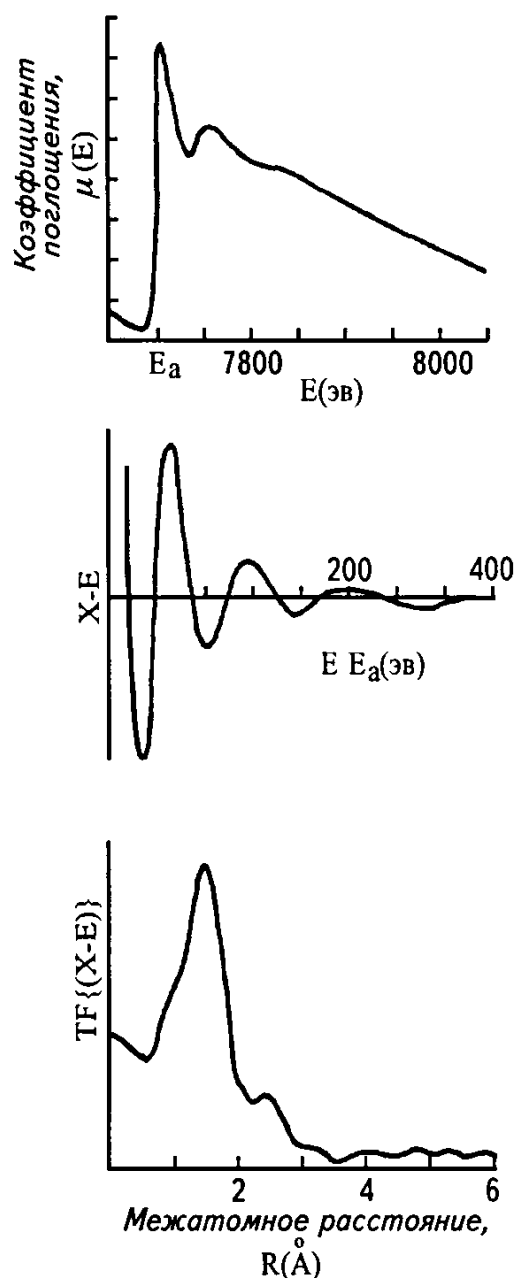
Рис 1 29 XANES части спектров поглощения рентгеновских лучей минералов, содержащих Fe в октаэдрической координации (а) и тетраэдрической координации (б) (данные Вайкунас и др )

Опуская способ обработки спектров поглощения, отметим, что на их основе можно определить тип лигандов, параметры первой координационной сферы, ее радиус с точностью до сотых долей ангстрема, а также координационные числа и другие структурные характеристики не только кристаллов, но также растворов и аморфных материалов

**Рис 1 30 Обработка EXAFS частей спектра, полученного со стекла  $\text{Na}_2\text{O} - 2\text{SiO}_2$  с 4% мас  $\text{CoO}$  Результаты позволяют рассчитать межатомные расстояния  $\text{Co-O}$  (данные Калас и др )**

EXAFS спектры интеркалированного железом графита выявили асимметричное расположение атомов Fe, которые оказались приближенными к одному из углеродных слоев. В отличие от этого, атомы Ni, внедренные в графит, оказались на равных расстояниях между слоями из атомов C.

Различия XANES спектров различных минералов, содержащих атомы Fe в октаэдрах и тетраэдрах, показаны на рис 1 29. Последовательные этапы обработки EXAFS части спектра поглощения, позволяющие рассчитать межатомные расстояния в аморфном стекле  $\text{Na}_2\text{O} - 2\text{SiO}_2$  с 4% мас  $\text{CoO}$ , приведены на рис 1 30.



## Вопросы и задачи к части I

1 Принимая величину  $n$  в формуле Брэгга-Вульфа равной 1, проанализируйте, что произойдет с рефлексами на больших углах  $\theta$

2 Рассчитайте разницу в углах  $\theta$  для  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -отражений от одной системы плоскостей, полученных на Cu-излучении ( $\lambda_{\alpha_1} = 1,54050 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\alpha_2} = 1,54434 \text{ \AA}$ ), если для  $\alpha_1$ -рефлекса угол  $\theta = 85^\circ$

3 Рассчитайте разницу в углах  $\theta$  для  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -отражений от одной системы плоскостей, полученных на Fe-излучении ( $\lambda_{\alpha_1} = 1,93604 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\alpha_2} = 1,93998 \text{ \AA}$ ), если для  $\alpha_1$ -рефлекса угол  $\theta = 83^\circ$

4 Можно ли получить рентгенограмму пирита  $\text{FeS}_2$  на Cu-излучении? Обоснуйте ответ

5 Можно ли получить рентгенограмму кобальтина  $\text{CoAsS}$  на медном излучении? Обоснуйте ответ

6 Можно ли получить рентгенограмму ксенотима  $\text{YPO}_4$  на молибденовом излучении? Обоснуйте ответ

Таблица

Анод	Длина $K\alpha_1$ -волны
Cr	2,28970
Fe	1,93604
Co	1,78897
Cu	1,54056
Mo	0,70930

7 Используя значения  $K\alpha_1$ -волн в таблице, подтвердите графически закон Мозли. Какую длину можно ожидать для Ag  $K\alpha_1$ -излучения?

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В.ЛОМОНОСОВА**

**Д.Ю.ПУЩАРОВСКИЙ**

---

# **РЕНТГЕНОГРАФИЯ МИНЕРАЛОВ**

*Допущено Министерством образования  
Российской Федерации в качестве учебника  
для геологических специальностей  
высших учебных заведений*

**ЗАО "Геоинформмарк"  
Москва, 2000**

## ЧАСТЬ II.

### РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ

#### 2.1. Способы получения порошковых рентгенограмм

По типу объектов, используемых в эксперименте, рентгенографические методы сбора дифракционных данных принято разделять на порошковые и монокристалльные. С использованием порошковых методов обычно удается получить менее полную структурную характеристику минерала. Вместе с тем при отсутствии достаточно крупных и хорошего качества монокристаллов именно порошковые методы оказываются чрезвычайно полезны для структурных исследований кристаллов. При их использовании удается провести идентификацию фаз, причем уловить примеси, содержания которых не превышают 3-5%. Зная зависимость параметров элементарной ячейки от присутствия отдельных компонентов, можно оценить состав твердого раствора. При надежном определении пространственной группы порошковые данные позволяют с высокой точностью рассчитать параметры элементарной ячейки. Характер изменения параметров ячейки в зависимости от состава, температуры и давления способствуют расширению научных представлений о химической связи между атомами и выявлению фазовых переходов. Ниже рассмотрены наиболее распространенные методы получения порошковых дифракционных картин.

##### 2.1.1. Рентгеновская съемка в камере Дебая – Шеррера – Халла

В основе этого метода лежит регистрация на фотопленку дифракционной картины от тонкодисперсного поликристаллического препарата. Метод разработан в 1916 г. в Германии П. Дебаем и П. Шеррером. Годом позже независимо от немецких ученых (в годы первой мировой войны научные контакты между учеными разных стран были

прерваны) та же геометрия рентгеновской съемки была предложена американским исследователем А Халлом. Схема камеры Дебая – Шеррера изображена на рис 2 1, где  $S_0$  – первичный пучок. Окружность обозначает след от цилиндрической кассеты. Темная точка в центре ( $K$ ) – сечение цилиндрического препарата или шарика, на поверхность которого наносится порошок исследуемого вещества. Среди множества атомных плоскостей в зернах препарата найдутся такие, ориентации которых будут соответствовать лучам  $PP$  и  $P_1P_1$  и для которых будет выполняться уравнение Брэгга-Вульфа. Угол между этими плоскостями и первичным пучком обозначим  $\theta$ , а отраженные от них лучи будут распространяться вдоль направлений, обозначенных на рис 2 1 векторами  $S$ . Тогда угол между первичным и дифрагированным лучами окажется равным  $2\theta$ . На рис 2 1 изображены следы от отражающих систем плоскостей, перпендикулярных плоскости чертежа, но условие Брэгга-Вульфа может оказаться выполнимым и для систем плоскостей, наклонных по отношению к плоскости чертежа, но также составляющих угол  $\theta$  с первичным пучком. Кроме того, для увеличения числа плоскостей, по отношению к которым оказалось бы справедливо уравнение Брэгга-Вульфа, образец с порошком вращается вокруг оси, перпендикулярной плоскости чертежа. Все это приведет к созданию конуса из дифрагированных лучей с углом полураствора  $2\theta$  между ними и первичным пучком, совпадающим с осью конуса (рис 2 2). В итоге вся дифракционная картина будет представлять собой систему коаксиальных конусов, различающихся величинами углов  $2\theta$  между образующими их дифрагированными лучами и первичным пучком. При этом угол  $2\theta < 180^\circ$ , т.е.  $\theta < 90^\circ$ . Это означает, что фиксируются рефлекс от плоскостей, у которых  $1/d_{hkl} < 2/\lambda$  или  $(d_{hkl})_{\min} = \lambda/2$ .

Камера (рис 2 3) устроена таким образом, что образец помещается внутрь цилиндра с заложённой в него фотопленкой. При пересечении конуса из дифрагированных лучей с цилиндрической поверхностью фотопленки на ней будут зафиксированы рефлекс в виде эллиптических колец. Важно понять, что получаемые на пленке рефлекс, имеющие форму симметричных дуг, связаны с волнами характеристической части спектра ( $K\alpha$  и  $K\beta$ ). Волны белой части спектра, имеющие меньшие интенсивности и меньшие длины, создают на пленке лишь фон. В этом важное отличие метода Дебая – Шеррера – Халла от метода Лауэ, в котором больший размер неподвижного кристалла допускает регистрацию отражений, создаваемых дифракционными лучами с длинами, соответствующими белой части спектра. В десятки раз меньшие зерна вращающегося препарата в камере Дебая – Шеррера – Халла не создают различимых рефлекс с участием этих волн.

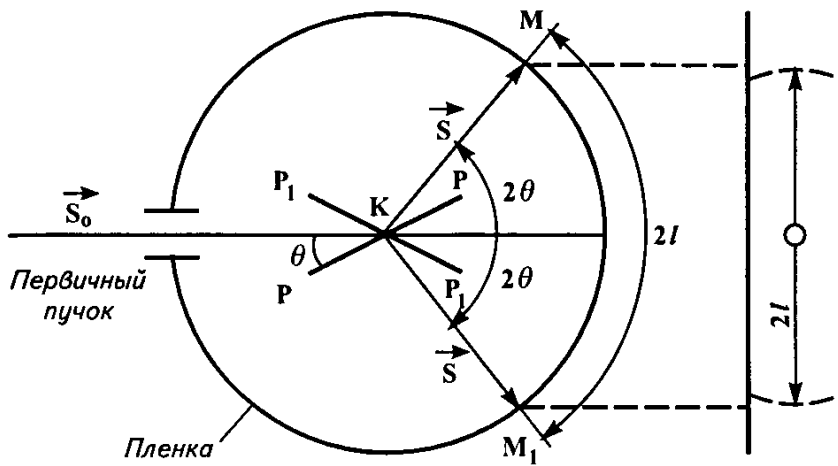


Рис 2 1 Схема устройства камеры Дебая - Шеррера

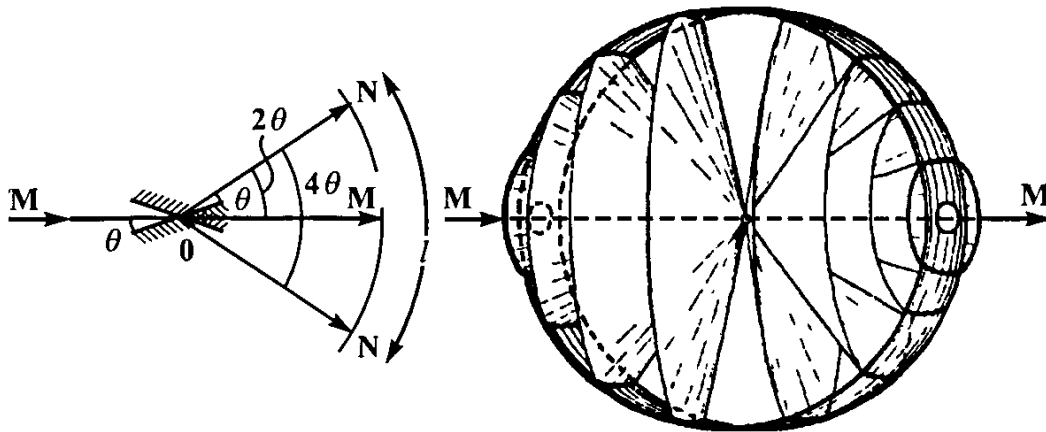


Рис 2 2 Серия дифракционных конусов, коаксиальных первичному пучку в камере Дебая - Шеррера

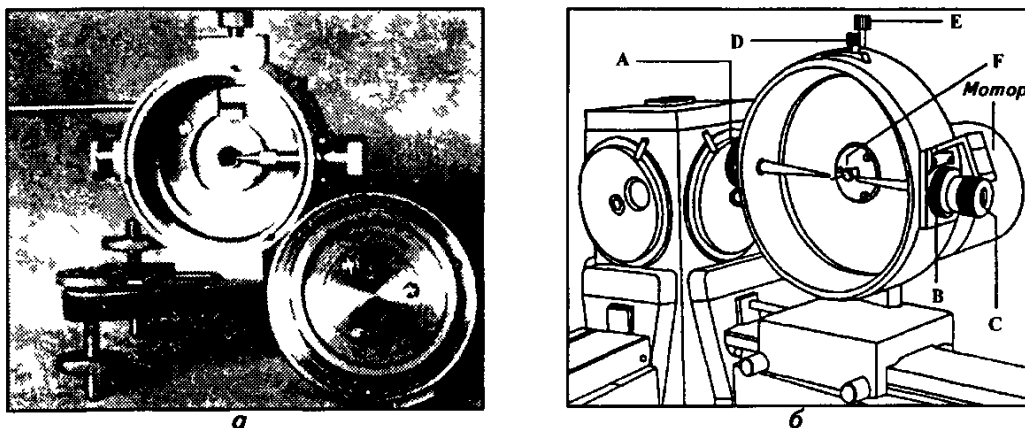


Рис 2 3 Общий вид камеры Дебая - Шеррера (а)  
 Камера Дебая - Шеррера с диаметром 114,6 мм у рентгеновской установки (б) А - коллиматор; В - ловушка с флюоресцирующим экраном С, D - клемма для фиксации пленки, Е - регулятор центрировки образца F

Расчет дебаеграммы основан на пропорции  
 $4\theta - 2l$  ( $2l$  – расстояние (в мм) между симметричными дуговыми рефлексами),

$360^\circ - 2\pi R$  ( $R$  – радиус камеры, обычно – 28,65 мм, но для более точных определений межплоскостных расстояний, сопровождающихся увеличением экспозиции, выбираются камеры с  $R = 57,3$  мм) Далее следует  $\theta = (360^\circ - 2l) / (4 - 2\pi R) = Kl$ , где  $K = 90 / \pi R$  (при  $R = 28,65$  мм,  $K = 1$ ) Таким образом, расстояние от первичного пучка до рефлекса на пленке (в мм) численно равно углу  $\theta$  в градусах

Реальный интервал углов  $\theta$  у регистрируемых рефлексов с учетом размеров отверстий для коллиматора и ловушки первичного пучка составляет  $4 - 82^\circ$  Как видно, коллиматор – важная деталь камеры Он вырезает узкий пучок рентгеновских лучей, выходящих из рентгеновской трубки, и делает их, по возможности, параллельными Для того, чтобы погасить дифрагируемые от краев узкой части коллиматора лучи, на него одевается более широкая насадка (рис 2 4) Стенки насадки поглощают эти лучи, благодаря чему удается избавиться от дифракционных линий, не связанных с образцом и затрудняющих расчет рентгенограммы Расходимость выходящего из коллиматора пучка регулируется его размерами (см рис 2 4,в) Если  $l$  – расстояние между двумя апертурами на обоих концах коллиматора  $S_1$  и  $S_2$ , а  $d$  – его диаметр, то угол раствора конуса выходящего луча может быть найден из соотношения  $tg \gamma / 2 = (d/2) / (l/2) = d/l$

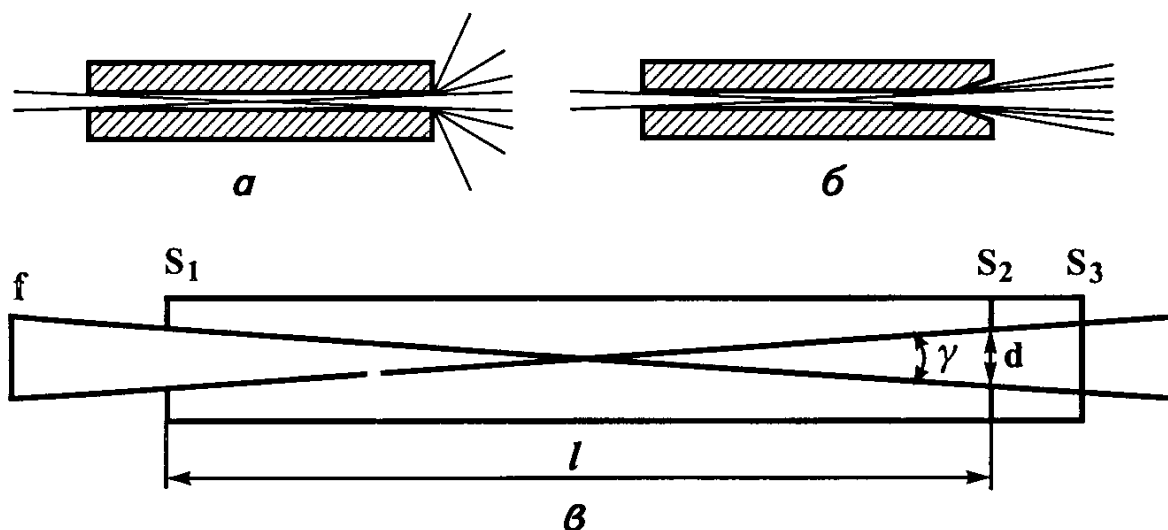


Рис 2 4 Коллиматор без насадки (а) Коллиматор с рассверленным концом, благодаря чему поглощаются рассеянные узкой частью лучи (б). Угол расходимости ( $\gamma$ ) выходящего из коллиматора луча в зависимости от его размеров  $f$  – фокус рентгеновской трубки,  $d$  и  $l$  – ширина и длина коллиматора,  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$  – апертуры коллиматора (в)



Поскольку угол  $\gamma$  относительно невелик,  $\operatorname{tg} \gamma/2 \cong \sin \gamma/2 \sim \gamma/2 = d/l$ , а  $\gamma = 2(d/l)$ , при этом  $\gamma$  рассчитывается в радианах. Если подставить вместо  $d$  и  $l$  обычно используемые размеры 0,5 и 50 мм, то величина угла расходимости первичного пучка составит  $\gamma = 2 \cdot 0,5 / 50 = 2 \cdot 10^{-2}$  радиан.

В зависимости от особенностей образца и желаемой точности результатов в камере РКД (рентгеновая камера Дебая) могут использоваться разные способы закладки пленки.

1 Два свободных конца пленки сходятся на коллиматоре. Отверстие для ловушки располагается в центре пленки. В расчете порошковой рентгенограммы при таком способе закладки пленки предполагается, что радиус камеры равен 28,65 мм.

2 Если вещество дает много дальних отражений, т.е. величины  $d$  небольшие, то лучше заложить пленку так, чтобы два свободных ее конца сходились на ловушке. Тогда вокруг дырки от коллиматора проявятся симметричные дуговые рефлексy, и расчет такой рентгенограммы окажется более легкой задачей. При этом нужно иметь в виду, что центр отверстия, сквозь которое проходит коллиматор, соответствует углу  $\theta = 90^\circ$ , и весь расчет пленки основывается на пропорции

$$(360^\circ - 4\theta) - 2l$$

$$360^\circ - 2\pi R$$

3 В задачах практикума по курсу 'Рентгенография минералов' пленка закладывается по методу Страуманиса. В этом случае отверстия пробиваются на равных расстояниях от концов пленки, которые, таким образом, оказываются посередине между ловушкой и коллиматором.

Основное достоинство этого способа – возможность уточнить радиус камеры, меняющей свое значение в зависимости от толщины пленки и бумаги, в которую она завернута. Соответственно точность получаемых величин  $\theta$  и  $d$  также непосредственно связана с правильно определенным радиусом камеры.

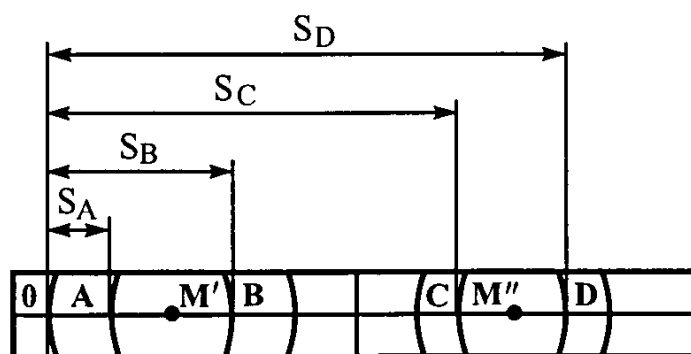


Рис 2.5 Схематическое изображение дебаеграммы, позволяющей рассчитать радиус камеры Дебая – Шеррера

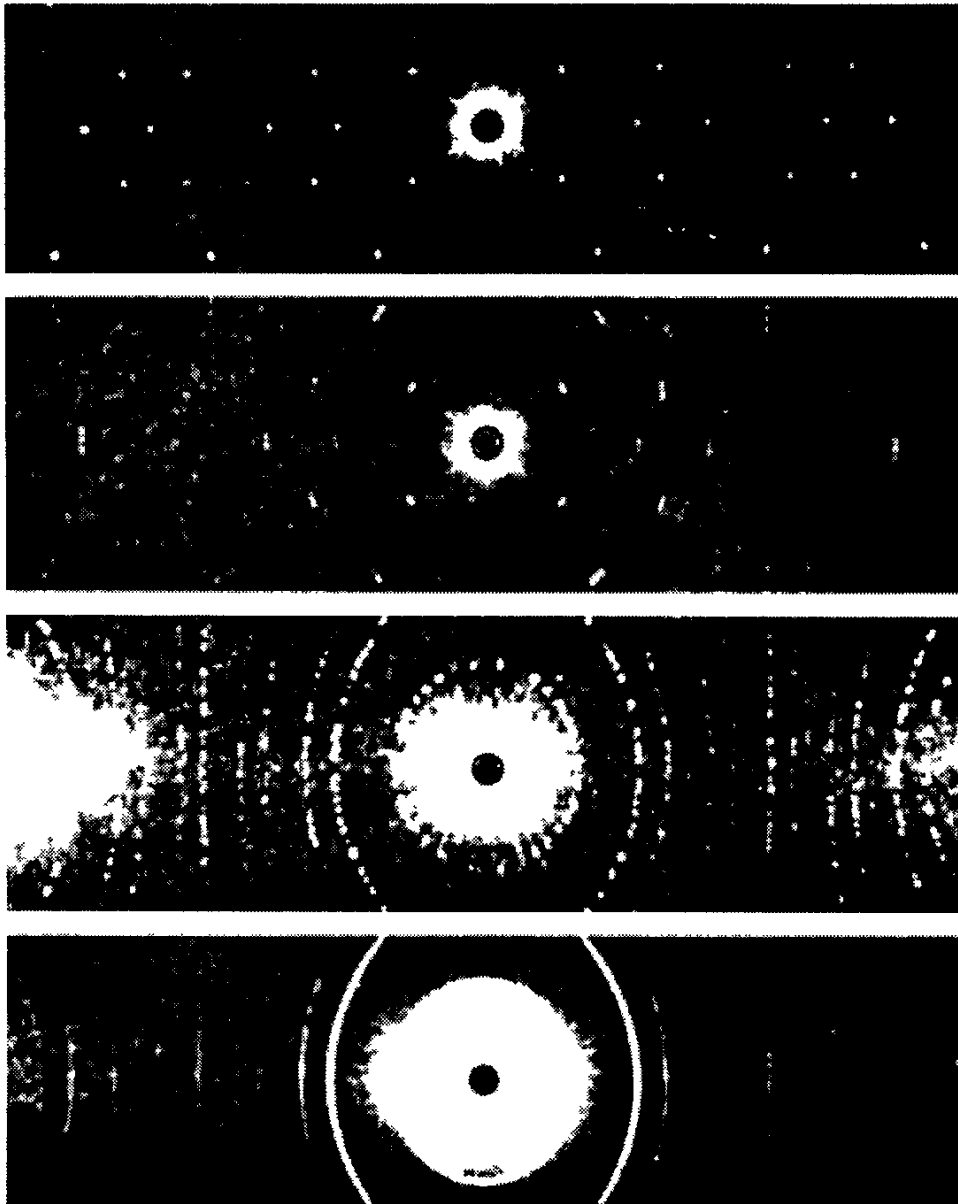
Расчет радиуса камеры производится на основе замеров расстояний от произвольной линии на левом конце пленки до любых симметричных относительно обеих отверстий отражений  $(S_D + S_C)/2 - (S_B + S_A)/2 = \pi R$  (рис 2 5)

Как отмечалось, большая точность расчета рентгенограмм, полученных по методу Дебая – Шеррера – Халла, достигается при использовании камер большого диаметра (например, РКУ-114). Однако при этом время экспозиции увеличивается пропорционально  $D^3$  ( $D$  – диаметр камеры), и нетрудно увидеть, что время получения рентгенограммы в такой камере будет в 8 раз дольше по сравнению с камерой РКД ( $114,6^3 - 57,3^3 = 8$ )

Поправку на неверно определенный радиус камеры можно не вводить, если проводить съемку образца с внутренним эталоном. При этом чем симметричнее эталонная фаза и выше ее плотность (выше рассеивающая способность), тем меньше может быть ее количество и соответственно меньше ослабление дифракционной картины. Как правило, в качестве эталона используются фазы, не создающие перекрытий рефлексов с исследуемым веществом. В качестве наиболее распространенных эталонов используются кварц, германий, кремний и некоторые другие вещества.

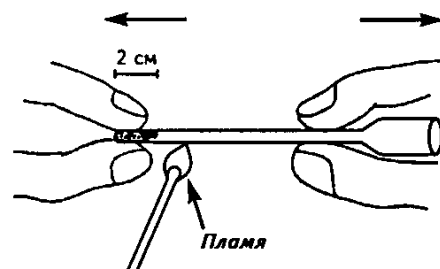
Линии получаемой рентгенограммы должны быть узкие, сплошные и яркие. Этому способствуют тонкая коллимация первичного пучка (широкий коллиматор повышает фон), высокая чувствительность пленки и большая экспозиция. Слабо растертый образец дает прерывистые линии, уменьшающие точность расчета (рис 2 6), а на приготовление образца потребуется большее количество вещества. Количественное увеличение образца нежелательно, так как это приводит к увеличению поглощения, особенно если в составе вещества присутствуют атомы с высокими порядковыми номерами. Слишком малые частицы создают диффузные отражения. Оптимальный размер растертых частиц оценивается в 0,001-0,0001 мм. Чрезмерно продолжительное растирание образца иногда приводит к уменьшению степени кристалличности, появлению напряжений, а иногда – и к фазовым переходам. Мозаичные кристаллы также приводят к появлению широких диффузных линий. Для получения более контрастных снимков надо их уменьшать в размерах и переходить на более коротковолновое излучение.

В методе Дебая – Шеррера – Халла могут использоваться разные способы приготовления образцов: 1) тонкая стеклянная палочка диаметром 0,1-0,5 мм обмакивается в клей и обкатывается в порошке, 2) очень малое количество вещества смешивается с клеем или лаком для ногтей и, после придания образцу формы шарика диаметром 0,1 мм, его прикрепляют на кончик стеклянной палочки, 3) некоторые образцы могут растворяться в клею.



**Рис 2 6 Изменение вида рентгенограммы по мере растирания порошкового образца (по Липсону)**

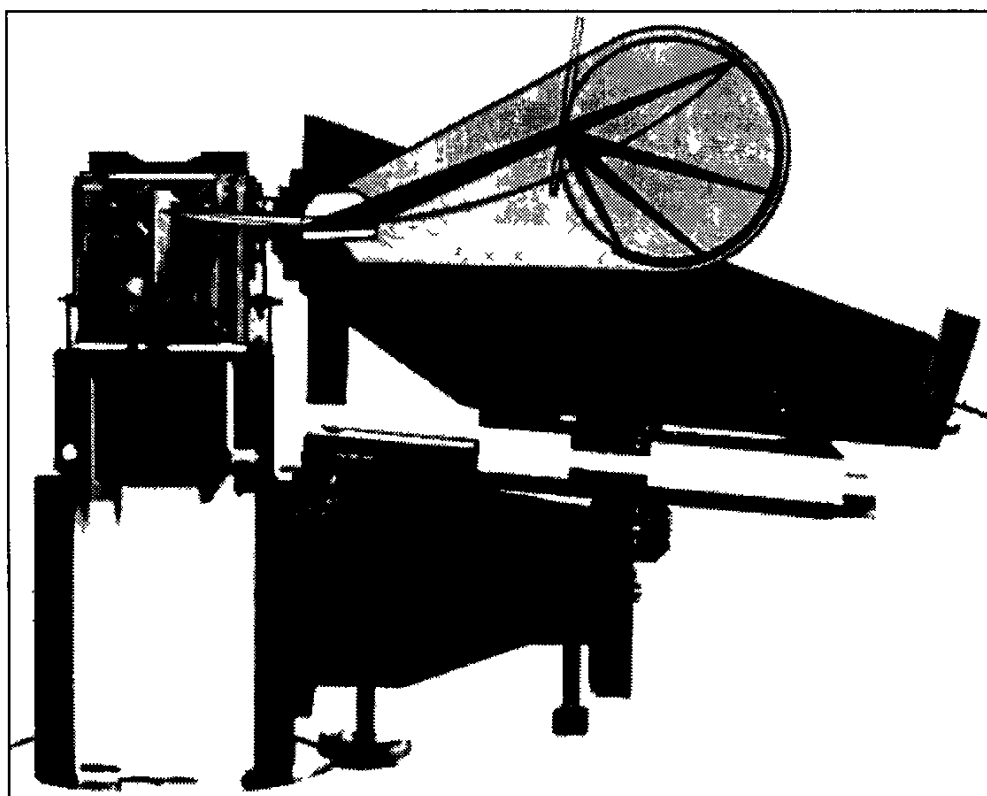
Тогда они погружаются в капилляры, которые запаиваются прогревом снаружи, чтобы избежать гидратации (рис 2 7) Для диагностики большинства веществ необходимо их присутствие в смеси в количестве примерно 10%, однако некоторые соединения можно идентифицировать, если их содержание составляет лишь около 1% Важным преимуществом метода является крайне небольшое количество необходимого для определения вещества – 0,01 0,1 г



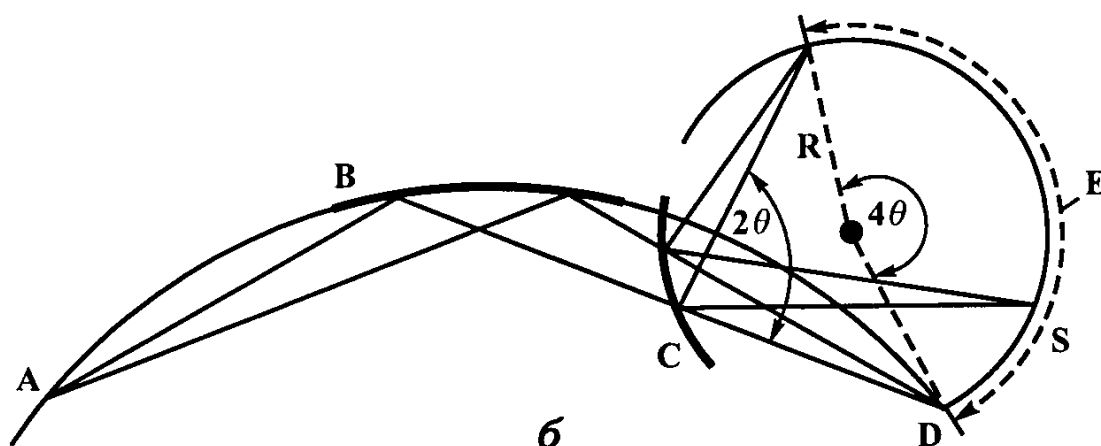
**Рис 2 7 Закладка порошкового образца в капилляр**

### 2.1.2. Рентгеновская съемка в камере Гинье

Многоцелевой метод Дебая – Шеррера – Халла чрезвычайно широко используется в рентгеновских лабораториях научных и производственных учреждений. Вместе с тем принципиально иная схема устройства рентгеновской камеры Гинье позволяет значительно повысить разрешающую способность рентгенограмм при сохранении яркости и контрастности рефлексов, а также времени съемки



*a*



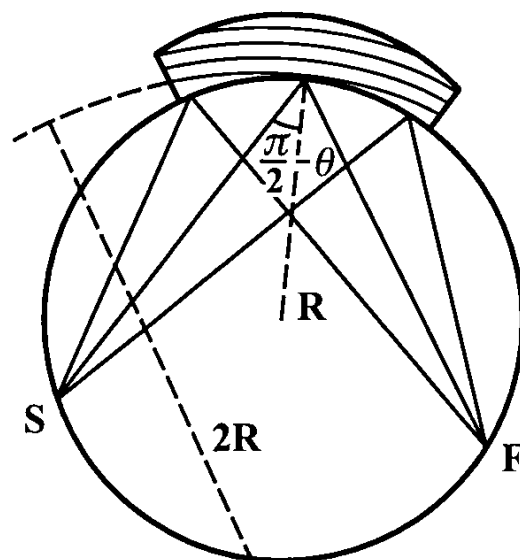
*б*

Рис 2 8 Внешний вид (а) и оптическая схема (б) камеры Гинье производства фирмы Энраф-Нониус

*A* – фокус рентгеновской трубки *B* – монохроматор; *C* – образец; *D* – след от первичного пучка на пленке *E*

Это особенно важно при изучении усложняющих реальную структуру явлений, а также при анализе фазовых переходов в кристаллах

Схема устройства рентгеновской камеры Гинье приведена на рис 2 8 Важнейшая деталь камеры – монохроматор, который позволяет выделить из первичного пучка лишь наиболее интенсивную  $\alpha_1$ -волну Выше отмечалось, что в характеристической части спектра X-лучей выделяются две волны с относительно высокой интенсивностью –  $\alpha$  и  $\beta$  Одновременное рассеяние этих волн способно значительно усложнить дифракционную картину и поэтому нежелательно При рассмотрении поглощения рентгеновских лучей было подчеркнуто, что  $\beta$ -волну можно полностью погасить, если на пути первичного пучка поместить тонкую пластинку (фильтр) из вещества с меньшим на 1 порядковым номером по сравнению с веществом анода Вместе с тем существует и другой способ отделения  $\beta$ -волны, основанный на применении кристалла-монохроматора Обычно в качестве монохроматора в камере Гинье используются изогнутая кварцевая или графитовая пластинки (такой тип монохроматора называется монохроматором Йоганссона), при отражении от атомных плоскостей которых  $\beta$ - и  $\alpha_2$ -волны не попадают на образец (рис 2 9) Отделяемая таким образом несколько расходящаяся  $\alpha_1$ -волна, проходя сквозь образец, испытывает дифракцию Геометрия камеры такова, что при определенном изгибе кристалла-монохроматора и первичный, и дифрагированный лучи будут сходиться в точках, лежащих на окружности, проходящей также через исследуемый образец Форму этой окружности имеет вставляемая в камеру кассета с пленкой, на которой фиксируются так называемые самофокусирующиеся отражения Измерения расстояний до отражений рентгенограммы (рис 2 10) начинаются от 0-й отметки, оставляемой первичным пучком



**Рис 2 9 Оптическая схема при использовании изогнутого монохроматора**

$S$  – фокус рентгеновской трубки,  $F$  – отраженный от монохроматора сходящийся X луч

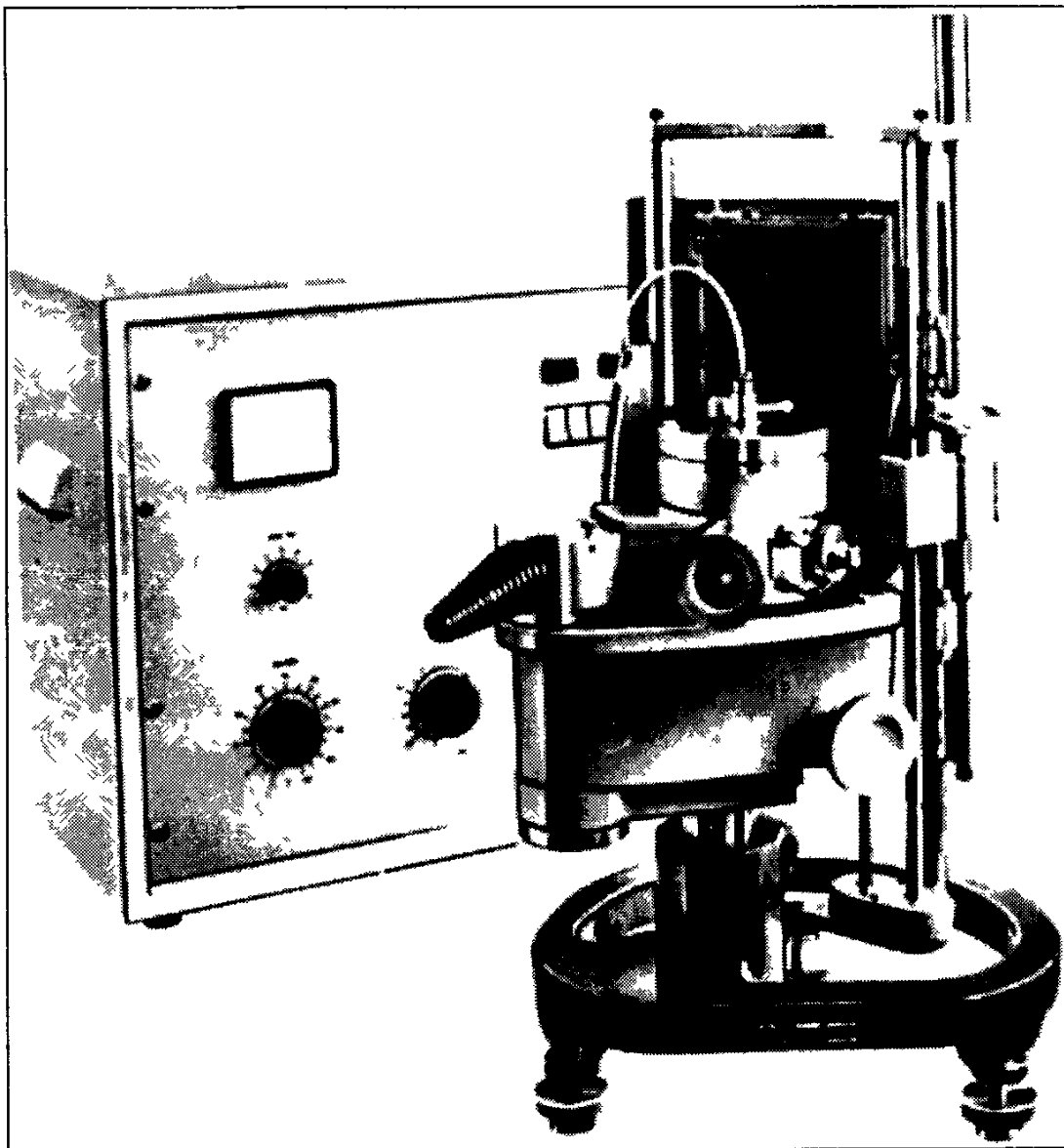
итоге расчет рентгенограммы основывается на пропорции

$$l - 4\theta$$

$$2\pi R - 360^\circ$$



Рис 2 10 Рентгенограммы, полученные в камере Гинье  
A – аммониевые квасцы  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ; B – квасцы + кварц C и D – кварц

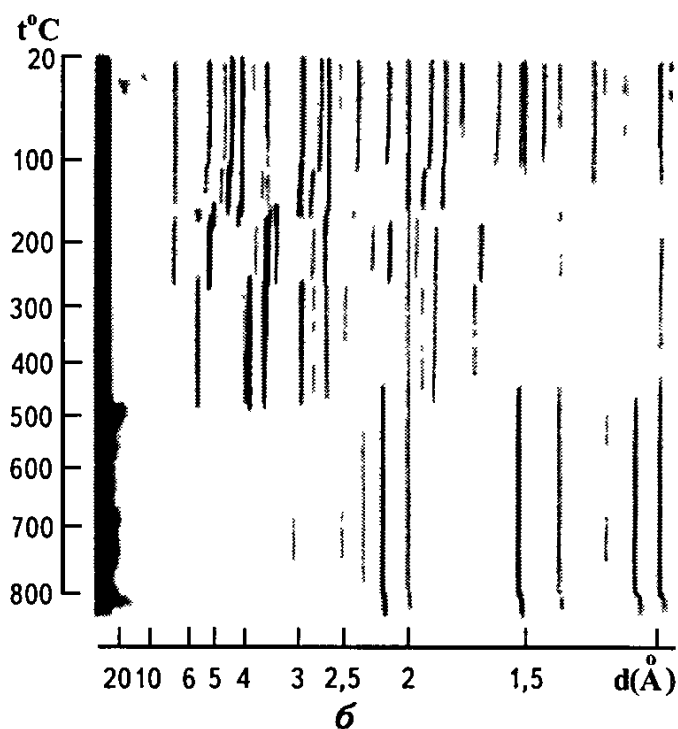


a

За счет самофокусировки дифрагированных лучей время экспозиции в камере Гинье с радиусом 57,3 мм одинаково с камерой РКД с радиусом 28,65 мм. Однако, если в камере РКД  $1^\circ$  угла  $\theta$  соответствовал 1 мм на пленке, то в камере Гинье  $1^\circ$  соответствует 4 мм, что значительно повышает точность расчета всей рентгенограммы. Кроме того, уменьшение фона, достигаемое не только за счет острой фокусировки сходящегося первичного пучка,

но и благодаря возможности съемки образцов в условиях вакуума, допускает регистрацию отражений, начиная с  $\theta = 1^\circ$  (в камере РКД начальный угол  $\sim 4^\circ$ ). Это особенно важно при съемке глинистых минералов, карбидов и некоторых других соединений, характеризующихся большими размерами элементарных ячеек. Следует отметить, что в камере Гинье можно одновременно снимать 3-4 образца, что также повышает ее эффективность. Вместе с тем наибольшая величина угла  $\theta$  не превышает  $45^\circ$ , что в некоторых случаях ограничивает возможности этой камеры при диагностике минералов.

Рассмотренная выше геометрия рентгеновской съемки используется также в камере Гинье – Ленне, предназначенной для получения рентгенограмм от образцов, подверженных воздействию высоких (до  $1200^\circ\text{C}$ ) или низких (до  $-180^\circ\text{C}$ ) температур (рис 2 11). Таким образом, получается информация о происходящих в веществе фазовых переходах. Чтобы избежать окисления образца на воздухе, съемка проводится в условиях вакуума. В процессе съемки кассета с пленкой плавно перемещается по вертикальным салазкам со скоростью 0,5-20 мм/ч, фиксируя при этом на рентгенограмме все происходящие в веществе структурные изменения (см рис 2 11,б)



**Рис 2 11 Камера Гинье – Ленне для съемки в широком интервале температур (а). Рентгенограмма перхлората магния  $\text{MgClO}_4$ , фиксирующая фазовые переходы при высоких температурах (б)**

### 2.1.3. Порошковые дифрактометры

Рассмотренные выше методы рентгеновской съемки характеризуются регистрацией дифрагированных рентгеновских лучей на фотопленке. В отличие от них, в приборах, первоначально получивших название рентгеновских спектрометров, но в августе 1952 г в соответствии с решением комиссии по оборудованию Международного союза кристаллографов переименованных в дифрактометры, дифрагированные лучи фиксируются счетчиками, с которыми связано электронно регистрирующее устройство. Внешний вид дифрактометра ДРОН УМ-1 представлен на рис 2 12. Соответствие дебаеграммы и дифрактограммы, полученных от одного порошкового образца, показано на рис 2 13.

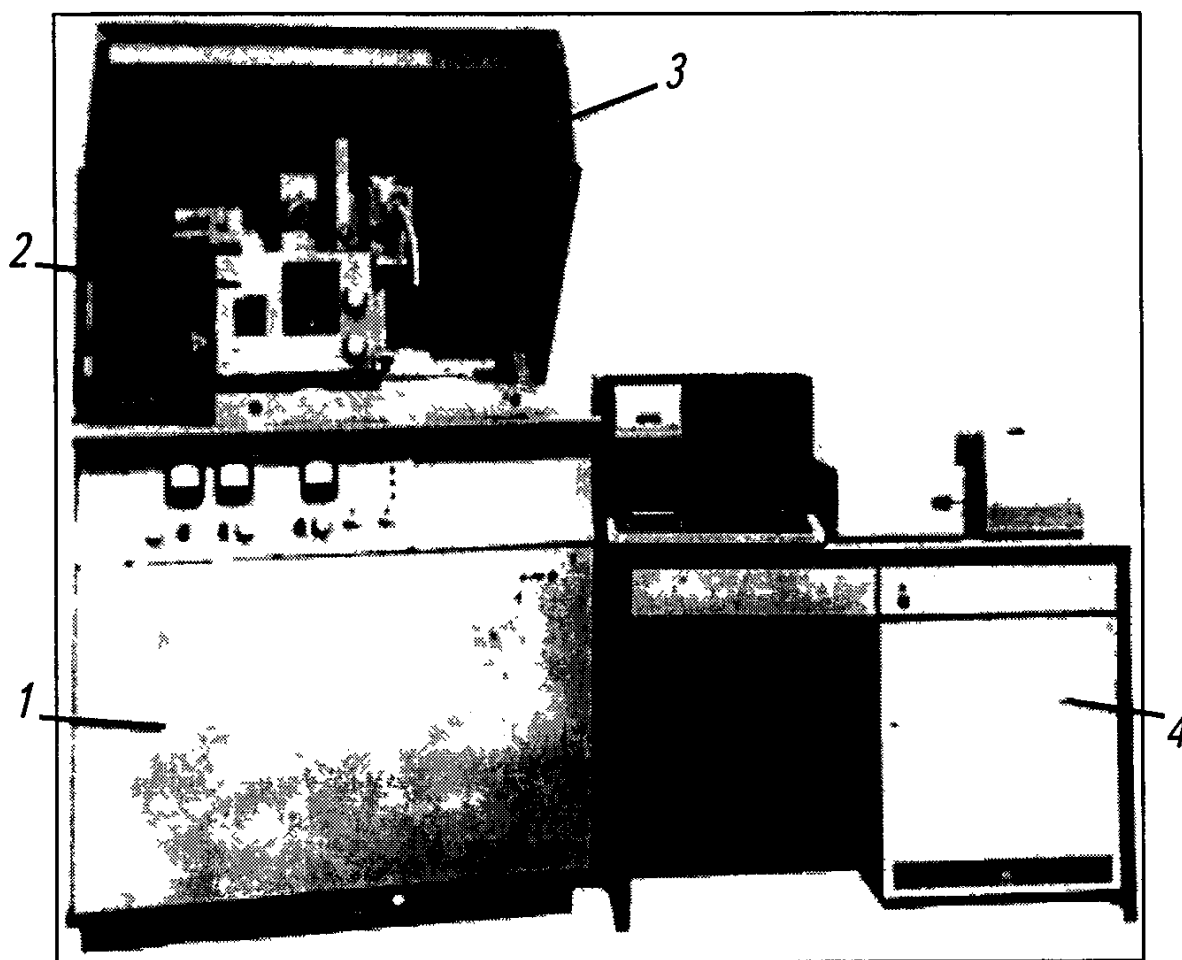


Рис 2 12 Основные комплектующие узлы порошкового дифрактометра

1 – генератор высокого напряжения, 2 – рентгеновский гониометр (гониостат), в котором устанавливается образец, 3 – защитный кожух, 4 – управляющая ЭВМ



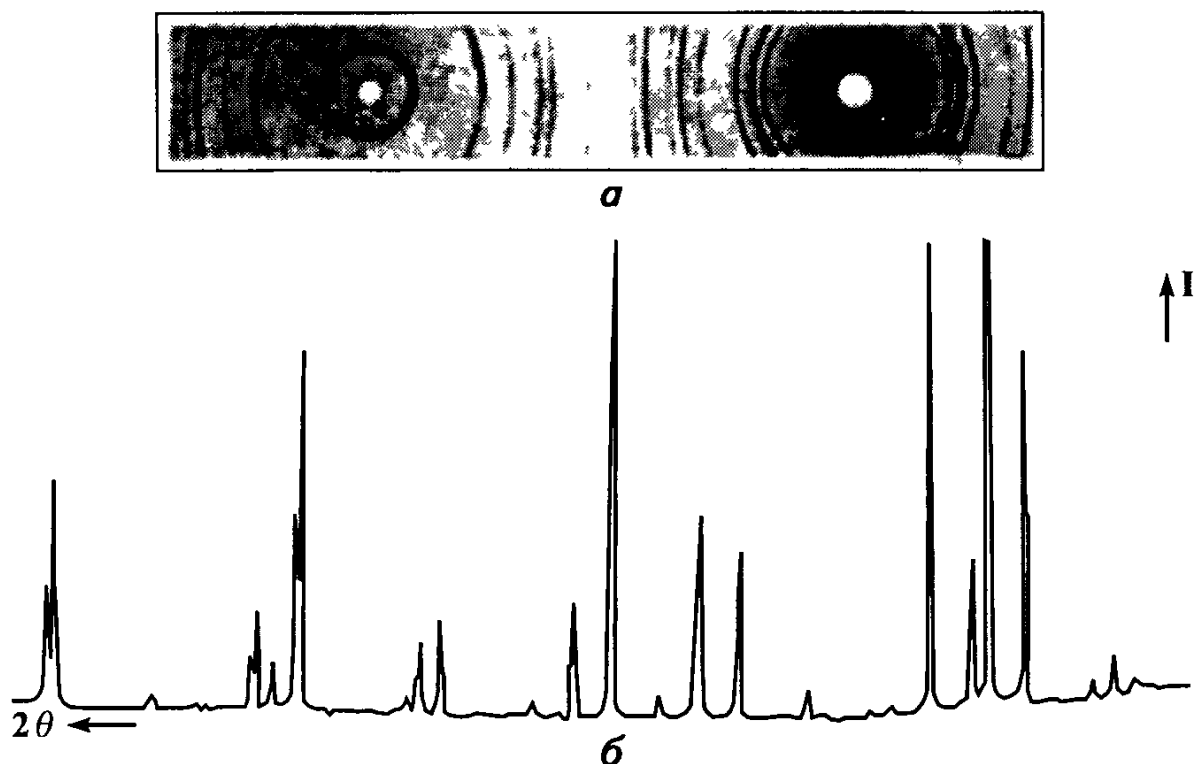


Рис 2 13 Дебаеграмма (а) и дифрактограмма (б)  
одного и того же образца

В основе работы дифрактометра лежит получение полной или частичной рентгенограммы путем сканирования образца по углу  $\theta$  между плоскостью образца и первичным пучком. При этом для регистрации интенсивности дифрагированного луча счетчик должен повернуться на угол  $2\theta$  по отношению к первичному пучку (рис 2 14). Стандартные современные дифрактометры позволяют получать порошковую рентгенограмму в интервале углов  $2\theta$  от  $6-8^\circ$  до  $140-160^\circ$  с минимальным шагом  $0,01-0,005^\circ$ . Задача расчета межплоскостных расстояний и оценки интенсивностей рефлексов, отраженных от определенных атомных плоскостей в кристалле, при съемке в дифрактометре решается сканированием дифрагированных лучей при изменении угла  $\theta$ . Однако при решении некоторых специальных задач рентгеновской съемки используется другой прием получения подобной информации. Дело в том, что для расчета межплоскостных расстояний на основе формулы Брэгга-Вульфа можно менять не угол  $\theta$ , а длину волны  $\lambda$ . В принципе это возможно, если поднять интенсивность сплошного (белого) спектра. Тогда, фиксируя рассеиваемые под одним и тем же углом  $\theta$  кванты с разной энергией, можно получить сведения о межплоскостных расстояниях  $d$ . Метод, в котором используется этот принцип, получил название *энергодисперсионный анализ*.

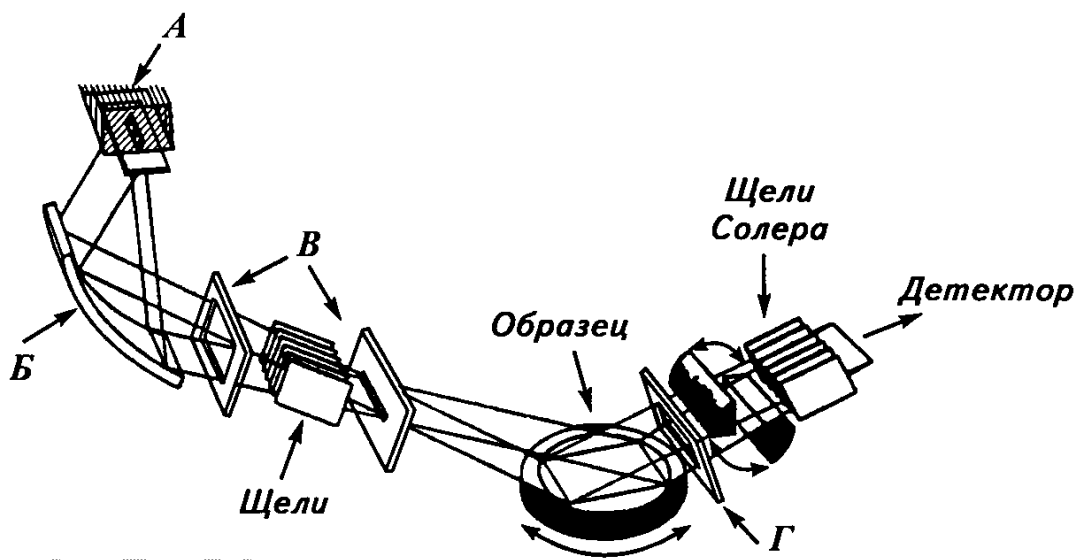


Рис 2 14 **Оптическая схема порошкового рентгеновского дифрактометра**

*A* – рентгеновская трубка, *Б* – монохроматор; *В* – ограничивающие щели, *Г* – приемная щель

**Приготовление образца для съемки в дифрактометре** Для рентгенографической съемки в дифрактометре обычно используют плоский препарат. Это порошок, нанесенный на поверхность специальной кюветы. Образец может представлять собой и срез массивного поликристаллического агрегата. Оптимальный размер частиц, как и в методе Дебая – Шеррера – Халла,  $\sim 0,001-0,0001$  мм. Нарушения плоской поверхности образца могут привести к расширению дифракционных пиков, их смещению и искажению интенсивностей.

Кювету (диаметр – 25 мм) вставляют во вращающуюся приставку. При вращении образца повышается воспроизводимость рентгенограммы вследствие того, что большее число систем атомных плоскостей оказывается в отражающем положении. Перед этим в круглую выемку кюветы равномерно наносят порошок исследуемого вещества (0,1 г) и прессуют его. Толщина препарата определяется светосилой прибора. При съемке неорганических кристаллов обычная толщина образца 0,2-0,4 мм. При такой толщине дифрагированные от подложки рефлексы не пробиваются через слой препарата.

За счет прессования в образце может возникнуть текстура, т.е. закономерная укладка одинаково ориентированных по плоскостям спайности или граням кристаллов. Она не является помехой для измерения положений дифракционных максимумов. Однако в случае кристаллов с весьма совершенной спайностью текстурирование может оказаться настолько сильным, что на рентгенограмме останутся

лишь рефлекссы, соответствующие плоскостям, параллельным спайности (так называемые базальные рефлекссы) Некоторое улучшение результатов съемки можно достичь при смешивании такой фазы с изотропным материалом (например, с MgO), который может играть роль внутреннего стандарта и одновременно ослабить эффект, связанный с образованием текстур

Отделение  $\beta$ -волн в порошковых дифрактометрах осуществляется как с помощью рентгеновских фильтров, так и с использованием монокроматоров Наряду с уже рассмотренными изогнутыми монокроматорами Иоганссона в ряде моделей используются плоские монокроматоры При монохроматизации рентгеновского луча по методу Брэгга – Брентано в качестве монокроматора используется плоская пластинка, поверхность которой параллельна плоскостям спайности Отраженный от атомных плоскостей монокроматора луч характеризуется высокой степенью монохроматичности, однако его интенсивность гораздо ниже по сравнению с первичным пучком Монокроматизация по методу Фанкухена позволяет сократить потери интенсивности попадающего на образец луча В этом случае монокроматор также имеет плоскую форму, однако его поверхность составляет угол  $\theta/2$  с плоскостями спайности (рис 2 15) Пусть на такую пластинку под углом  $\theta$  к плоскостям спайности направляется первичный пучок ( $S_0$ ), причем величина этого угла будет способствовать выполнению условия Брэгга – Вульфа  $2d \sin \theta = n\lambda$  для системы плоскостей, параллельных плоскости спайности, и для значения длины  $\alpha$ -волны Отраженный луч также будет составлять угол  $\theta$  с плоскостью спайности При этом если угол между первичным пучком и поверхностью монокроматора равен  $3\theta/2$ , то угол между отраженным лучом и этой же поверхностью равен лишь  $\theta/2$  Соответственно ширина отраженного монохроматического луча будет гораздо меньше, что снизит потери в интенсивности направляемого на образец пучка

#### Выбор режима съемки

Рассмотренная выше рентгенооптическая схема дифрактометра (см рис 2 14) содержит две системы щелей, одна из которых формирует пучок рентгеновских лучей, попадающих на образец, а другая коллимирует дифрагированные лучи, направляемые в счетчик

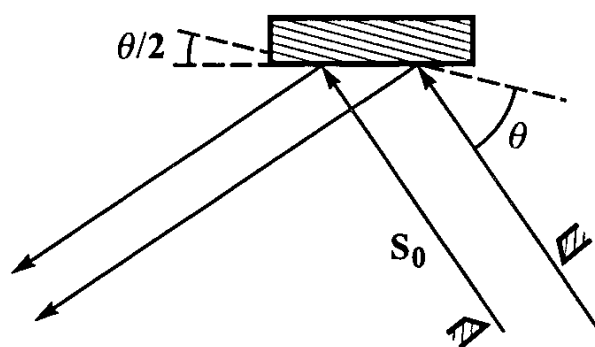


Рис 2 15 Отражение рентгеновского луча при использовании монокроматора Фанкухена

От правильного выбора щелей и связанного с ним режима съемки существенно зависит вид дифрактограммы разрешение пиков, высота максимумов, отношение интенсивностей пика и фона и т д

Вертикальная расходимость первичного пучка определяется высотой ограничивающей щели и расстоянием между пластинками в щели Соллера, которая также устанавливается перед образцом (см рис 2 14) Высота ограничивающей щели подбирается с таким расчетом, чтобы расходящийся пучок освещал всю поверхность кюветы с образцом При диаметре обычной кюветы 25 мм высоты ограничивающей и приемной щелей должны быть одинаковы – 8-10 мм В этом случае интенсивность дифрагированного луча по отношению к фону будет максимальна Большая высота ограничивающей щели увеличивает фон и тем самым как бы снижает интенсивность дифракционного максимума Кроме того, снижение вертикальной расходимости первичного пучка предполагает, что на плоском образце высвечивается меньшая область, которая будет лучше аппроксимироваться фокусирующей окружностью, что позволит добиться лучшей фокусировки всего аппарата

Ширину приемной щели целесообразно выбирать таким образом, чтобы она была примерно вдвое больше проекции фокуса рентгеновской трубки, т е той части анода, на которой тормозится основной поток электронов При этом узкий фокус, с которым связана малая расходимость выходящего из трубки рентгеновского луча, допускает использование более узких приемных щелей Применительно к отечественным трубкам ширина приемных щелей указана в табл 2 1

Таблица 2 1

**Характеристика рентгеновских трубок  
и оптимальная ширина приемной щели**

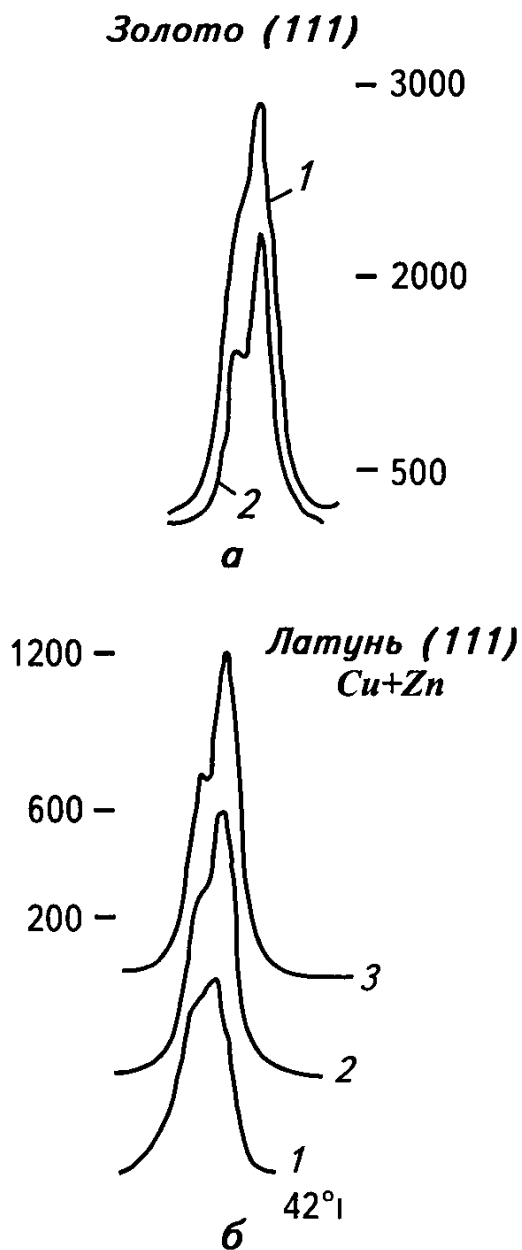
<b>Тип трубки</b>	<b>Мощность, кВт</b>	<b>Ширина проекции фокуса, мм</b>	<b>Ширина приемной щели, мм</b>	<b>Фокус</b>
БСВ 21	0,8	0 02	0,05	Острый
БСВ 22	1,2	0,04	0,10	Нормальный
БСВ 23	1,5	0,10	0,25	
БСВ 24	2,0	0,17	0,25	Широкий

Положение дифракционного пика связано со скоростью работы счетчика, а точнее, его фотоэлектронного умножителя, т.е. со временем зарядки и разрядки емкости интегрирующей цепи интенсиметра. Эта величина в дифрактометре задается так называемой *постоянной времени*, которая зависит от скорости сканирования образца и ширины приемной щели. Оценка оптимальной величины постоянной времени интенсиметра определяется по времени ( $W_t$ ) смещения установленной перед счетчиком приемной щели на ее ширину, которое прямо пропорционально угловой ширине (апертуре) щели  $\varphi^\circ$  и обратно пропорционально угловой скорости сканирования образца  $\omega$ , т.е.  $W_t = \varphi^\circ / \omega$  (°/мин), или, если  $W_t$  выразить в секундах,  $W_t = 60 \varphi^\circ / \omega$  (°/мин). Обычно ширина приемной щели измеряется в мм и ее расчет в градусах проводится по формуле

$$\varphi^\circ = (57,3 \cdot b_{сч} \text{ (мм)} / R \text{ (мм)}),$$

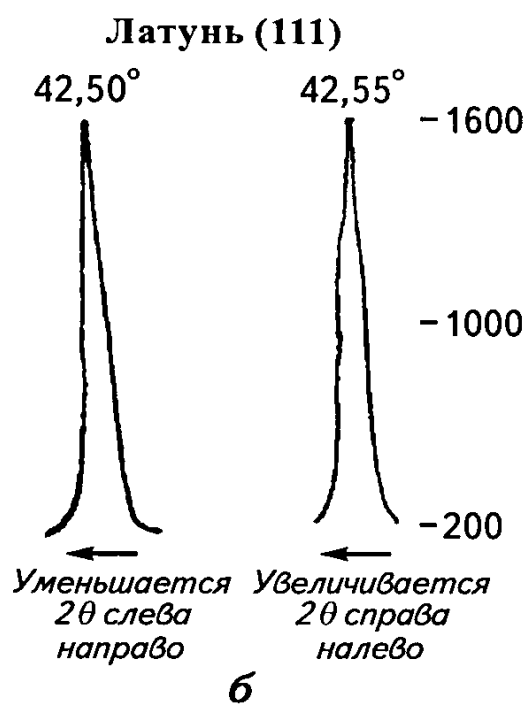
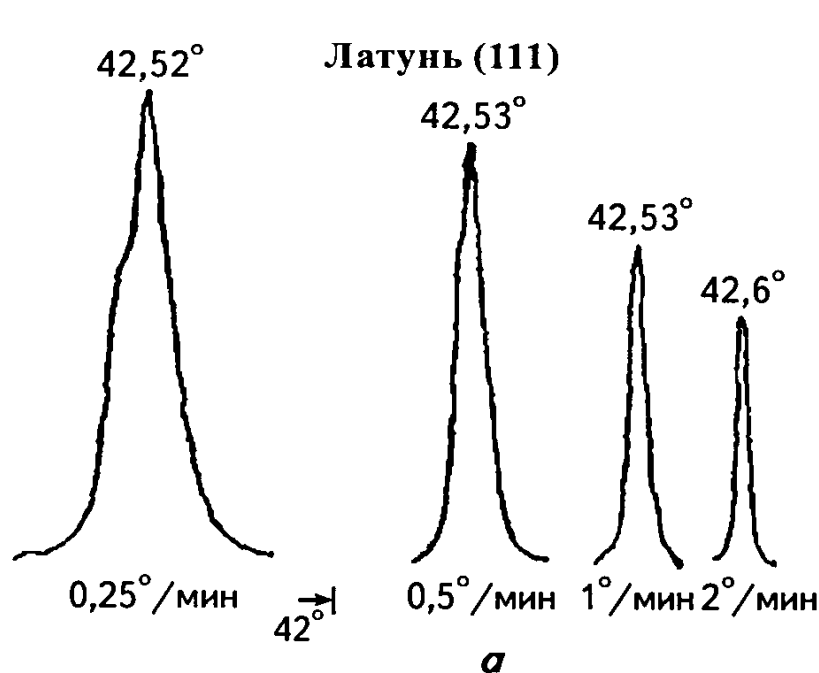
где  $b_{сч}$  – ширина приемной щели в мм, а  $R$  – радиус рентгеновского гониометра в мм

Для гониометра ГУР-8 в дифрактометре ДРОН-УМ 1 радиус гониометра  $R = 192$  мм. При  $\omega = 2^\circ/\text{мин}$  и  $b_{сч} = 0,25$  мм  $\varphi^\circ = 0,07^\circ$ , а  $W_t = 2,25$  сек. Постоянная времени интенсиметра должна быть в два раза меньше времени смещения приемной щели на ее ширину, и в данном случае она окажется равной  $\sim 1$  с.



**Рис 2.16 Отражение (111) золота (а): уменьшая ширину щелей и соответственно постоянную времени, можно улучшить разрешение пиков, однако при этом несколько уменьшатся их интенсивности**  
**Постоянная времени, с: 1 – 4, 2 – 2**  
**Отражение (111) латуни CuZn (б)**  
**Постоянная времени, с: 1 – 2,6, 2 – 2,2, 3 – 0,68**  
**Шкала интенсивности относится к пику 3.**

Серия рисунков 2 16-2 18 иллюстрирует зависимость интенсивности и разрешения пиков на дифрактограмме от режима съемки (ширины щелей и постоянной времени)



**Съемка дифрактограмм** Дифрактограмму записывают в широком интервале углов  $\theta$  (обычно от  $2-3^\circ$  до  $70-80^\circ$ ) Если съемку ведут с использованием диаграммной ленты, то сначала выводят счетчик на минимум фона при  $\theta = 45^\circ$  Затем, установив линию фона несколько выше нижнего края ленты, возвращают счетчик в исходное положение При этом самописец в процессе съемки не будет "сползать" за пределы диаграммной ленты Следует учесть, что на малых углах фон может быть большим, так как счетчик неизбежно фиксирует часть первичного пучка

Рис 2 17 Отражение (111) латуни (CuZn)

а – положение максимумов зависит от скорости сканирования; б – изменение положения максимума в зависимости от направления сканирования Этот эффект в современных дифрактометрах исключается благодаря использованию шагового сканирования, при котором счетчик, поворачиваясь на некоторый угол ( $\sim 0,05^\circ$ ) фиксируется в течение нескольких секунд, когда ведется счет дифрагированных квантов

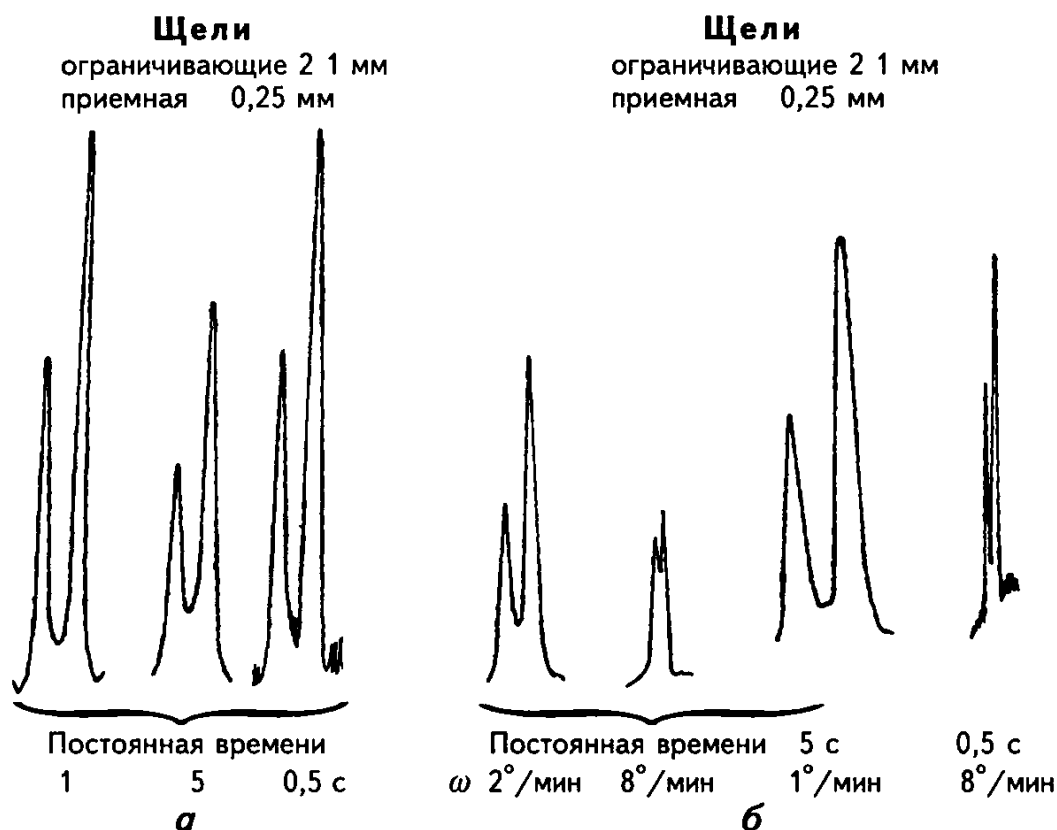


Рис 2 18 а – иллюстрация соотношения интенсивности пика и фона при разных величинах постоянной времени

Выделены рефлексы 102 (с большей интенсивностью) и 101 на рентгенограмме кварца лучшая рентгенограмма получена с постоянной времени 1 с, при  $W_t = 5$  с разрешение хуже, а при  $W_t = 0,5$  с усиливаются флуктуации фона;

**б – влияние скорости съемки на вид рентгенограммы.**

Выделены рефлексы 102 (с большей интенсивностью) и 101 на рентгенограмме кварца На малой скорости ( $1^\circ/\text{мин}$ ) заметна асимметрия максимума На большей скорости ( $8^\circ/\text{мин}$ ) при сохранении постоянной времени ухудшается разрешение рефлексов

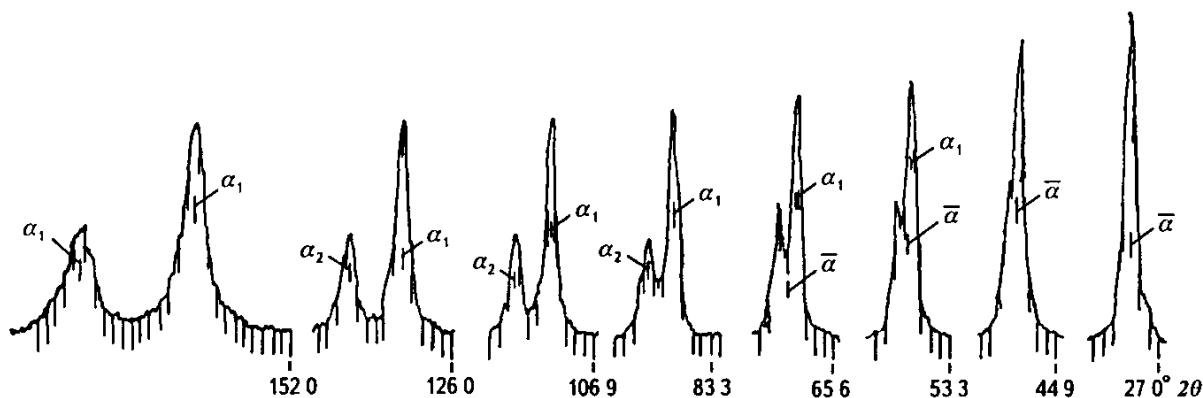


Рис 2 19 Увеличение разрешения рефлексов, связанных с  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ - волнами, при возрастании угла

Зашкаленные пики переснимают на большей скорости. На относительно больших углах  $\theta \sim 40^\circ$  проявляется разрешение дифракционных максимумов, образование которых связано с  $\alpha_1$ -и  $\alpha_2$ - волнами (рис 2.19)

Средняя чувствительность метода к содержанию фазы в образце составляет несколько процентов. Повысить чувствительность можно, убрав щели Соллера или  $\beta$ -фильтр. Тогда порог чувствительности можно довести до долей %. Важным условием съемки в дифрактометре является равенство расстояний фокус – образец – приемная щель. В этом случае на создание каждого максимума идет постоянная доля энергии первичного пучка независимо от угла отражения.

## **2.2. Индицирование рентгенограмм кристаллов кубической сингонии**

Один из наиболее важных этапов обработки дифракционных картин связан с нахождением символов атомных плоскостей, отражение от которых дифрагированного луча приводит к появлению рефлекса на рентгенограмме. В рентгенографии эта процедура получила название *индицирование*. Однако выявляемые таким образом *дифракционные индексы* несколько отличаются от обычных индексов атомных плоскостей, поскольку рентгеновская дифракционная картина содержит отражения разных порядков от одной и той же системы плоскостей. Например, дифракционный индекс 633 означает отражение 3-го порядка от плоскости (211). Таким образом, дифракционные индексы HKL связаны с индексами отражающей плоскости (hkl) соотношениями  $H = nh$ ,  $K = nk$ ,  $L = nl$ . При этом выявляется некоторая условность представления дифракции как отражения: отраженные лучи идут под разными углами к отражающей плоскости, несмотря на то, что первичный пучок направлен по отношению к ней под строго определенным углом. Мы же приписываем отражениям от одной системы плоскостей разные индексы, как если бы в отражении участвовали разные системы плоскостей с разными межплоскостными расстояниями. Следует обратить внимание и на то, что в рентгеновской кристаллографии принято обозначать индексами в круглых скобках кристаллографические плоскости, а соответствующие им отражения обозначаются индексами без скобок.

Индицирование необходимо для определения параметров элементарных ячеек, их типа, пространственной группы и многих других характеристик кристалла. Приступая к индицированию, желательно



иметь некоторое обоснование возможной сингонии кристалла на основе данных о его физических свойствах, морфологии и т.д. Нередко уже сам вид рентгенограммы упрощает эту задачу. Рентгенограмма кубического кристалла содержит относительно мало рефлексов, тогда как с понижением симметрии их количество растёт. Связано это с тем, что при съёмке кубического кристалла отражения от плоскостей, например, 100, 010 и 001 пойдут под одними углами ( $d_{100} = d_{010} = d_{001}$ ), и их положения на рентгенограмме совпадут. На рентгенограммах кристаллов низких сингоний эти отражения окажутся в разных местах.

В основе индирования лежит связь между величинами межплоскостных расстояний, индексами рефлексов и параметрами элементарных ячеек. Эта связь передается так называемыми квадратичными формами, которые различны для каждой сингонии. Рассмотрим вывод квадратичной формы для кристаллов кубической сингонии, который осуществляется на основе модели дифракции, предложенной М. Лауэ. Пусть направление первичного пучка  $S_0$  совпадает с одним из ребер элементарной ячейки (например, с ребром  $c$  на рис. 2.20), а дифрагированный луч составляет углы  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  с осевыми направлениями элементарной ячейки. Тогда уравнения Лауэ для всех трех осевых направлений элементарных ячеек примут вид  $a(\cos 90^\circ - \cos \alpha_1) = H\lambda$ ,  $a(\cos 90^\circ - \cos \alpha_2) = K\lambda$  и  $a(\cos 0^\circ - \cos \alpha_3) = L\lambda$ . Целые числа  $HKL$ , представляющие собой дифракционные индексы, задают отклонение дифрагированного луча от первичного, которое, в свою очередь, зависит от межплоскостных расстояний участвующих в отражении плоскостей  $hkl$  и порядка отражения  $n$ . Преобразуя приведенные выше соотношения Лауэ, получим  $|a(\cos \alpha_1)| = H\lambda$ ,  $|a(\cos \alpha_2)| = K\lambda$  и  $|a(1 - \cos \alpha_3)| = L\lambda$ . Теперь возведем правые и левые части этих уравнений в квадрат и отдельно сложим

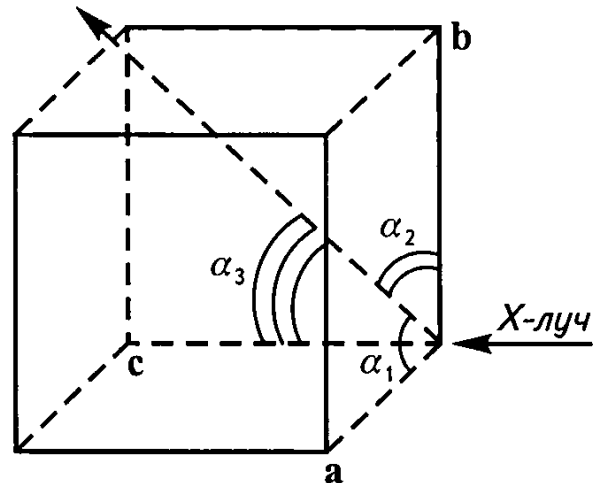


Рис. 2.20 Отклонение первичного луча в кубическом кристалле (к выводу квадратичной формулы)

$$a^2(\cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_3) + a^2(1 - 2\cos \alpha_3) = \lambda^2(H^2 + K^2 + L^2)$$

Для ортогональной системы координат справедливо равенство

$$\cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_3 = 1$$

Кроме того, угол  $\alpha_3$  – это по сути дела угол между первичным и дифрагированным лучами, который привычно называть углом  $2\theta$ , если  $\theta$  – угол между первичным пучком и отражающей плоскостью. Тогда

$$a^2(2 - 2 \cos 2\theta) = \lambda^2(H^2 + K^2 + L^2),$$

или

$$4a^2 \sin^2 \theta = \lambda^2(H^2 + K^2 + L^2) \rightarrow \sin^2 \theta = \lambda^2(H^2 + K^2 + L^2) / 4a^2$$

Вспомнив, что  $\sin \theta = \lambda / 2d$ , получаем несколько иной вид квадратичной формы  $1/d^2 = (H^2 + K^2 + L^2) / a^2$ . Полученные выражения – ключ к расчету параметров элементарной ячейки. Прежде чем привести такой расчет, отметим два важных момента: 1) межплоскостные расстояния, определяющие в соответствии с формулой Брэгга – Вульфа положение рефлекса на рентгенограмме, зависят лишь от параметров элементарной ячейки; 2) отношения  $\sin^2 \theta_1, \sin^2 \theta_2, \dots, \sin^2 \theta_n$ , равные отношениям сумм квадратов дифракционных индексов, должны представлять собой отношения целых чисел  $N_1, N_2, \dots, N_n$ , где  $N = H^2 + K^2 + L^2$ . Если же эти отношения будут получаться дробными, например, 1,5, 2, 2,5, то все числа этого отношения надо умножить на общий множитель (в данном случае на 2), чтобы они стали целыми: 3, 4, 5.

Приведенные выше формулы характеризуют связь между параметрами элементарной ячейки, межплоскостными расстояниями и индексами плоскостей, участвующих в отражении рентгеновского луча, для кристаллов кубической сингонии. Путь к выводу подобных соотношений для кристаллов других сингоний лежит через представления об *обратной решетке*.

### 2.3. Обратная решетка

Начиная соответствующий раздел в своей книге “Кристаллы и X лучи”, Г Липсон, один из сотрудников У Л Брэгга в знаменитой Манчестерской лаборатории, приводит интересное сравнение. Если Вас спросят о каком-либо человеке, пишет Г Липсон, то Ваш ответ будет зависеть от того, с какой целью был задан этот вопрос. Например, в анкете для получения заграничного паспорта следует указать рост, цвет волос, цвет глаз и некоторые особые приметы заявителя.

Страховая контора обычно интересуется выпиской из истории болезни, состоянием сердца, частотой пульса и т. д. При приеме на работу для работодателя большее значение имеют черты характера и манера поведения кандидата: является ли он скромным, энергичным, пунктуальным, серьезным и т. д.

Подобная разноплановая характеристика используется и по отношению к кристаллам. Чисто кристаллографическое описание включает сведения о симметрии, размере и форме элементарной ячейки, а также о пространственной группе. Для решения задач кристаллофизики и кристаллохимии важно иметь информацию о типе упаковки атомов и ионов, характере межатомных взаимодействий и т. п. Особенности дифракции в кристаллах легче выявляются на основе представлений об обратной решетке, принцип построения которой связан с формулой  $2d \sin \theta = n\lambda$ . При постоянной длине характеристической волны ( $K\alpha$ ) синус угла дифракции обратно пропорционален межплоскостному расстоянию. Таким образом, если от начала координат отложить векторы, направления которых совпадут с нормальными к системам атомных плоскостей, а их величины будут равны  $1/d, 2/d, \dots, n/d$ , то они окажутся пропорциональны  $\sin \theta / \lambda$ , то концы этих векторов создадут так называемую *обратную решетку*. Соотношение между реперными векторами прямой и обратной решеток иллюстрирует рис. 2.21. Соответственно системы плоскостей, присутствующие в прямой решетке, в обратной решетке будут передаваться набором точек, расположенных вдоль нормалей к этим плоскостям. При этом индексы узлов обратной решетки  $HKL$  соответствуют дифракционным индексам  $hkl$ , как уже отмечалось, связаны с индексами плоскостей прямой решетки  $H = nh, K = nk, L = nl$ .

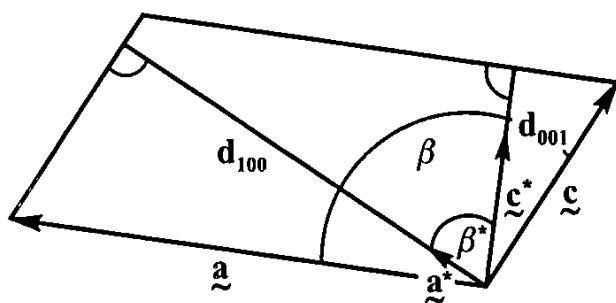


Рис. 2.21 Принцип построения обратной решетки

Вдоль нормалей к плоскостям откладываются векторы, обратно пропорциональные межплоскостным расстояниям

Все сказанное позволяет рассматривать обратную решетку как геометрический образ, дающий представление об ориентации отражающих X-луча атомных плоскостей (через их нормали), о межплоскостных расстояниях и об индексах возможных рефлексов.

Н. В. Белов подчеркивал, что «представления об обратном пространстве многим кажутся полумистическими».

Большинство из тех, кто расшифровывает структуры с числом независимых параметров более 200 и, следовательно, имеет высокую квалификацию, практически не вспоминает об этой категории. Однако, как будет показано ниже, это понятие значительно упрощает интерпретацию дифракционных эффектов

## 2.4. Модель дифракции через представления о сфере Эвальда

На рис 2 22 изображена двумерная обратная решетка. Выберем в одном из ее узлов (т  $O$ ) начало координат. Проведем окружность с радиусом  $1/\lambda$  так, чтобы она прошла через точку  $O$ . И окружность, и обратная решетка имеют сходный масштаб, так как величины  $1/d$  и  $1/\lambda$  вполне соизмеримы. Сориентируем рисунок так, чтобы направление первичного пучка ( $MM'$ ) совпадало с центром окружности и началом координат в т  $O$ . Пусть один из узлов обратной решетки (т  $D$ ) попал на окружность радиусом  $1/\lambda$ . Докажем, что угол  $OCD = 2\theta$ , где  $\theta$  – угол дифракции. По определению обратной решетки отрезок  $OD = H = n/d$ . Тогда в треугольнике  $OCK$   $\sin \theta = (n / 2d) 1 / \lambda$ , откуда  $2d \sin \theta = n\lambda$ . Мы получили уравнение Брэгга-Вульфа, выполнение которого для рассмотренного построения означает, что если узел обратной решетки попал на окружность радиусом  $1/\lambda$ , то из центра окружности в направлении этого узла пойдет дифрагированный луч ( $CN$ )

Мы рассмотрели двумерную модель дифракции, но принцип распространяется и на трехмерную модель. В этом случае объемная обратная решетка должна пересекаться уже не с окружностью, а со сферой радиусом  $1/\lambda$ , получившей название сферы Эвальда. Для узлов, попавших на поверхность такой сферы, будет справедливо уравнение дифракции  $2d \sin \theta = n\lambda$

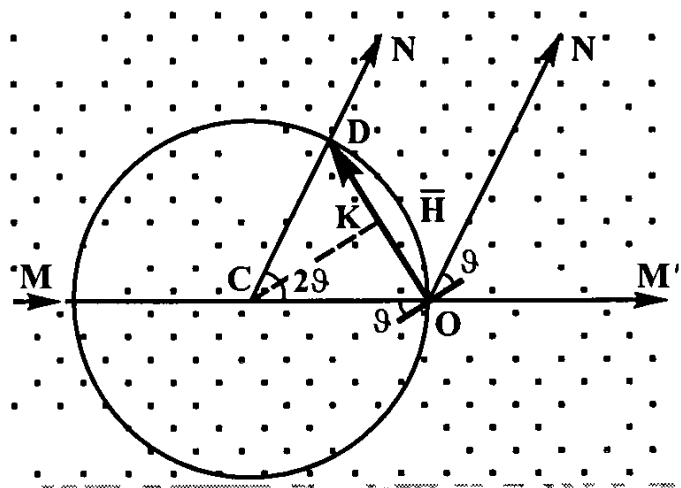


Рис 2 22 Обратная решетка и направление дифрагированного луча, составляющее угол  $2\theta$  с первичным пучком

Их число можно увеличить, если обратную решетку начать поворачивать относительно сферы Эвальда. Так как в известном смысле обратная решетка – аналог совокупности элементарных ячеек в прямой решетке, то для получения более богатой дифракционной картины необходим поворот самого кристалла. Этот прием используется в методах качания, вращения Вейсенберга, Де Йонга-Боэна и др.

## 2.5. Индексирование рентгенограмм кристаллов моноклинной сингонии

Нам пришлось сделать довольно большое отступление, чтобы ввести понятие об обратной решетке, которое необходимо для вывода квадратичных форм кристаллов с низкой симметрией.

Прежде всего отметим, что единичные векторы обратной решетки задаются следующими соотношениями  $a^* = 1/d_{100}$ ,  $b^* = 1/d_{010}$ ,  $c^* = 1/d_{001}$ , т. е. по определению они перпендикулярны системам плоскостей 100, 010 и 001, а их величина обратно пропорциональна соответствующим межатомным расстояниям. Векторы обратной решетки принято обозначать буквенным символом  $H_{hkl}$ . Любой такой вектор можно выразить через единичные векторы обратной решетки и их компоненты вдоль координатных осей  $H_{hkl} = 1/d_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^* = h(1/d_{100}) + k(1/d_{010}) + l(1/d_{001})$ . Приведенное соотношение и вариант его преобразования Н. В. Белов назвал одной из основных теорем решетчатой кристаллографии. Очевидно, что скалярное произведение  $H_{hkl}H_{hkl} = 1/d_{hkl}^2$ , так как эти векторы обратной решетки совпадают по направлению и косинус угла между ними равен 1. Теперь на этой основе выведем квадратичную форму для кристалла моноклинной сингонии. В этом случае  $(H_{hkl}H_{hkl}) = 1/d_{hkl}^2 = (ha^* + kb^* + lc^*)(ha^* + kb^* + lc^*) = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hla^*c^*\cos\beta^*$ . Покажем, почему остальные слагаемые при перемножении этих векторов равны 0. Для этого вначале найдем связь между углами прямой и обратной решеток, которую иллюстрирует рис. 2.21. Из этого рисунка легко выводится соотношение между ними  $\beta^* = 180^\circ - \beta$ . Одно из слагаемых приведенного выше скалярного произведения  $(H_{hkl}H_{hkl})$  равно  $a^*b^*\cos\gamma^*$ . Очевидно, что  $\gamma^* = 180^\circ - \gamma = 180^\circ - 90^\circ = 90^\circ$ . Отсюда следует, что  $a^*b^*\cos\gamma^*$ , как и  $c^*b^*\cos\alpha^*$ , будет равно 0. Теперь найдем связь между другими параметрами прямой и обратной решеток. Для этого нужно вспомнить, что объем параллелепипеда ( $V$ ) равен произведению площади основания на высоту

Рис 2 23 Моноклинная ячейка (ось моноклинности  $b$ )

Если в основании параллелепипеда (элементарной ячейки) лежат оси  $b$  и  $c$  (рис 2 23), то площадь основания равна векторному произведению  $[bc]$ , а его высота —  $d_{100}$  (межплоскостное расстояние измеряется по нормали к соответствующим плоскостям) Тогда

$$V = d_{100}[bc],$$

откуда

$$1 / d_{100} = a^* = [bc] / V = bc \sin \alpha / abc \sin \beta = 1 / a \sin \beta,$$

так как в моноклинном кристалле  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  Аналогично получаем соотношения для  $b^*$  и  $c^*$   $b^* = [ac] / V = ac \sin \beta / abc \sin \beta = 1/b$ ,  $c^* = [ab] / V = ab \sin \gamma / abc \sin \beta = 1 / c \sin \beta$

Теперь подставляем полученные соотношения в формулу  $1 / d_{hkl}^2$

$$1 / d_{hkl}^2 = h^2 / a^2 \sin^2 \beta + k^2 / b^2 + l^2 / c^2 \sin^2 \beta - 2hl \cos \beta / ac \sin^2 \beta = (1/\sin^2 \beta) (h^2 / a^2 + l^2 / c^2 - 2hl \cos \beta / ac) + k^2 / b^2$$

На этой основе можно получить квадратичные формы представления  $d$  и для других более высоких сингоний Например, для ромбической сингонии, подставив  $\beta = 90^\circ$ , получим  $1 / d_{hkl}^2 = h^2 / a^2 + k^2 / b^2 + l^2 / c^2$ , для тетрагональной —  $1 / d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2) / a^2 + l^2 / c^2$ , а для гексагональной —  $1 / d_{hkl}^2 = 4(h^2 + hk + k^2) / 3a^2 + l^2 / c^2$

Рассмотренный выше метод можно использовать и для вывода квадратичных форм кристаллов триклинной сингонии

$$\begin{aligned} 1 / d_{hkl}^2 &= (ha^* + kb^* + lc^*)^2 = (h[bc] / V + k[ac] / V + l[ab] / V)^2 = \\ &= 1 / V^2 \{ h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + \\ &+ 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlc^2 ab (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \\ &+ 2hkc^2 ab (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \} \end{aligned}$$

Выражение для  $V^2$  получается на основе следующих выкладок

$$V = (a[bc]) = \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix},$$

где  $a_x, a_y, a_z$  — проекции вектора  $a$  на три произвольные взаимно перпендикулярные направления,  $b_x, b_y, b_z$  и  $c_x, c_y, c_z$  — то же по отношению к векторам  $b$  и  $c$  соответственно

Умножая эту матрицу скалярно саму на себя, т е по правилу “строка на строку”, получаем новую матрицу

$$V^2 = \begin{vmatrix} a_x^2 + a_y^2 + a_z^2 & a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z & a_x c_x + a_y c_y + a_z c_z \\ b_x a_x + b_y a_y + b_z a_z & b_x^2 + b_y^2 + b_z^2 & b_x c_x + b_y c_y + b_z c_z \\ c_x a_x + c_y a_y + c_z a_z & c_x b_x + c_y b_y + c_z b_z & c_x^2 + c_y^2 + c_z^2 \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} a^2 & (ab) & (ac) \\ (ba) & b^2 & (bc) \\ (ca) & (cb) & c^2 \end{vmatrix} = a^2 b^2 c^2 \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} =$$

$$a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$$

Для оценки надежности индирования служит критерий де Вольфа  $M_{20} = Q_{20} / 2|\Delta Q|n_{20}$ , где  $Q_{20} = 1/d^2$  для 20-го рефлекса, присутствующего на экспериментальной рентгенограмме,  $\Delta Q = (\sum|Q_i - Q_r|) / n$  – величина, характеризующая среднее отклонение в значениях экспериментальных и вычисленных  $1/d^2$  для  $n$  рефлексов,  $n_{20}$  – число теоретически возможных независимых отражений вплоть до наблюдаемого 20-го. Понятно, что величина  $M_{20}$  будет больше и соответственно индирование – надежнее, если  $\Delta Q$  будет малым, а  $n_{20}$  окажется близким к 20. Отмечается, что при  $M_{20} < 10$  результаты индирования следует рассматривать как сомнительные

## 2.6. Пример расчета дебаеграммы

В камере Дебая-Шеррера (радиус 28,65 мм) при съемке с использованием рентгеновской трубки с медным анодом ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) получена рентгенограмма кубических кристаллов AgI. Расстояния между симметричными линиями рентгенограммы ( $2l$ ) равны, мм 23,72, 27,52, 39,34, 46,16, 56,74, 62,36, 71,14. Определить параметр элементарной ячейки AgI

### Решение

Находим углы  $\theta$  для каждого рефлекса, принимая во внимание, что для камеры с радиусом 28,65 мм численно  $\theta = l$

По таблицам межплоскостных расстояний находим величины  $d$  для каждого рефлекса

Находим величины  $\sin \theta$ , а затем  $\sin^2 \theta$  для каждого рефлекса. Обычно по этим величинам трудно уловить их связь с отношениями целых чисел

Расчет соответствующих им отношений целых чисел достигается в два этапа. На первом этапе делим полученные значения  $\sin^2\theta$  на величину  $\sin^2\theta$  первого рефлекса. В соответствии с квадратичной формой представления  $d$  полученные отношения ( $n$ ) должны быть целыми, поскольку они соответствуют отношениям сумм целых чисел  $H^2 + K^2 + L^2$ . Как видно из таблицы, в данном случае это – не так. Поэтому на втором этапе подбираем общий множитель ( $N = n \cdot 3$ ), умножение на который сделает полученные значения целыми, не изменив их отношений.

Теперь находим дифракционные индексы каждого рефлекса ( $N = H^2 + K^2 + L^2$ ). После этого по квадратичным формам определяем значения параметра элементарной ячейки, находим его среднее значение и ошибку в его определении.

Таблица

$\theta$	$d$	$\sin^2 \theta$	$n$	$N = n \cdot 3$	$HKL$	$a, \text{Å}$
11,86	3,75	0,0422	1,03	3	111	6,50
13,76	3,24	0,0566	1,34	4	200	6,48
19,67	2,290	0,1133	2,69	8	220	6,48
23,08	1,966	0,1537	3,64	11	311	6,52
28,37	1,622	0,2258	5,34	16	400	6,49
31,18	1,489	0,2680	6,35	19	331	6,49
35,57	1,325	0,3384	8,01	24	422	6,49

Ответ  $a = 6,49 + 0,01 \text{ Å}$

## 2.7. Точность расчета рентгенограмм

Решение многих минералогических задач основано на точных измерениях параметров элементарных ячеек. К такого рода задачам относятся определения состава фаз, образующихся в твердых растворах, изучение изоморфных соотношений между отдельными атомами в кристаллических структурах, оценка дефектности кристаллов и т.д. Нередко два соединения образуют непрерывную смесь с гомогенной структурой. В этой структуре атомы обоих компонент распределены статистически, и тогда про такие соединения говорят, что они образуют твердый раствор. Примерами подобных природных серий являются форстерит – фаялит, альбит – анортит, альбит – микроклин, медь – золото и др.



Параметры элементарных ячеек в таких сериях закономерно изменяются по мере изменения их состава (правило Вегарда) (рис 2 24), и таким образом можно оценить соотношение элементов в твердом растворе. Например, параметры кубических кристаллов, состав которых соответствует твердому раствору Cu-Au, меняются от 3,608 Å у чистой меди до 4,070 Å у чистого золота. В качестве другого примера линейных корреляций такого рода рассмотрим параметры решетки мартенсита в зависимости от содержания в нем углерода  $a = a_0 - 0,015p$ ,  $c = a_0 + 0,118p$ , где  $a_0$  — период кубической ячейки  $\alpha$ -Fe (2,86 Å),  $p$  — значение % мас углерода в мартенсите (достигает 1,5% мас). Мартенсит — пересыщенный твердый раствор углерода, внедряющегося в тетрагонально искаженную структуру  $\alpha$ -Fe. Эта фаза — основной компонент закаленной стали. Отношение  $c/a$  в ячейке мартенсита колеблется в зависимости от содержания углерода от 1 в кубической фазе до 1,08 в тетрагональной. Правило Вегарда приближенное, и при точных измерениях параметров обнаруживаются отклонения от линейности.

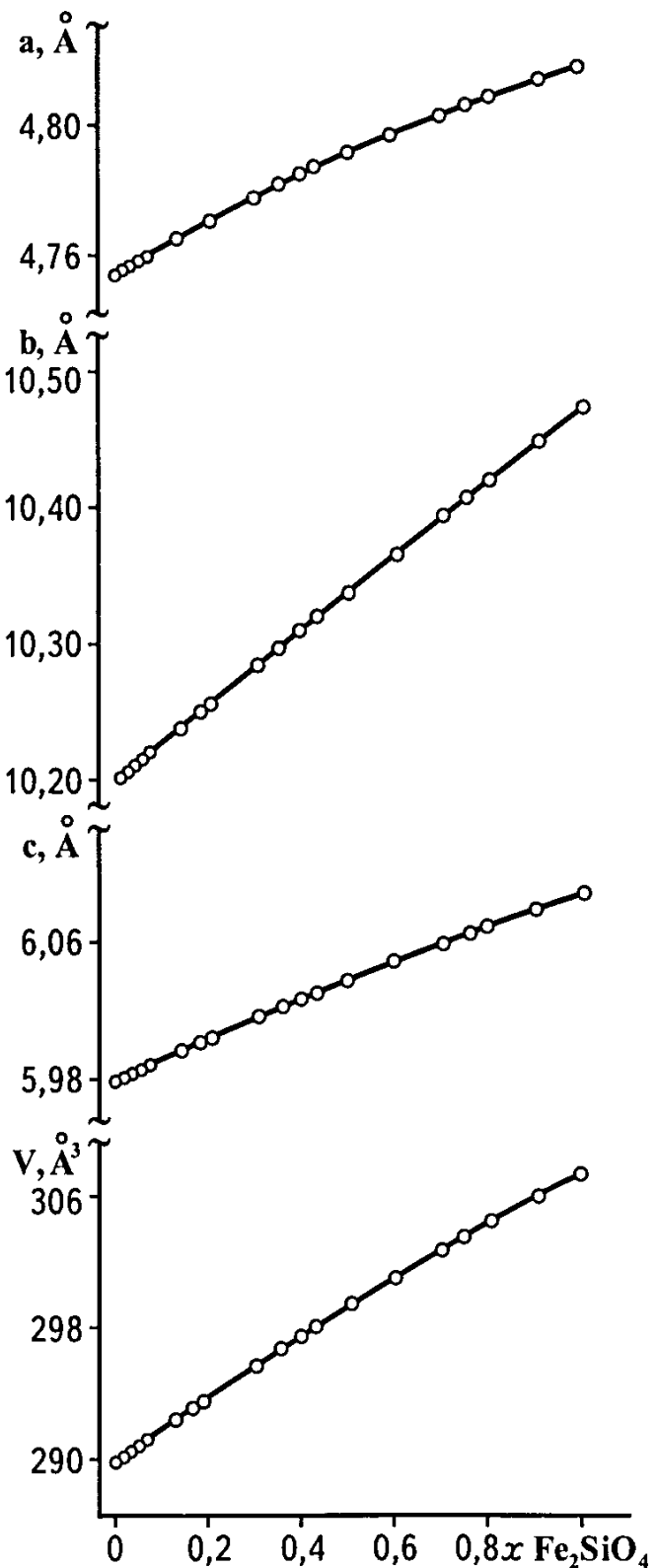


Рис 2 24 Зависимость параметров элементарной ячейки оливинов от их составов (по Доливо-Добровольскому)

Эти отклонения в линейной зависимости изменения параметров от состава могут быть обусловлены рядом причин и, в частности, упорядоченным распределением отдельных замещающих друг друга атомов. В этих случаях в уравнения зависимости параметров ячейки вводятся дополнительные поправочные члены. Например, в элементарной ячейке оливинов  $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$  лишь параметр  $b$  линейно зависит от состава, а оценка содержания фаялитовой компоненты на основе других параметров  $a$  и  $c$  проводится по квадратным уравнениям

$$a = 4,7543 + 0,0835x - 0,0164x^2, \quad b = 10,1975 + 0,20809x,$$

$$c = 5,9809 + 0,1191x - 0,0119x^2,$$

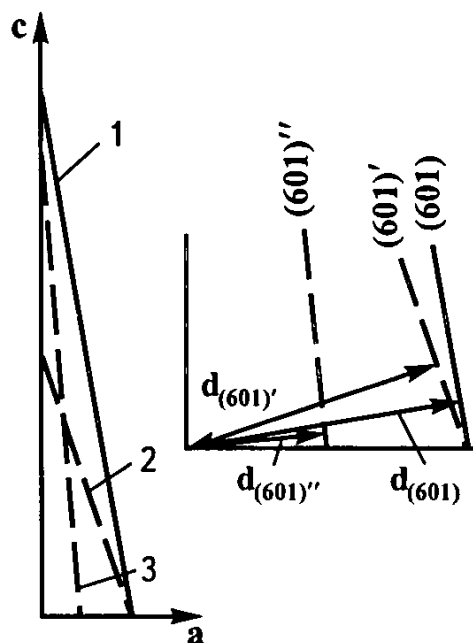
где  $x$  – мольная доля фаялитовой компоненты  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$

Тактика такого рода исследований предполагает съемку на излучении, при котором фиксируются отражения на больших углах, так как при увеличении углов  $\theta$  уменьшается ошибка в определении параметров элементарной ячейки. Докажем это следующим образом. В левой части уравнения Брэгга-Вульфа  $2d \sin \theta = n\lambda$  сосредоточены две переменные  $d$  и  $\theta$ . Продифференцируем это уравнение, вспомнив, что ошибка функции двух переменных равна сумме частной производной этой функции по первой переменной, умноженной на ее приращение, и частной производной этой функции по второй переменной, также умноженной на ее приращение. Таким образом,  $2 \sin \theta \Delta d + 2d \cos \theta \Delta \theta = 0$ , откуда  $-\text{ctg} \theta \Delta \theta = \Delta d / d$ . Следовательно, при  $\theta \rightarrow 90^\circ$  отношение  $\Delta d / d$  будет минимальным. Практически при величинах  $d = 5 - 2 \text{ \AA}$ , полученных с использованием камеры Дебая-Шеррера с радиусом 28,65 мм, ошибка в их определении составляет 0,04 – 0,01  $\text{ \AA}$ , а при  $d = 2 - 1,5 \text{ \AA}$   $\Delta d = 0,006 - 0,003 \text{ \AA}$ . При использовании внутреннего стандарта точность оценки межплоскостных расстояний повышается ~ на 25% и примерно в 2 раза превосходит точность расчета рентгенограмм, полученных в камере РКУ-114. В целом наиболее благоприятным для измерения параметров элементарной ячейки считается интервал углов  $\theta$  равный 60-80°.

Кроме относительно больших углов отражения, сокращающих ошибки в определении  $\Delta d$ , при уточнении параметров важная роль принадлежит удачному сочетанию индексов рефлексов, используемых для их расчета. Влияние индексов отражений на точность определения параметров ортогональной ячейки иллюстрирует рис. 2.25, где цифрой 1 отмечен след плоскости 601, цифрой 2 – след плоскости (601)' с параметром  $c$ , уменьшенным вдвое, а цифрой 3 – след плоскости (601)'' с параметром  $a$ , уменьшенным вдвое.

Рис 2 25 Схема, иллюстрирующая влияние параметров  $a$  и  $c$  ортогонального кристалла на межплоскостное расстояние  $d_{601}$   
**Межплоскостные расстояния указаны на увеличенном рисунке справа (по С.К.Филатову)**

Схема реперных векторов, приведенная справа, позволяет заключить, что уменьшение параметра  $a$  наиболее существенно скажется на размере  $d_{601}$ , т.е.  $d_{601}$  более чувствительно к изменению параметра  $a$ , чем  $c$ . Это означает, что в данном случае наименьшая погрешность в оценке параметра  $a$  будет достигнута с использованием рефлексов с большими индексами  $h$ , тогда как для уточнения параметра  $c$  лучше использовать рефлексы с большими индексами  $l$ . В случае низкосимметричных кристаллов количество независимых параметров ячейки возрастает.



Для их определения выбирают как минимум 6 рефлексов (триклинная ячейка), из которых каждый должен быть чувствителен к одному параметру. С.К.Филатов показал, что независимо от сингонии для определения параметра  $a$  лучше выбирать рефлексы с  $k < h > l$ , для  $b - c$  с  $h < k > l$ , для  $c - c$  с  $h < l > k$ , для  $\alpha - c$  с  $kl < h$  при  $k \sim l$ , для  $\beta - c$  с  $hl > k$  при  $h \sim l$  и, наконец, для  $\gamma - c$  с  $hk > l$  при  $h \sim k$ .

Выше отмечалось, что точность расчета рентгенограмм повышается при использовании внутреннего стандарта. В качестве примера такого рода можно сослаться на диагностику состава оливина, представляющего собой твердый раствор  $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$  с использованием кремния в качестве внутреннего стандарта. Выбор кремния обусловлен тем, что его яркий рефлекс 111, фиксируемый на угле  $2\theta = 28,465^\circ$  при съемке на  $Cu K\alpha$ -излучении, оказывается близок индикаторному при определении состава оливина рефлексу 130, фиксируемому в интервале углов  $2\theta = 32,5^\circ$  для  $Mg_2SiO_4$ ,  $31^\circ$  — для  $Fe_2SiO_4$ . Отсюда возрастает точность при диагностике оливина: % мол  $Mg_2SiO_4 = 4233,91 - 1494,59 d_{130}$ , % мол  $Fe_2SiO_4 = 7,522 - 14,9071 \sqrt{(3,0199 - d_{130})}$

## 2.8. Рентгеновская диагностика минералов

Рентгенографический анализ поликристаллов – один из основных методов изучения состава и структуры минералов и синтетических соединений. Вскоре после открытия рентгеновской дифракции рентгенография быстро доказала свое неоспоримое преимущество в решении многих задач и в том числе в идентификации вещества перед такими давно известными методами изучения твердых фаз, как химический анализ, оптическая микроскопия и др. В частности, оптические методы, в отличие от рентгеновских, не позволяют различить многие минералы, в том числе и принадлежащие к категории драгоценных и полудрагоценных. Это относится к парам кварц – скаполит, топаз – данбурит, синхалит – оливин, которые имеют достаточно близкие показатели преломления и плотность.

История рентгенографии минералов содержит немало сюжетов, свидетельствующих о большой важности результатов, получаемых в ходе такого рода исследований. С этим обстоятельством связан интересный эпизод в биографии одного из основоположников современной кристаллохимии норвежского ученого В. М. Гольдшмидта, рассказанный близко его знавшим А. Е. Ферсманом. События произошли в период острых таможенных конфликтов между Норвегией и Англией в начале XX в. До этого на протяжении многих лет Норвегия экспортировала в Англию карбид кальция, применявшийся, в частности, в ацетиленовых фонарях на рыбачьих лодках и судах. Ацетилен  $H - C \equiv C - H$  выделяется в процессе гидратации карбида кальция в соответствии с реакцией  $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2C_2$ . Пытаясь защитить свою химическую промышленность от иностранной конкуренции, Англия ввела высокие таможенные пошлины на ввозимые в страну органические соединения, к числу которых был отнесен и карбид кальция. Для Норвегии это решение грозило большими убытками, поскольку экспорт карбида кальция к тому времени достиг 30 тыс. т в год. Защитить интересы Норвегии в английском суде было поручено В. М. Гольдшмидту, которому предстояло доказать, что карбид кальция не следует относить к органическим соединениям. Во время морского путешествия он по радиотелеграфу попросил провести рентгеноструктурное исследование этого соединения в своей лаборатории в Осло и лаборатории У. Г. Брэгга в Лондоне. В результате к началу судебного заседания В. М. Гольдшмидт располагал точными сведениями о кристаллической структуре  $CaC_2$ ,

представляющей собой вытянутую вдоль одной оси четвертого порядка решетку NaCl, в которой позиции Na заняты Ca, а вместо Cl располагаются группы C<sub>2</sub>. Таким образом, явная родственность структуры CaC<sub>2</sub> широко представленному именно среди неорганических соединений структурному типу NaCl, подкрепленная демонстрацией в суде модели кристаллической структуры, позволила В М Гольдшмидту выиграть это судебное дело в пользу Норвегии

Получаемая на основе рентгенографии информация во многих случаях не может быть достигнута в те же сроки и с той же точностью другими аналитическими методами. Именно поэтому рентгенография стала все шире использоваться при производственном анализе руд, сплавов, синтетических материалов, полупроводников, продуктов металлургии, а также в керамической, цементной и химической промышленности

Особенность рентгенографического анализа порошковых образцов заключается в его многоцелевом назначении, позволяющем решать разнообразные задачи, важнейшей из которых остается качественный анализ или идентификация исследуемого вещества. Ее успешное решение прежде всего связано с наличием достаточного количества стандартных справочных данных, содержащих величины  $I$  и  $d_{hkl}$ . Необходимость создания для этой цели библиотек справочных данных была понята сразу же после разработки метода Дебая – Шеррера – Халла. Так, еще в 1919 г. А Халл выявил, что считавшийся до этого химически чистым NaF на самом деле содержал примесь NaHF<sub>2</sub>. Однако первые такие библиотеки появились лишь в 1938 г., когда американский исследователь Дж Ханавальт с соавторами опубликовал статью, посвященную идентификации веществ на основе рентгенофазового анализа и содержащую рассчитанные порошковые рентгенограммы для 100 соединений. Каждая порошковая рентгенограмма стала рассматриваться как "отпечаток пальцев" химического соединения

После этого, в 1940 г. объединенный комитет по проведению химических анализов с использованием порошковых дифракционных методов при поддержке Американского общества по исследованию материалов (ASTM) провел работу по систематизации структурных данных, и в 1941 г. известные к тому времени рентгендифракционные спектры были изданы в форме картотеки PDF с ключом для поиска, схему которого предложил Дж Ханавальт. Ключ включал данные по трем самым интенсивным отражениям, химическую формулу и номер карточки с полной информацией по данному соединению

В последующие годы картотека расширилась до 2500 соединений. Для ее пополнения впоследствии под эгидой ASTM был организован комитет, которому стали оказывать содействие научные организации Великобритании, Франции и Канады. Вскоре комитет приобрел функции международной организации, а в 1969 г. стал полностью самостоятельным. Созданная им картотека стала называться «Порошковая дифракционная картотека объединенного комитета порошковых дифракционных стандартов» (PDF JCPDS). В 1978 г. 14 международных и национальных научных обществ, в первую очередь США, ФРГ, Канады, Австралии, Франции, Великобритании и Японии, под эгидой Международного союза кристаллографов учредили ICDD – Международный центр дифракционных данных, в котором активно работают 250 исследователей из 33 стран. Как отмечено выше, началом создания базы данных ICDD – PDF-2 считается 1940 г. Она состоит из двух независимых частей, включающих сведения о неорганических и органических соединениях соответственно. С 1985 г. порошковые рентгеновские данные доступны в компьютерной форме. Широкое использование автоматических порошковых дифрактометров (в начале 1998 г. их число во всем мире возросло до 45 тыс., а число пользователей оценивается в 1 млн человек) с относительно небольшим объемом памяти сделало необходимым создание базы данных PDF-1 с сокращенным форматом данных по каждому соединению.

Принцип формирования картотеки – хронологический. С 1957 г. начат ежегодный выпуск «сетов». Начиная с 18-го сета, каждый последующий содержит данные по 1500 неорганических соединений. К 1998 г. 47 сетов содержали информацию о ~106 тыс. соединений, причем темп пополнения этой картотеки непрерывно растет и в настоящее время составляет ~2500 соединений в год (~80% – неорганические соединения, 20% – органические). Параллельно с ежегодным пополнением картотеки ведется работа по комплектации ее выборок. В разные годы издавались данные по минералам, металлам и сплавам, по наиболее распространенным соединениям и др.

Расширение объема рентгенографической информации привело к созданию баз данных, которые теперь распространяются на компакт-дисках. Центром хранения такой информации по неорганическим соединениям является Институт неорганической химии Университета Бонна, а по органическим соединениям – Структурный банк Кембриджа. В базе данных по кристаллическим структурам неорганических соединений (ICSD – Inorganic Crystal Structure Database) Университета Бонна на начало 1998 г. содержались сведения о 37800 соединениях.

Связь между обоими банками рентгенографических данных (ICDD и ICSD) открывает путь к использованию общей имеющейся в их распоряжении информации, и приведенное выше число 106 тыс., характеризующее количество порошковых рентгеновских спектров в PDF-2, включает и базу данных ICSD. Собственно сама база PDF-2 насчитывает на начало 1998 г. сведения по 65907 соединениям, в том числе 47800 порошковых спектров относятся к неорганическим, а 19400 – к органическим соединениям. Область использования баз данных значительно расширяется благодаря тому, что на основе содержащихся в них сведений можно получить на дисплее компьютера объемное изображение, а также любое сечение структуры рассматриваемого вещества.

Поиск необходимых данных может проводиться разными способами

- по номеру соответствующей карточки,
- по названию соединения,
- по химической формуле (при этом в ключе приведены значения межплоскостных расстояний для трех самых ярких отражений),
- по значениям межплоскостных расстояний для восьми наиболее ярких отражений

Последний способ наиболее общий, но, используя его, надо иметь в виду некоторые узкие места, связанные с оценкой достоверности рентгенографических данных

Прежде всего следует учитывать, что межплоскостное расстояние самого яркого отражения, фиксируемого на относительно небольшом угле в камере Дебая – Шеррера, может быть определено с ошибкой в  $\pm 0,04 \text{ \AA}$ . Соответственно, при использовании картотеки поиск ведется внутри определенного интервала значений  $d_{hkl}$ , а при использовании базы данных – варьируя величиной “ширины окна”. Эти допуски зависят от того, какой величиной  $d_{hkl}$  характеризуется вовлеченное в поиск отражение. Если  $d_{hkl} > 4 \text{ \AA}$ , то ошибка в его определении при съемке в порошковом дифрактометре составляет  $\sim 0,01 \text{ \AA}$ , при  $d_{hkl}$  попадающем в интервал 4–1,5  $\text{ \AA}$ , точность составит  $\sim 0,001 \text{ \AA}$ , а при меньших величинах  $d_{hkl}$  точность возрастет до 0,0001  $\text{ \AA}$ . Вообще, надо иметь в виду, что при современном объеме базы данных значение ширины окна, равное 0,1  $\text{ \AA}$ , выявит около 100 возможных соединений, что сильно осложнит идентификацию анализируемой фазы. Соответственно, начиная поиск, желательно иметь рассчитанную рентгенограмму с возможно более высокой точностью, что позволит уменьшить величину ширины окна.

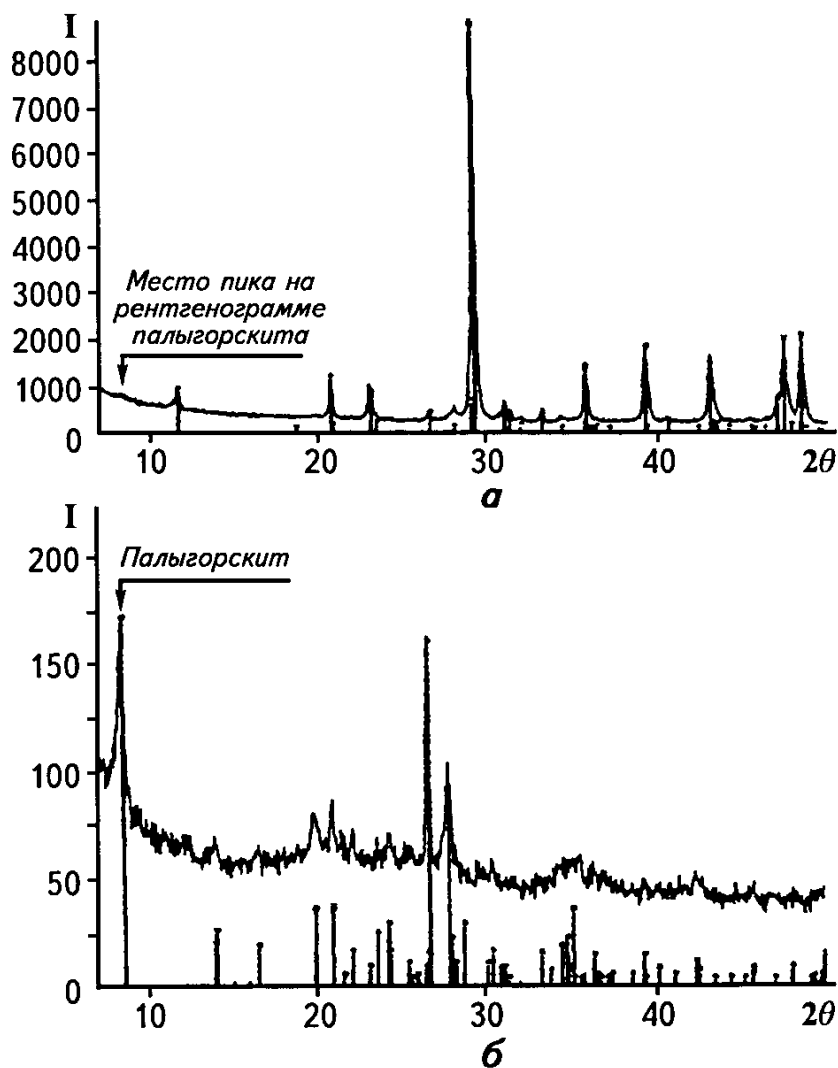
Кроме того, существует немало причин, которые вызывают нарушения соотношений между интенсивностями отдельных рефлексов. Это, во-первых, возможная примесь второго компонента, во-вторых, исследуемое вещество может оказаться твердым раствором с частичным замещением одних атомов на другие. Вместе с тем смесь  $\text{CaO}$  и  $\text{NiO}$  не вызовет изменения интенсивностей рефлексов, так как оба соединения относятся к структурному типу  $\text{NaCl}$ , а порядковые номера  $\text{Ca}$  и  $\text{Ni}$  близки. Однако параметр кубической ячейки и соответственно величины межплоскостных расстояний могут отклоняться от  $d_{hkl}$  индивидуальных компонентов.

Очень сильно меняет интенсивность рефлексов и преимущественная ориентация кристаллов в образце (так называемая текстура, проявление которой особенно заметно при съемке глинистых минералов). Поэтому при хорошем совпадении  $d_{hkl}$  можно пренебречь некоторым отличием интенсивностей, а при необходимости – повторить съемку, стремясь устранить текстуру.

Диагностика состава минеральной смеси имеет самые неожиданные приложения во многих областях деятельности человека. В последние три десятилетия возросла роль качественного рентгенографического анализа в решении проблем, относящихся к сфере культурного наследия. Примером такого рода исследований может служить описанное проф. Дж. Чиари (университет Турина) определение минерального состава голубой краски, снятой с фасада дворца Веласкеса в городе Сант-Яго – столице провинции Ориенте на Кубе. Здание дворца, построенное в период 1519-1530 гг., по праву считается первым во всей Америке сооружением колониальной эпохи. При этом для искусствоведов было весьма важным установить, является ли эта краска так называемой Голубой Майя, созданной около VIII в. н.э. Полученная дифрактограмма изображена на рис. 2.26. На ней легко идентифицируются кальцит, некоторое количество гипса и следы кварца. Как известно, все эти минералы лишены окраски, и, таким образом, голубой цвет образца определенно воспринимался как указатель присутствия еще какой-то фазы. Ранее было установлено, что помимо указанных выше минералов в краске Голубая Майя диагностируется смесь глинистого минерала палыгорскита,  $\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , и внедренного в полости его смешанного каркаса из  $\text{Mg}$  октаэдров и  $\text{Si}$ -тетраэдров органического красителя индиго. Приведенная на рис. 2.26,а рентгенограмма содержит намок на пик со значением угла  $2\theta \sim 8,5^\circ$ . Добавлением в образец раствора соляной кислоты удалось удалить кальцит и гипс. Рентгенограмма на рис. 2.26,б получена после обработки образца соляной кислотой. На ней отчетливо фиксируются палыгорскит и альбит,



которые не были выявлены на первой дифрактограмме. Худшее качество второй рентгенограммы связано с общим уменьшением количества проэкспонированного образца, однако идентификация минеральных фаз не вызывает сомнений. Увеличив время сканирования, можно было снизить фон, но для целей диагностики это не имело значения.



**Рис 2 26 Рентгенограмма полиминеральной смеси, которая содержится в голубой краске, украшающей дворец Веласкеса (Куба)**

В образце регистрируются кальцит, гипс и следы кварца (а) Рентгенограмма того же образца после обработки соляной кислотой (б) фиксирует присутствие палыгорскита

Результат проведенного анализа позволил заключить, что краска Голубая Майя действительно использовалась в настенных росписях дворца Веласкеса. Однако он же привел искусствоведов к довольно

неожиданным выводам Дело в том, что роспись не могла быть того же возраста, что и сам дворец Хотя эта краска была известна в Мексике на протяжении нескольких веков, эта страна в период строительства дворца еще не была завоевана Испанией, и, следовательно, построенный дворец мог быть расписан художниками несколько позже

## 2.9. Количественный фазовый анализ

При исследовании руд различных полезных ископаемых, горных пород и почв возникает потребность в оценке концентрации минералов, составляющих анализируемое вещество Эти количественные определения кристаллических фаз могут быть проведены путем сравнительной оценки интенсивностей дифракционных максимумов на порошковой рентгенограмме

Интенсивность дифракционного отражения  $I_i$  прямо пропорциональна массовому содержанию соответствующего компонента  $x_i$  и обратно пропорциональна плотности этого компонента, умноженной на массовый коэффициент поглощения всего образца  $I_i = kx_i / (\rho_i \sum x_i \mu_i^*)$  Положение  $\rho_i$  в знаменателе выражения для  $I_i$  понятно, так как чем выше  $\rho_i$  при одинаковом % мас  $x_i$ , тем меньше по объему данного компонента будет присутствовать в пробе и тем меньше его дифракционные пики

Массовый коэффициент поглощения всей пробы представлен в виде  $\sum x_i \mu_i^*$ , т е выражен через массовые коэффициенты поглощения отдельных компонентов  $\mu_i^*$  и их массовые содержания  $x_i$  Вообще, поглощение оценивается двумя величинами, связанными между собой через плотность Прежде всего – это так называемый линейный коэффициент поглощения ( $\mu_i$ ), смысл которого раскрывается формулой Ламберта  $I = I_0 e^{-\mu t}$ , где  $t$  – толщина образца,  $I$  и  $I_0$  соответственно интенсивность лучей (электромагнитных волн), прошедших сквозь кристалл и падающих на него Отсюда  $\mu = [\ln(I_0/I)]/t$  см<sup>-1</sup>, т е  $\mu$  характеризует ослабление интенсивности кубиком вещества с ребром в 1 см Эффект ослабления рентгеновских волн при прохождении через атмосферу имеет огромное значение для сохранения жизни на Земле Источником интенсивного рентгеновского излучения в космосе являются двойные нейтронные звезды Однако к счастью для живых организмов слой атмосферы толщиной в 3 км способен почти полностью поглотить это жесткое электромагнитное излучение, ослабив его ~ в 30 раз

Линейный коэффициент поглощения определяется и через атомные коэффициенты поглощения  $\mu = n \Sigma \mu_{\text{ат}} / V$ . При этом величина  $n/V$  (где  $n$  – число формульных единиц, а  $V$  – объем элементарной ячейки) характеризует плотность упаковки атомов, т.е. число молекул в единице объема.

Важно понять, что с помощью  $\mu$  можно оценить поглощение любых видов электромагнитных волн, а не только рентгеновских. Значение  $\mu$  нельзя подставить в формулу  $I_i$ , так как кубики с ребром в 1 см содержат совершенно разные массы. Поэтому пользуются величиной массового коэффициента поглощения  $\mu^*$ , характеризующего поглощение различных веществ с одной массой в 1 г, распределенной по поверхности в 1 см<sup>2</sup>. Связь между обеими величинами  $\mu^* = \mu / \rho$  см<sup>2</sup>/г. Массовый коэффициент поглощения обратно пропорционален  $\rho$ , так как чем выше  $\rho$ , тем меньший слой вещества с массой в 1 г распределяется по поверхности в 1 см<sup>2</sup>.

Эти соотношения лежат в основе определения количественного содержания компонентов путем сравнения их интенсивностей. Предположим, что в двухкомпонентной смеси мы определили отношение интенсивностей двух самых сильных пиков, полученных от разных фаз

$$I_i/I_j = k(x_i/\rho_i \Sigma x_i \mu_i^*) / k(x_j/\rho_j \Sigma x_j \mu_j^*) = K(x_i/x_j)$$

Коэффициент  $k$  определяется режимом съемки: длиной волны первичного луча, углом дифракции, скоростью счета импульсов и т.д. В правой части после сокращения равных величин поглощения и  $k$  (режим съемки для всей рентгенограммы одинаков) в  $K$  войдет отношение плотностей  $\rho_i/\rho_j$ . И еще,  $K$  зависит от того, какие дифракционные максимумы включены в расчет.

Методы количественного анализа имеют несколько разновидностей

1 В *методе коэффициентов*, обычно используемом для двухкомпонентной смеси, сначала качественно диагностируются присутствующие фазы. Затем готовится смесь этих фаз с известным соотношением, что позволяет в данном случае найти коэффициент пропорциональности, связывающий отношения  $(I_i/I_j)_2$  и  $(x_i/x_j)_2$ . Теперь, зная  $K$ , легко определить соотношение этих компонентов в первоначальной смеси  $(I_i/I_j)_1 = K(x_i/x_j)_1$ .

2 При определении количественного содержания фаз по *методу внутреннего стандарта* практически выполняются следующие операции. Готовим смесь стандарта и одного из исследуемых компонентов в отношении 1:1 (этот компонент определяется по результатам предварительного качественного анализа). Далее для этой двух-

компонентной смеси находим отношение интенсивностей самых ярких отражений  $(I_i/I_{ст})_1$ . Затем к навеске исследуемого вещества добавляем известное количество (например, 20% мас) стандарта. Получаем новое отношение максимумов  $(I_i/I_{ст})_2$ . Примем за 1 массу навески с добавленным стандартом. Относительно нее доля добавленного стандарта ( $x_{ст}$ ) составит  $x_{ст}/(1 - x_{ст}) = 0,2$ , откуда  $x_{ст} = 0,16$ . Теперь можно составить пропорцию  $[x_i/1 \quad x_{ст}/1]$   $[0,5/1 \quad 0,5/1] = (I_i/I_{ст})_2 \quad (I_i/I_{ст})_1$ , откуда нетрудно получить значение  $x_i$  – весовую долю искомого компонента в навеске с добавленным стандартом.

Для упрощения расчетов с использованием этого метода в базе данных ICDD для ~10% (свыше 10 тыс.) соединений приведено так называемое *корундовое число* – отношение интенсивности самого яркого для данной фазы рефлекса к интенсивности самого сильного отражения в дифракционном спектре корунда. Таким образом, в роли внутреннего стандарта выступает корунд – соединение, легко доступное в лабораторных условиях.

3. Разновидностью этого метода и метода коэффициентов является *метод добавления определяемой фазы*. Его отличие заключается в том, что в качестве добавляемого стандарта используется одна из содержащихся в анализируемом образце фаз.

Итак, из эксперимента сначала находим  $(I_i/I_j)$  – отношение интенсивностей двух содержащихся в смеси фаз. Это отношение, пропорциональное их % мас, обозначим  $A_0 = I_i/I_j = Kx_i/x_j$ . Затем в образец добавляем определенное количество одного из компонентов –  $\xi_i$  и снимаем вторую дифрактограмму, из которой находим новое соотношение ( $A_1$ ) между интенсивностями тех же наиболее ярких рефлексов, принадлежащих фазам  $i$  и  $j$ . Тогда  $A_0/A_1 = (I_i/I_j)_1 \quad (I_i/I_j)_2 = Kx_i/x_j \quad K(x_i + \xi_i)/x_j = x_i/(x_i + \xi_i)$ . Перевернув эти выражения, получаем  $(x_i + \xi_i)/x_i = A_1/A_0$ . Или  $\xi_i/x_i = (A_1/A_0) - 1$ . Необходимо отметить, что в методе добавления искомой фазы обозначение  $x_i$  отличается от такого же обозначения в методе внутреннего стандарта. В данном случае – это % мас искомой фазы в исходной навеске, тогда как в методе внутреннего стандарта этот символ обозначал % мас искомой фазы в навеске с добавленным стандартом.

В качестве примера рассмотрим оценку содержания компонентов в смеси кальцита  $\text{CaCO}_3$  и кварца  $\text{SiO}_2$ . Предположим, что в такой смеси  $A_0 = I_{102} \text{CaCO}_3 / I_{101} \text{SiO}_2 = 87 / 100 = 0,87$ . После добавления в пробу 20% мас  $\text{CaCO}_3$   $A_1 = I_{102} \text{CaCO}_3 / I_{101} \text{SiO}_2 = 100 / 71 = 1,41$

Теперь находим содержание кальцита в исходной навеске  $\xi_i/x_i = (A_1/A_0) - 1 = (1,41 - 0,87) - 1 = 0,62$ , откуда  $0,2/x_i = 0,62$ , а  $x_i = 0,3 = 30\%$  мас. Следует иметь в виду, что при низких содержаниях отдельных фаз разбавление пробы внутренним стандартом нежелательно, так как его добавление еще значительно понизит концентрацию, что затруднит их определение.

## **2.10. Практические приемы, используемые при рентгенографии некоторых породообразующих минералов**

В настоящее время минералогические исследования все в большей степени привлекаются для поисков и разведки разного типа месторождений полезных ископаемых. Минералы, используемые для поисково-оценочных исследований, должны удовлетворять трем основным условиям: 1) быть генетически связанными с процессами формирования месторождений, 2) иметь достаточно контрастные и доступные для экспрессного определения характеристики, 3) быть достаточно распространенными на территории, где производятся поисково-оценочные работы.

Система литогеохимических поисков месторождений полезных ископаемых базируется на использовании различных современных аналитических методик. Среди них важное место занимают рентгенодифракционные методы, результаты которых благодаря экспрессности, объективности и направленности на выявление тонких особенностей состава и структуры минералов все шире используются в поисковых и геолого-съёмочных работах. Только в последнее время эти результаты позволили выделить структурно-типomorphic признаки ряда минералов, связанных с рудными и нерудными полезными ископаемыми. Среди них состав и структурное состояние полевых шпатов, отношение серы к мышьяку в арсенопирите как индикатор продуктивности золоторудных и полиметаллических месторождений (данные Н. Моримото, И. Кларка – 1961 г., а также Г. А. Суставова – 1985 г.), определение структурно-химических особенностей пирротина, карбонатов, глинистых и других групп минералов в целях геолого-экономической оценки различных месторождений минерального сырья и т. д.

Ниже рассмотрены некоторые наиболее распространенные в минералогической практике приемы, используемые для характеристики состава и структуры указанных групп минералов.

### 2.10.1. Определение состава и структурного состояния полевых шпатов

#### Общие сведения о группе полевых шпатов и их номенклатура

Полевые шпаты – наиболее распространенная в земной коре группа минералов. Их объемное содержание в континентальной коре достигает 58%. Широкая распространенность в породах самого различного генезиса определяет их большое значение в качестве объекта петрогенетических исследований. При этом структурные особенности, выявляемые в процессе их рентгенографического изучения, играют важную индикаторную роль, помогая воссоздать историю формирования и последующую эволюцию вмещающих эти минералы пород.

Состав большинства природных полевых шпатов соответствует области внутри треугольника с вершинами  $K[AlSi_3O_8](Or)$ - $Na[AlSi_3O_8](Ab)$ - $CaAl_2Si_2O_8(An)$ . К, Na-полевые шпаты называются щелочными, а Na, Ca – плагиоклазами (рис. 2.27).

Полная характеристика полевых шпатов включает описание не только состава, но и структурного состояния – распределения Al и Si в тетраэдрических позициях. Структурное состояние зависит от температуры кристаллизации образца и его последующей температурной истории.

Твердые растворы щелочных полевых шпатов  $K[AlSi_3O_8]$ - $Na[AlSi_3O_8]$  характеризуются сложными субсолидусными (происходящими после кристаллизации) превращениями, к которым относятся

распад твердого раствора на Na- и K-компоненты,

упорядочение Al и Si по неэквивалентным тетраэдрическим позициям,

связанное с (Si, Al)-упорядочением преобразование (инверсия) моноклинного полевого шпата в триклинную структуру.

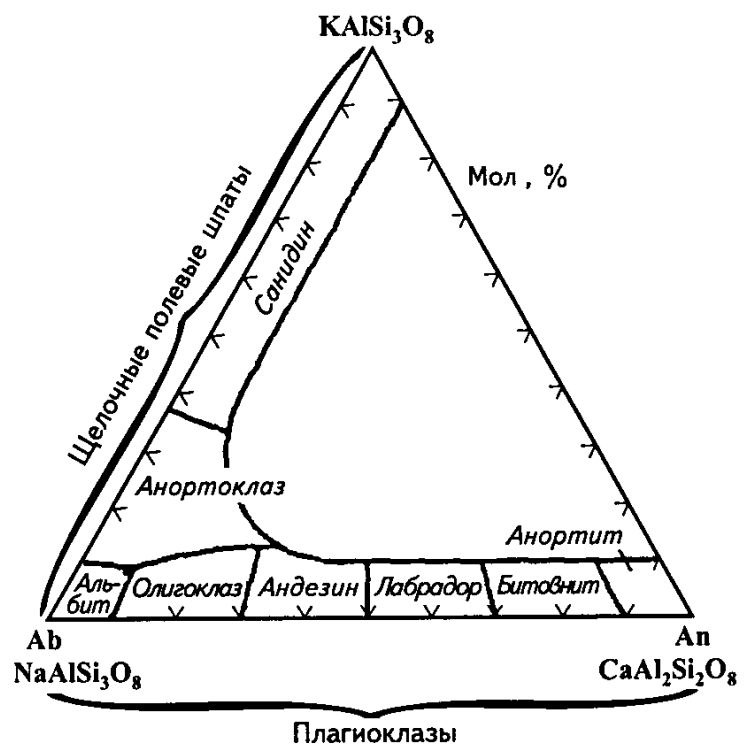


Рис. 2.27 Диаграмма составов и номенклатура полевых шпатов

Эти фазовые превращения полевых шпатов осуществляются уже после их кристаллизации. Рентгенографическое исследование конкретных образцов направлено именно на оценку их структурного состояния (в широком смысле), знание которого способствует воссозданию посткристаллизационных условий (давления, температуры, скорости остывания) соответствующих пород.

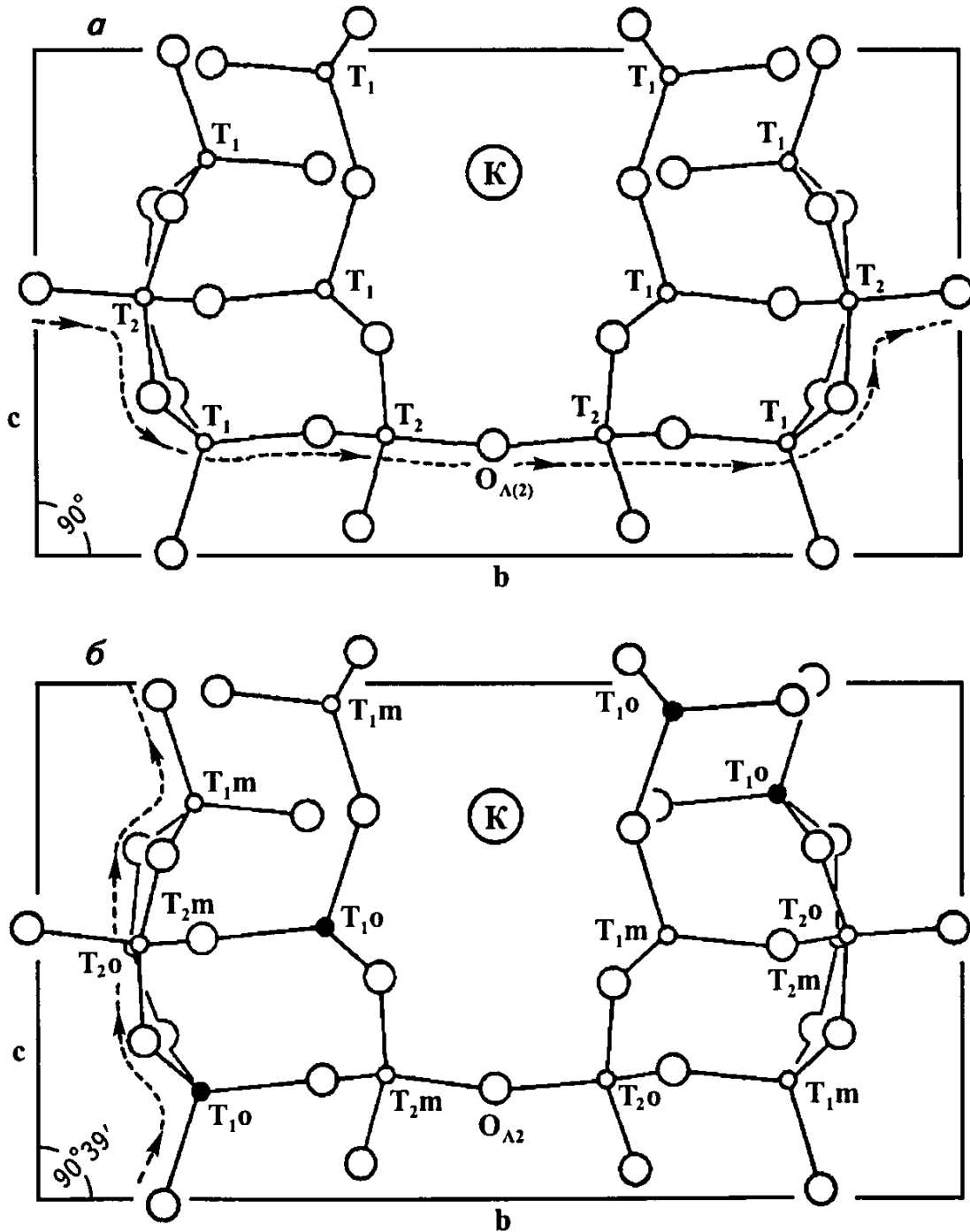


Рис 2 28 Проекция моноклинной (а) и триклинной (б) структуры полевого шпата вдоль [100]

Для полевых шпатов характерны две модификации моноклинная  $C 2/m$  и триклинная  $C 1$ , а число формульных единиц в обеих ячейках  $Z = 4$ . Моноклинную симметрию имеют высокотемпературные формы  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  и  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ . Они характеризуются двумя восьмикратными тетраэдрическими позициями ( $T_1$  и  $T_2$ ) (рис. 2.28,а), а триклинные – четырьмя четырехкратными ( $t1_o$ ,  $t1_m$ ,  $t2_o$  и  $t2_m$ ) (рис. 2.28,б). Высокотемпературная моноклинная разупорядоченная модификация  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  называется *высокий санидин*, высокотемпературная моноклинная разупорядоченная модификация  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  – *мональбит*. Обе они характеризуются полным разупорядочением Al и Si (равномерным распределением Al по двум независимым позициям в моноклинной структуре). Разупорядочение означает, что атомы Al распределены поровну в каждом из двух независимых тетраэдров, т.е. в каждом тетраэдре 25% атомов представлены Al. С понижением температуры развивается процесс упорядочения Si и Al в моноклинной структуре  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ . Это означает, что атомы Al группируются преимущественно в позициях  $T_1$  при сохранении моноклинной симметрии каркаса. Таким образом, содержание Al в  $T_1$ -тетраэдрах повышается до 50%. Такая моноклинная структура называется *низким санидином*. Крупный атом K при этом препятствует схлопыванию моноклинного каркаса (уменьшению пустоты, в которой расположен K), тогда как уменьшение тепловых колебаний более мелкого атома Na в Na-полевых шпатах приводит к замене моноклинного каркаса на триклинный. Таким образом, моноклинной формы  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  с упорядоченным (Si, Al)-распределением нет.

Более полное упорядочение Al возможно при понижении симметрии до триклинной (рис. 2.29), в рамках которой каждая из двух  $T$ -позиций моноклинной структуры распадается на две  $t1_o$ ,  $t1_m$  и  $t2_o$ ,  $t2_m$ . Полное упорядочение предполагает, что в  $t1_o$  сосредоточен весь Al (степень заполнения Al этой позиции – 100%, или 1), тогда как в трех остальных позициях его нет. В моноклинных полевых шпатах содержание Al в  $t1_o$  и  $t1_m$  было одинаковым, так как обе эти подпозиции составляют одну позицию  $T_1$ . Триклинные структуры характеризуются повышением содержания Al в позиции  $t1_o$ . Такое состояние соответствует *низкому упорядоченному микроклину и низкому альбиту*. Предельно упорядоченный микроклин называют *максимальным*. Разупорядочение (Si, Al) в триклинной структуре соответствует *высокому микроклину и высокому альбиту*. С увеличением разницы в содержании Al между  $t1_o$  и  $t1_m$  растет степень отклонения структуры полевых шпатов от моноклинной симметрии, так как в моноклинной структуре эти позиции сливаются в одну.

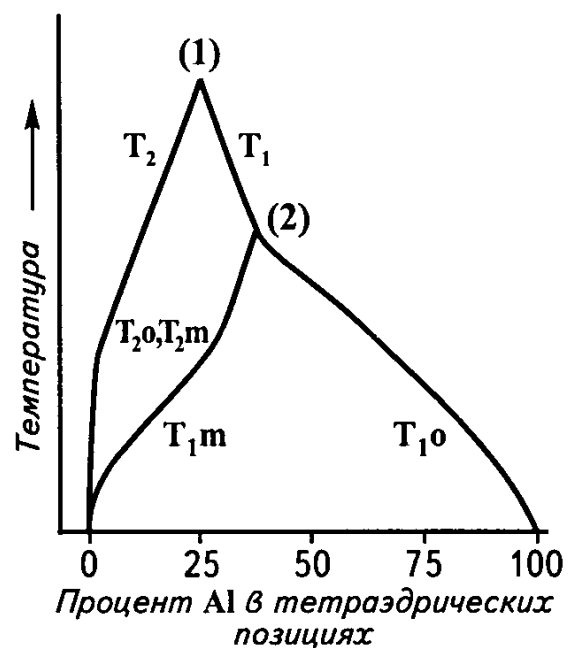


Поэтому разность  $t_{1o} - t_{1m}$  характеризует степень триклинности полевых шпатов (меняется от 0 для моноклинных фаз до 1 у триклинных) 1 соответствует сосредоточению Al в  $t_{1o}$ , т.е. полностью триклинной форме. Триклинные К-полевые шпаты всегда характеризуются некоторым преобладанием Al в позициях  $t_{1o}$  и  $t_{1m}$ . Это означает, что нет полностью разупорядоченных триклинных К-полевых шпатов. Иными словами, скорость остывания расплава, первоначально имевшего пусть даже высокую температуру, может быть достаточной, чтобы превратить первоначально разупорядоченный материал в частично упорядоченный. У моноклинных полевых шпатов вариации Al в  $T_1(t_{1o} + t_{1m})$  соответствуют всему интервалу значений заселенности и меняются от 0,25 до 0,5 (для восьмикратной позиции)

Моноклинный К-полевой шпат с содержанием Al в  $T_1$  от 0,35 (2,8 ат Al) до 0,5 (4 ат Al) называют *ортотлазом*. Этот минерал фактически представляет собой низкий санидин с относительно высокой степенью упорядоченности. Моноклинных Na-полевых шпатов не существует, так как более мелкие по сравнению с K катионы Na не способны зафиксировать алюмокремнекислородный каркас, который при охлаждении моноклинного минерала с таким составом трансформируется в каркас с триклинной симметрией. Этот триклинный разупорядоченный Na-полевой шпат называется *анальбит*.

**Диагностика основных групп полевых шпатов** *Щелочные полевые шпаты*. Наличие

в пробе незначительного количества (несколько % мас.) полевого шпата может быть определено по присутствию на рентгенограмме рефлексов 040 и 002 в области углов  $2\theta = 27,48 - 28,04^\circ$  при съемке на Cu излучении. Положение этих и других индикаторных рефлексов на дифрактограмме полевого шпата приведено на рис. 2.30



**Рис. 2.29** Динамика процесса упорядочения Al при понижении температуры в тетраэдрическом каркасе К-полевого шпата. Точка (1) — разупорядоченная моноклиальная структура, точка (2) — симметрия структуры понижилась до триклинной

Между К-полевыми шпатами и плагиоклазами наибольшие различия проявляются в параметре  $a$ , изменяющемся от 8,15-8,25 Å у Na-представителей до 8,55-8,60 Å у К-полевых шпатов. Связь состава полевых шпатов с размером параметра  $a$  будет пояснена ниже, а здесь следует отметить, что, помимо этого, различие между Na- и К-представителями этой группы проявляется и в положении рефлекса  $\bar{2}01$ . Для плагиоклазов, включающих Na-полевые шпаты, этот рефлекс фиксируется на угле  $2\theta = 22^\circ$  при съемке на Си-излучении. У щелочных полевых шпатов положение этого рефлекса зависит от содержания Na и изменяется от  $21^\circ$  для чисто К-разновидностей до  $22^\circ$  у Na-представителей.

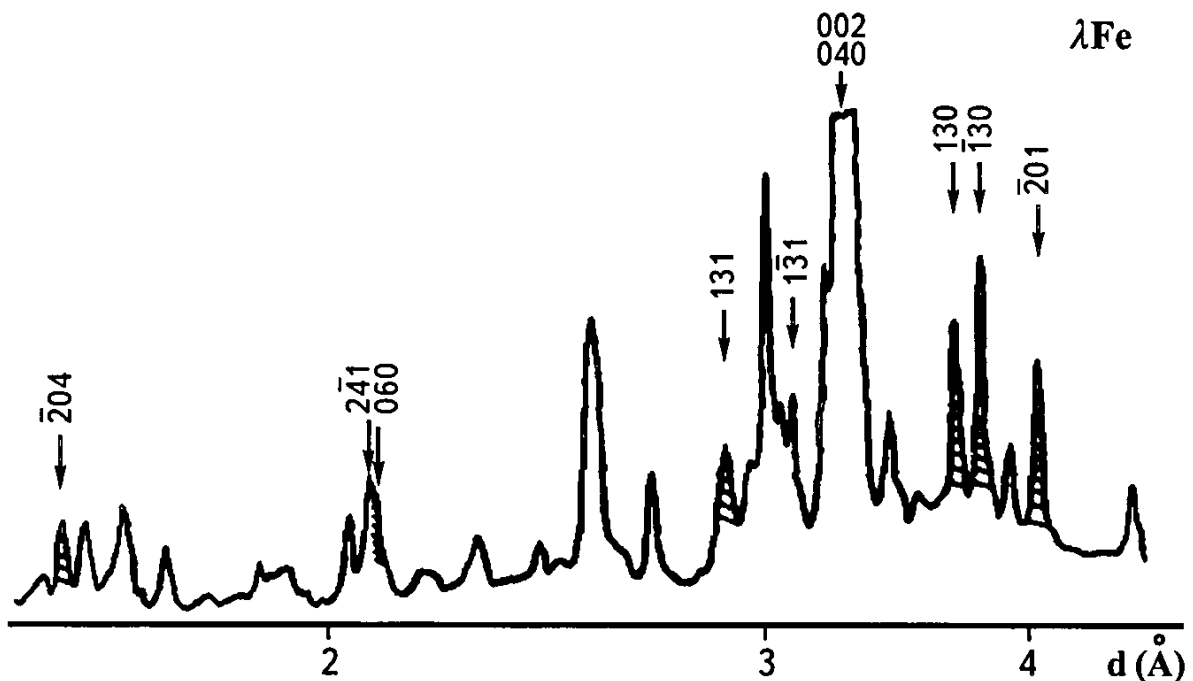


Рис 2 30 Дифрактограмма полевого шпата.  
Штриховкой выделены индикаторные рефлексы

Присутствие в пробе кварца затрудняет диагностику состава щелочного полевого шпата, так как рефлекс кварца на угле  $2\theta = 20,86^\circ$  накладывается на отражение  $\bar{2}01$  полевых шпатов (наличие кварца легко выявляется по яркому отражению на угле  $2\theta = 26,64^\circ$  при съемке на Си-излучении). В этом случае диагностику состава щелочного полевого шпата лучше проводить по методу, предложенному С С Кумеевым и позволяющему оценить присутствие ортоклазовой К компоненты ( $N_{or}$ ) в образце щелочного полевого шпата (в долях от 1) по формуле

$$N_{or} = 2,1099 a + 0,0207 (\Delta bc) - 17,1974,$$

где  $\Delta bc = (c - 0,4864b - 0,7711) / (1,8388 - 0,1306 b)$

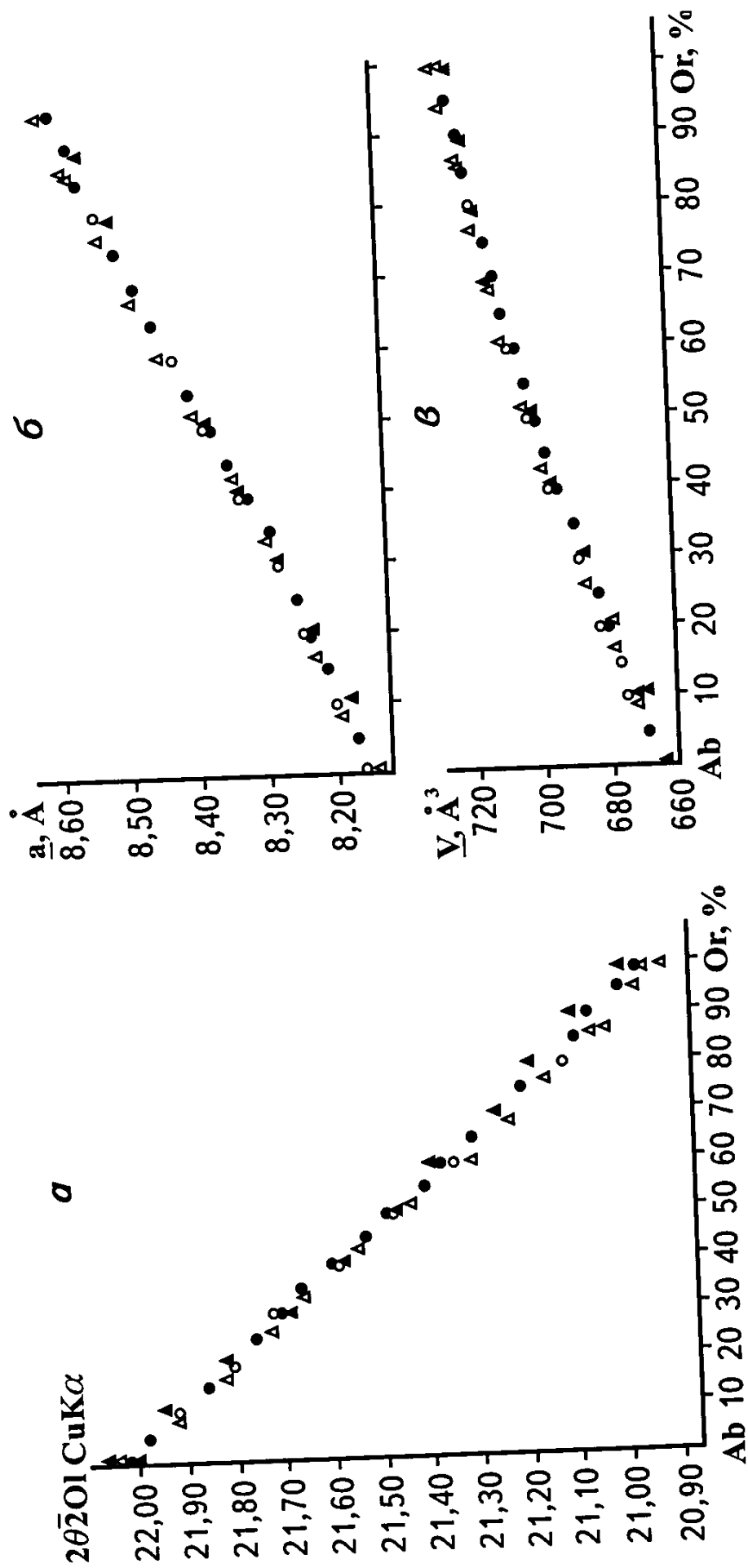


Рис. 2.31 Определение состава щелочных полевых шпатов на основе рефлекса  $\bar{2}01$  (а), параметра  $a$  (б) и объема элементарной ячейки (в)

Объем элементарной ячейки также позволяет оценить состав щелочного полевого шпата (рис 2 31)

**Плагиоклазы** По сравнению со щелочными полевыми шпатами Al/Si отношения у плагиоклазов изменяются в более широких пределах – от 1 3 у альбита до 1 1 у анортита Соответственно и зависимость параметров ячейки, определяющих положения дифракционных отражений, от состава плагиоклазов имеет более сложный характер по сравнению с таковой у щелочных полевых шпатов Один из эффективных методов определения состава плагиоклазов разработан И С Каменцевым и Э И Блюмштейном Проведенные ими исследования показали, что в рентгендифракционных спектрах плагиоклазов имеются отражения, положение которых в большей степени зависит от химического состава минерала, чем от его структурного состояния (Si/Al-упорядоченности) К ним относятся рефлексy 400, 113 и  $\bar{2}04$ , регистрируемые в интервале углов  $2\theta = 49-53^\circ$  при съемке на Cu-излучении Уравнение, связывающее величину разности углов  $2\theta$  рефлексов  $\bar{2}04$  и 113 ( $\Delta 2\theta_{\bar{2}04-113}$ ) с составом, имеет вид  $\Delta 2\theta_{\bar{2}04-113} = 0,9185 - 0,1260 (Si/Al)$ , или иначе  $n = 237(\Delta 2\theta_{\bar{2}04-113}) - 119$ , где  $n$  – номер анортитовой составляющей Практика показывает, что при измерении угла  $2\theta$  с погрешностью  $0,01^\circ$  точность в оценке состава оказывается не ниже 3-4% An

**Определение степени (Si/Al)-упорядочения в структуре полевого шпата. Метод Стюарта-Райта** Выше отмечалось, что повышение степени триклинности полевых шпатов сопровождается увеличением заселенности Al позиций  $t1_0$  Рассмотрим более подробно кристаллохимические предпосылки этого процесса и методы его изучения

Перестройка моноклинной структуры в триклинную сопровождается исчезновением оси 2 и зеркальной плоскости  $m$ , проходящей через атомы К Соответственно две тетраэдрические позиции распадаются на четыре Процесс упорядочения Al в определенных тетраэдрах в ходе остывания моноклинных и триклинных полевых шпатов показан на рис 2 29 В моноклинных кристаллах при температуре вблизи  $T_{пл}$  Al равномерно распределен по обеим позициям  $T_1$  и  $T_2$  Каждая из них на 25% заселена Al ( $8 \cdot 0,25$ )  $\cdot 2 = 4$ , т е всего в элементарной ячейке содержится 4 атома Al С понижением температуры уменьшается содержание Al в  $T_2$  и увеличивается в  $T_1$  до тех пор, пока в точке (2) не произойдет перестройка в триклинную структуру Позиции  $T_1$  и  $T_2$  расщепляются на 2, и из образующихся 4-х  $t$ -позиций Al концентрируется в  $t1_0$  Это в значительной степени связано с тем, что в тетраэдре  $t1_0$  участвует атом  $O_{\Lambda 2}$ , который, имея

связи с двумя атомами К и двумя Si, оказался бы пересыщен с точки зрения баланса валентностей. Концентрацию Al в каждой позиции по монокристалльным данным определить сложно, так как Al и Si с порядковыми номерами 13 и 14 соответственно обладают близкой рассеивающей способностью.

Вместе с тем ионный радиус Al ~ на 0,14 Å больше радиуса Si и, таким образом, можно уловить корреляцию между расстояниями Т – О и содержанием Al в определенных тетраэдрах. На уровне элементарной ячейки это означает, что в зависимости от распределения Al будут меняться параметры элементарной ячейки. Данная связь положена в основу оценки степени (Si, Al)-упорядочения по методу Стюарта – Райта.

*Метод Стюарта – Райта.* В структуре полевых шпатов вдоль  $c$  оси располагается цепочка из трех кремнекислородных тетраэдров  $t1_o$ ,  $t2_m$  и  $t1_m$ , а вдоль  $b$  оси – из шести кремнекислородных тетраэдров (в пределах ячейки)  $t2_m - t1_o - t2_m - t2_o - t1_m - t2_o$  (см. рис. 2.28). В упорядоченных щелочных полевых шпатах общее содержание Al в тетраэдрах вдоль оси  $c = 1,0$ , поскольку весь Al концентрируется в положении  $t1_o$  (оно в цепочке вдоль  $c$ -оси фигурирует лишь однажды), а в неупорядоченных –  $0,25 \cdot 3 = 0,75$  (Al распределен поровну во всех трех независимых тетраэдрах, участвующих в периоде цепочки со средним содержанием 0,25 – в каждом). Разница в содержании Al вдоль  $c$ -оси между неупорядоченным и упорядоченным полевым шпатом составляет  $0,75 - 1,0 = -0,25$ . Вдоль оси  $b$  для упорядоченного К-полевого шпата общее содержание Al = 1,0 (в цепочке вдоль оси  $b$  тоже лишь один раз участвует тетраэдр  $t1_o$ ), а для неупорядоченного –  $0,25 \cdot 6 = 1,5$ . Разница в содержании Al вдоль этого направления составляет  $0,25 \cdot 6 - 1,0 = 0,5$ . Зная длину связи Т – О для Al- и Si-тетраэдра, можно вычислить ожидаемое изменение параметров  $c$  и  $b$  для неупорядоченных полевых шпатов: для  $c$ -оси  $-0,25(1,745 - 1,612) = -0,033$  Å, для  $b$ -оси  $0,5(1,745 - 1,612) = 0,066$  Å. Таким образом, при переходе к неупорядоченным полевым шпатам параметр  $c$  должен уменьшаться, а параметр  $b$  – увеличиваться. Наблюдаемые изменения параметров  $c$  и  $b$  в природных К-полевых шпатах равны  $-0,048$  и  $0,069$  Å, что близко к вычисленным значениям. Можно также показать, что (Al, Si)-упорядоченность практически не влияет на параметр  $a$ , поскольку в упорядоченных и неупорядоченных полевых шпатах вдоль оси  $a$  имеется четыре кремнекислородных тетраэдра и общее количество Al в упорядоченных и разупорядоченных структурах вдоль этого направления равно 1,0. Именно поэтому размер параметра  $a$  зависит в основном от присутствия ще-

лочных катионов и является индикатором состава полевых шпатов. Таким образом, Д. Стюарт и П. Рибби показали, что для определения упорядоченности образцов щелочных полевых шпатов с неизвестным химическим составом можно использовать график изменения параметров  $b$  и  $c$  (рис. 2.32). Этот график позволяет определить распределение Al между  $T_1$  и  $T_2$  в моноклинных полевых шпатах и  $t_{1o} + t_{1m}$  в триклинных разновидностях. Уточнить распределение Al в триклинных полевых шпатах можно на основе корреляций между углами  $\alpha^*$  и  $\gamma^*$ . Эти углы обратной решетки непосредственно связаны с распределением Al и Si и определяются главным образом разницей в размерах кремнекислородных тетраэдров  $t_{1o}$  и  $t_{1m}$  (рис. 2.33). В итоге являются значения  $t_{1o} - t_{1m}$ , после чего нетрудно рассчитать содержание Al в тетраэдре  $t_{1o}$ . Использование значений параметров элементарной ячейки для оценки распределения Si и Al не всегда возможно. Для этого надо включить в расчет около 20 отражений. Легче связать это распределение непосредственно с величинами дифракционных углов конкретных отражений, регистрируемых в процессе съемки образца. Это и было предложено И. Е. Каменцевым и О. Е. Сметанниковой, которые трансформировали график Стюарта и Райта в зависимости (Si, Al)-распределения от величин  $\Delta 2\theta$  рефлексов 060 и  $\bar{2}04$ , а также 131 и  $\bar{1}\bar{3}1$  (рис. 2.34).

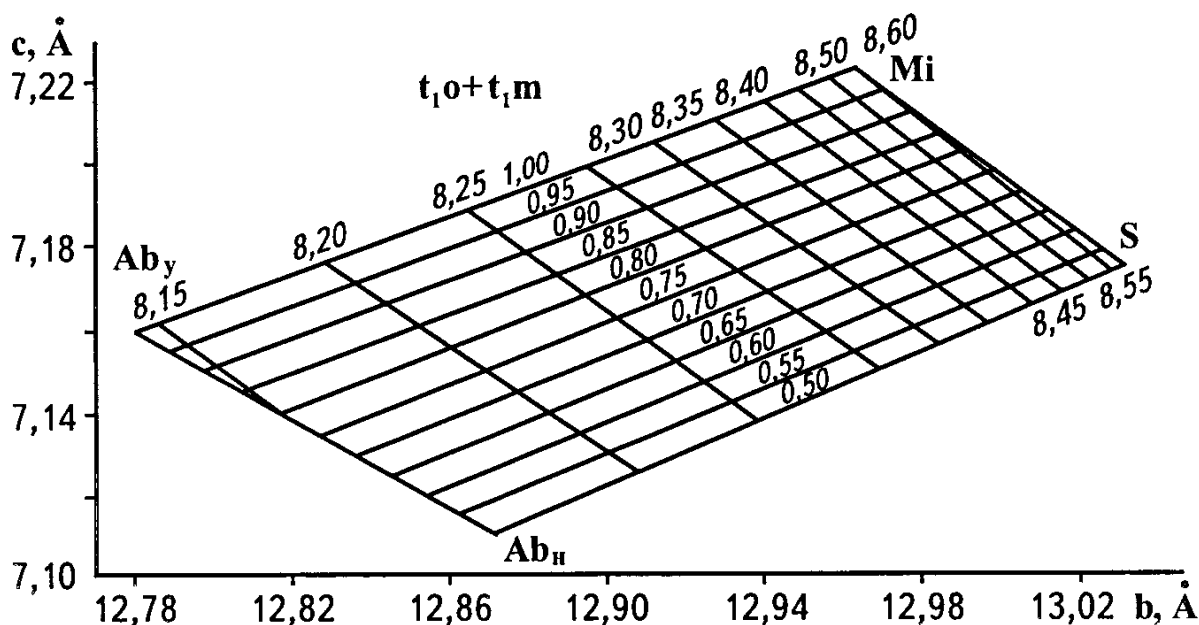


Рис. 2.32 Номограмма для определения состава полевых шпатов и содержания Al в  $t_{1o} + t_{1m}$  позициях в зависимости от параметров  $b$  и  $c$  (по Д. Стюарту и Т. Райту)

Методы Стюарта – Райта и Каменцева – Сметанниковой позволяют количественно оценить содержание Al в позиции  $t1_o$ . Качественное определение (Si, Al)-упорядочения и состава щелочных полевых шпатов можно провести, используя метод трех пиков, предложенный Т Райтом в 1968 г. Диаграмма на рис 2 35 построена по достаточно большому числу точек. Идея метода заключается в том, что рефлекс  $\bar{2}01$  определяет состав, а рефлекс  $060$  и  $\bar{2}04$  – упорядоченность

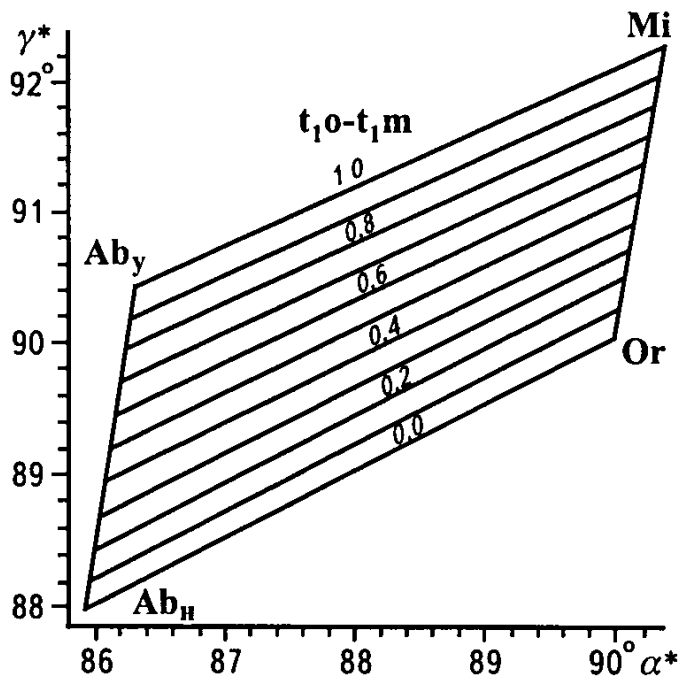


Рис 2 33 Номограмма для расчета разницы в содержании Al в структуре полевых шпатов в позициях  $t1_o$  и  $t1_m$  (по Д.Стюарту и Т.Райту)

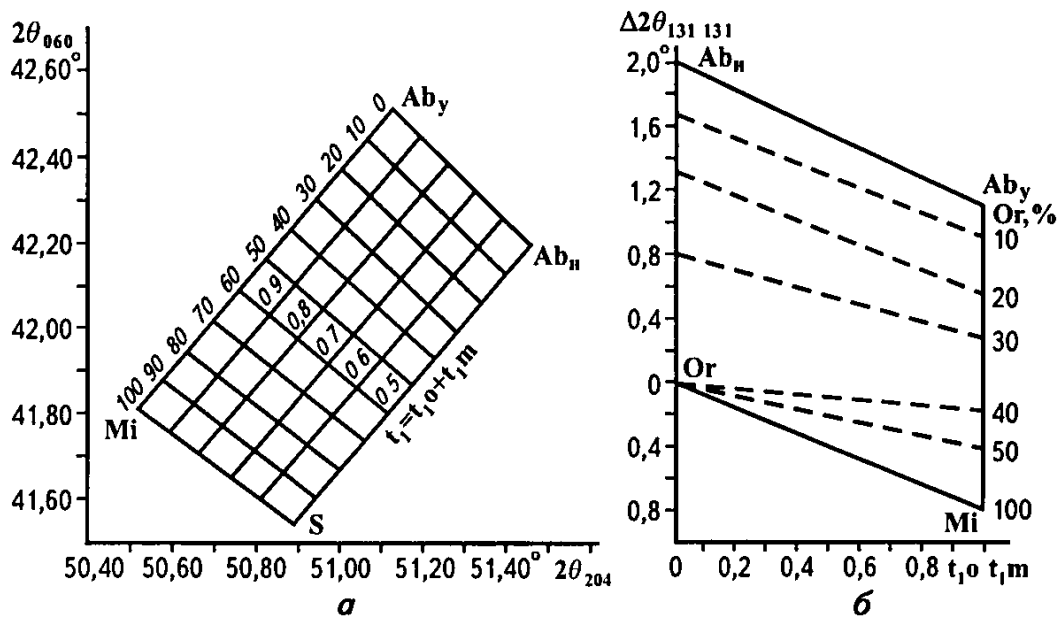


Рис 2 34 а – номограмма для определения содержания Al в  $t1_o + t1_m$  позициях щелочных полевых шпатов в зависимости от разницы в углах  $2\theta$  ( $\Delta 2\theta$ ) рефлексов  $060$  и  $\bar{2}04$  при съемке на Cu K $\alpha$  излучении (по И.Е. Каменцеву и О.Г. Сметанниковой)

б – номограмма для расчета разницы в содержании Al в структуре щелочных полевых шпатов в позициях  $t1_o - t1_m$  в зависимости от разницы в углах  $2\theta$  ( $\Delta 2\theta$ ) рефлексов  $131$  и  $\bar{1}31$  при съемке на Cu K $\alpha$ -излучении (по И.Е. Каменцеву и О.Г. Сметанниковой)

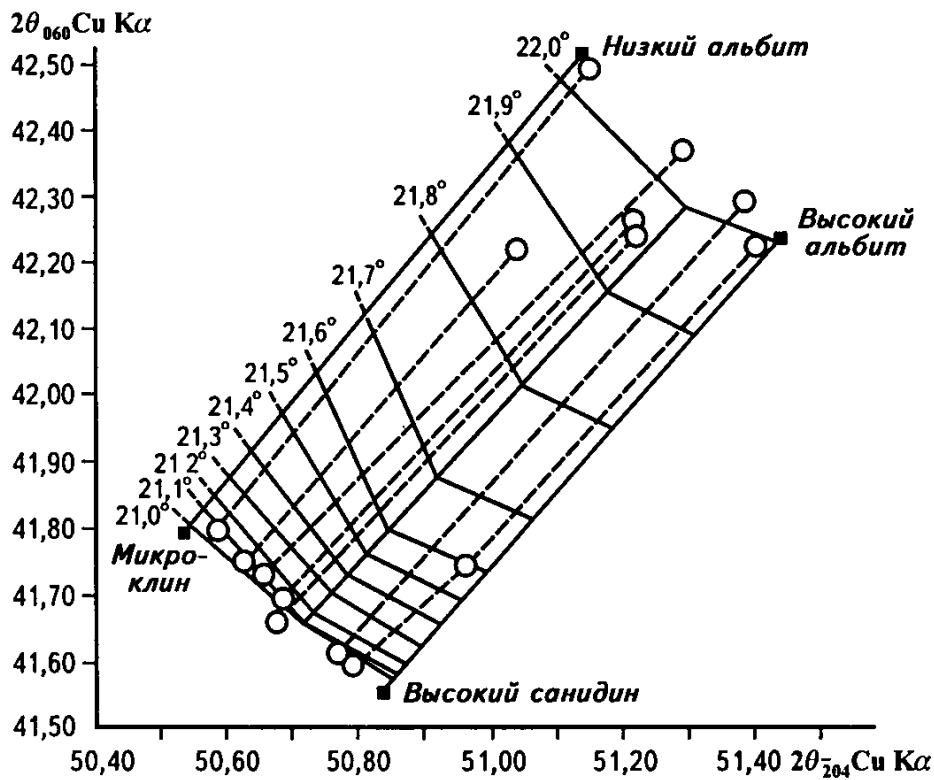


Рис 2 35 Номограмма определения состава и структурного состояния щелочных полевых шпатов по методу трех пиков (по Д Стюарту и Т Райту)

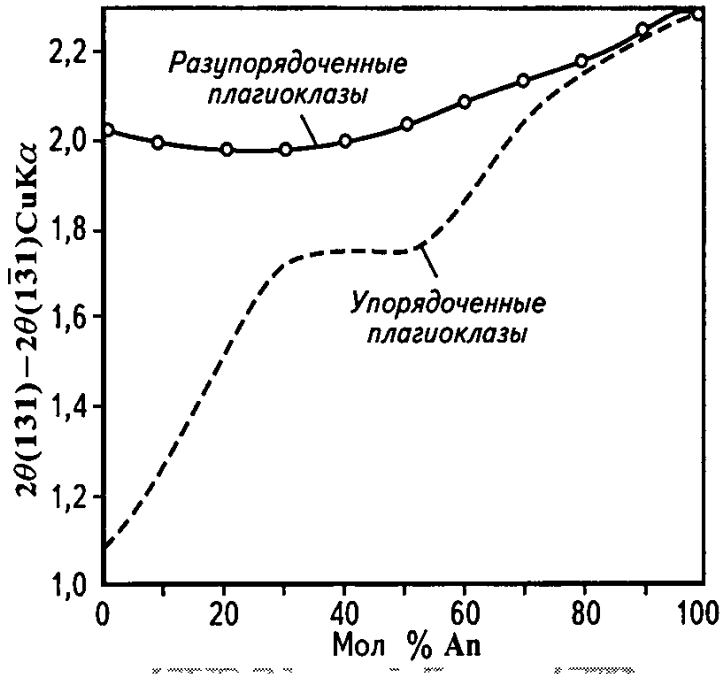


Рис 2 36 Значения  $2\theta(131) - 2\theta(\bar{1}\bar{3}1)$  для упорядоченных и разупорядоченных лагиноклазов в зависимости от состава (по Дж. Смигу)

Двигаясь по кривым  $\bar{2}01$ , получаем для одного состава разные угловые значения рефлексов  $060$  и  $\bar{2}04$ , характеризующие разную упорядоченность. Наоборот, движение по пунктиру характеризует изменение состава полевых шпатов при одинаковом (Si, Al)-распределении. Близость к опорным точкам с известным (Si, Al)-распределением соответствующего полевого шпата служит основным индикатором для диагностики исследуемого образца.



**Определение структурного состояния плагиоклазов** По сравнению со щелочными полевыми шпатами оценка структурного состояния плагиоклазов усложняется из-за различных величин Al/Si отношений у минералов этой серии 1/3 у альбита и 1/1 у анортита. Большое содержание Al у анортита предопределяет исходную разупорядоченность этого элемента между тетраэдрическими позициями в его структуре.

В основу определения Al, Si-упорядочения плагиоклазов положен график зависимости разницы в значениях углов  $2\theta$  рефлексов 131 и  $\bar{1}\bar{3}1$  при съемке на  $\lambda\text{Cu K}\alpha_1$  излучении в зависимости от степени упорядоченного распределения Al (рис. 2.36). Пространство внутри графика между его нижней частью и верхней соответствует переходу от упорядоченных разновидностей (низкий альбит) к разупорядоченным (высокий альбит). По мере приближения к анортитовому составу характер Al, Si-распределения все больше приближается к разупорядоченному, что обусловлено ростом содержания Al во всех четырех тетраэдрических позициях.

### **2.10.2. Рентгеновская диагностика слоистых силикатов**

**Структурные особенности слоистых силикатов** Силикаты со слоями из (Si, O)-тетраэдров – весьма обширная группа породообразующих минералов (11% объемного содержания земной коры), включающая слюды (3,8% мас. земной коры), минеральные компоненты глин и другие минеральные виды.

Структуры основных породообразующих слоистых силикатов в первом приближении можно рассматривать как плотную упаковку анионов O или OH. Меньшие по размеру катионы (Si, Al) размещаются в тетраэдрических позициях, а более крупные (Mg, Fe<sup>2+</sup>, Al, Fe<sup>3+</sup>) – в октаэдрических. Таким образом, осуществляется чередование (Si, O) или (Si, Al, O)-тетраэдрических и октаэдрических слоев. Соединяясь между собой, слои образуют пакеты, которые могут быть двух- или трехслойными (рис. 2.37).

В двухслойном пакете объединяются один тетраэдрический и один октаэдрический слои, т.е. их отношение равно 1/1. Этот тип пакетов называют каолинитовым  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . В трехслойном пакете октаэдрический слой зажат с двух сторон тетраэдрическими, т.е. отношение тетраэдрических слоев и октаэдрических сеток равно 2/1. Этот пакет называется слюдяным.

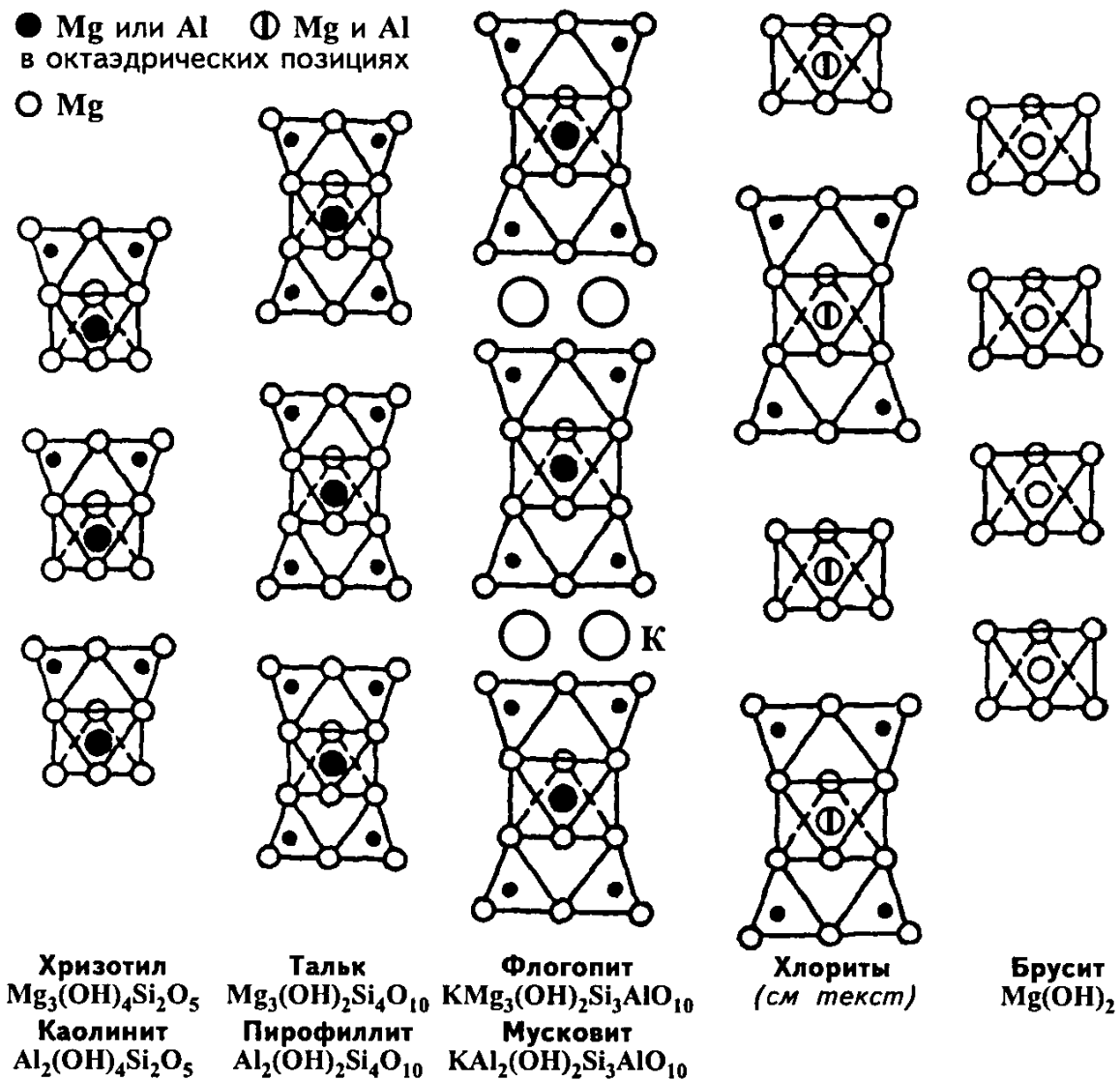


Рис 2 37 **Схема строения слоистых силикатов как результат чередования двух- и трехслойных пакетов и бруситовых слоев**

Между трансляционными трехслойными пакетами может быть вставлен дополнительный слой, по форме аналогичный бруситовому. В данном случае отношение тетраэдрических и октаэдрических сеток равно 2:2, и этот мотив называется хлоритовым (рис 2 38). Без такого октаэдрического прослоя получается структура пирофиллита или талька.

Глинистые минералы принято классифицировать не только на основе типа присутствующих в их структурах пакетов (1:1, 2:1), но и по величинам зарядов этих пакетов ( $x$ ), которые приходится на одну формульную единицу и которые компенсируются внедряющимися в межпакетное пространство катионами. Величины этих зарядов изменяются от 0 у каолинита до 1-2 у слюд с одно- или двухвалентными катионами соответственно. На этом критерии основывается,

в частности, разделение набухающих (способных поглощать воду или другие жидкие вещества) минералов, относящихся к группам смектита ( $x \sim 0,2-0,6$ ) и вермикулита ( $x \sim 0,6-0,9$ ). Наиболее широко распространенным минералом группы смектита является монтмориллонит – диоктаэдрический смектит, в котором межслои заселены катионами Ca и Na. Гидратация этих катионов способна увеличить межслоевое пространство монтмориллонита и, как будет отмечено ниже, на этом явлении основана его рентгеновская диагностика. В отличие от монтмориллонита, большинство минералов группы вермикулита триоктаэдрические, и большой заряд их слоистых пакетов компенсируется гидратированными межслоевыми  $Mg^{2+}$ -катионами. При этом вермикулит не проявляет способности к набуханию за счет расширения межслоевых промежутков, а поглощение молекул жидкой фазы определяется их адсорбцией поверхностью кристаллов.

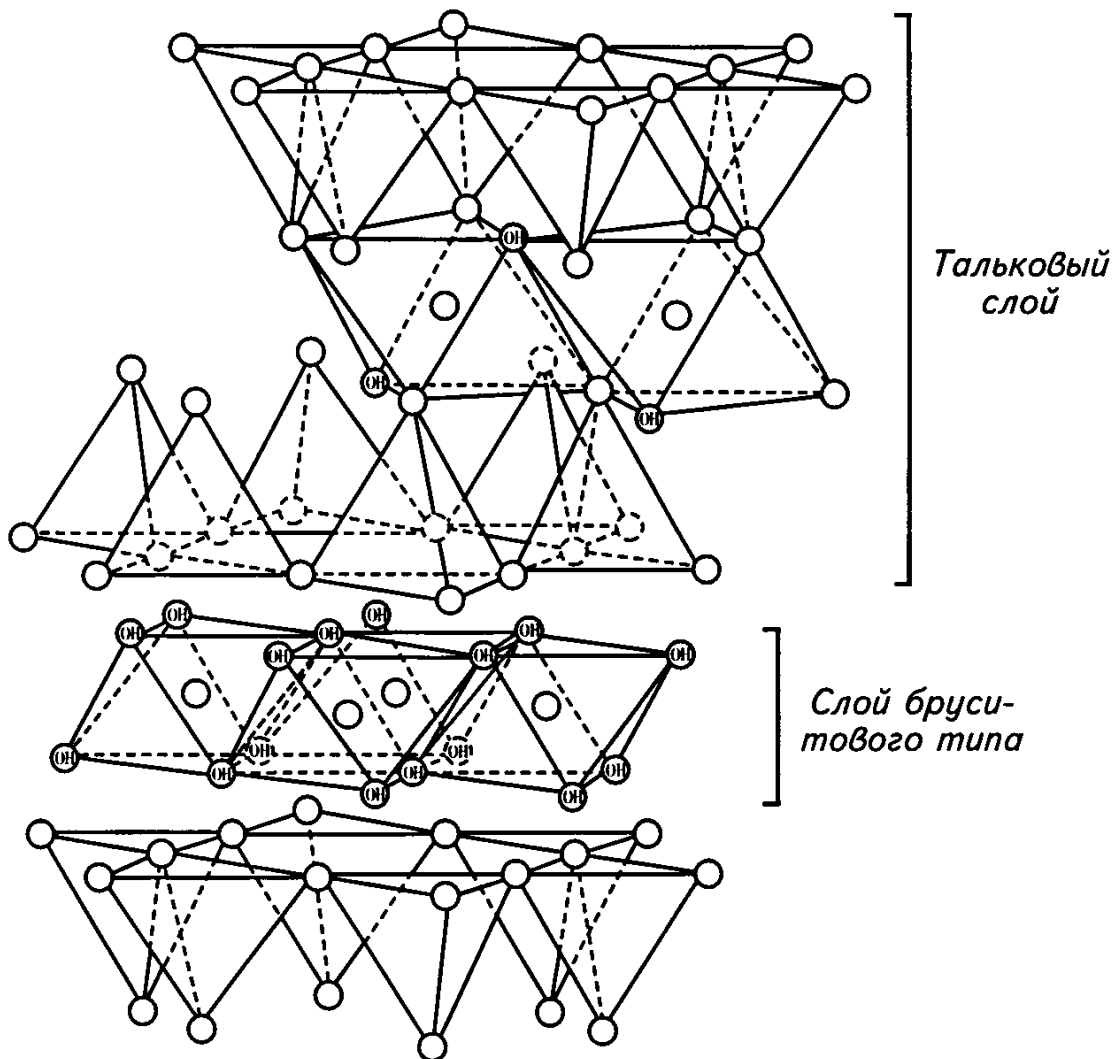
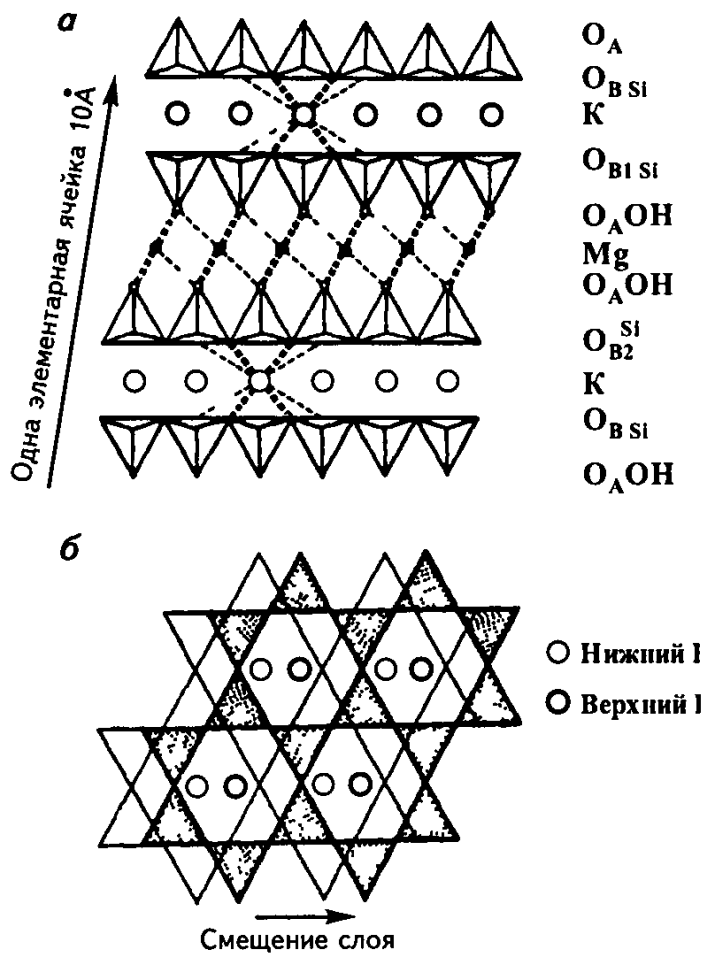


Рис 2 38 Структура хлорита

Монтмориллонит и вермикулит в промежутках между слюдяными пакетами содержат прерывистые бруситовые слои, образованные гидратированными ассоциациями переменного состава из Mg-октаэдров

В октаэдрических слоях двух- и трехслойного пакетов катионы в зависимости от их валентности могут заселять все октаэдрические пустоты (Mg, Fe<sup>2+</sup>) либо 2/3 октаэдрических пустот (Al, Fe<sup>3+</sup> и др.) Первый мотив называется бруситовым (брусит, Mg(OH)<sub>2</sub>), а второй гидраргиллитовым (гидраргиллит, Al(OH)<sub>3</sub>). Слоистые силикаты с бруситовым мотивом заселения октаэдрических пустот относятся к триоктаэдрическому типу, а с гидраргиллитовым – к диоктаэдрическому. В слюдах могут встречаться диоктаэдрические слои (мусковит) и триоктаэдрические (биотит)



При этом для слюд характерна политипия – явление, усложняющее их реальную структуру и заключающееся в различных способах укладки однотипных слоев. Представление о механизме возникновения политипных модификаций дает рис. 2.39, где изображена боковая проекция слюдяных пакетов, расположенных между двумя слоями щелочных катионов. Строение пакетов таково, что сетки, в узлах которых расположены атомы O<sub>В</sub>, образующие основания смотрящих навстречу друг другу Si-тетраэдров, оказываются взаимно сдвинуты.

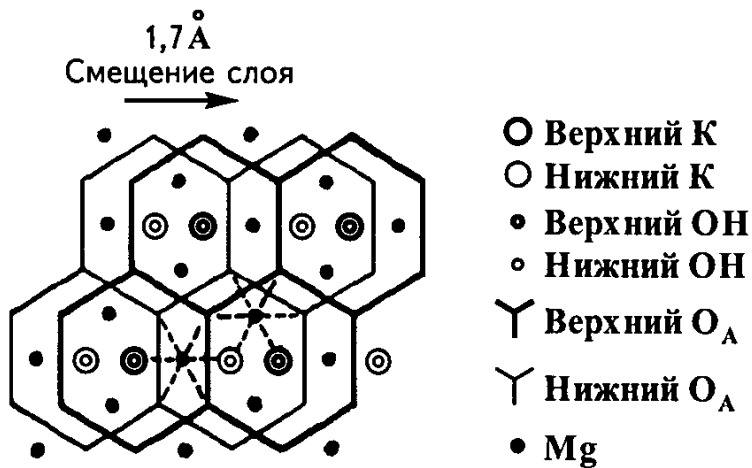
Рис. 2.39 Боковая проекция слюдяных пакетов (а)

O<sub>В</sub> – мостиковые атомы кислорода;

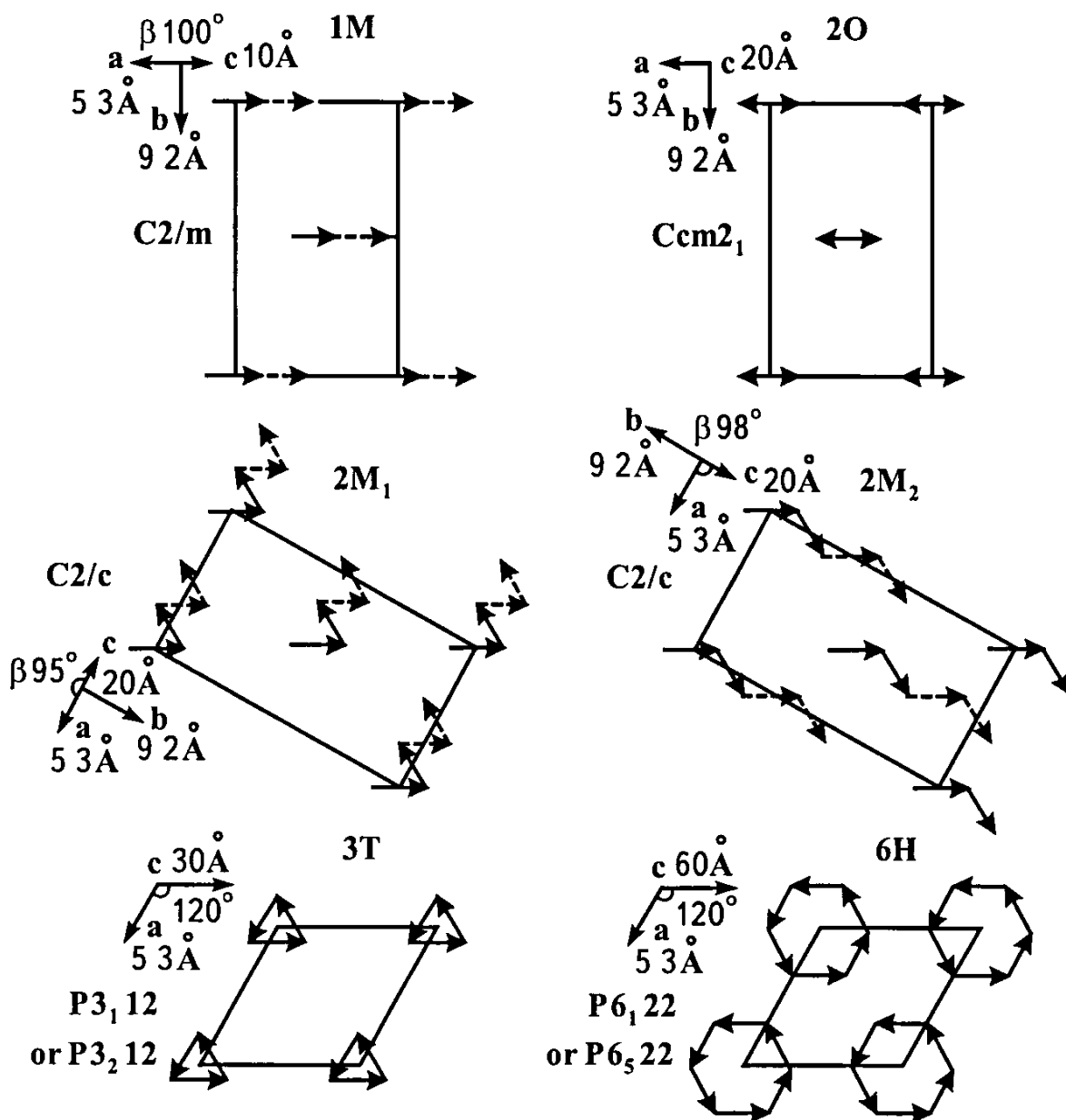
O<sub>А</sub> – концевые атомы кислорода в Si-тетраэдрах.

Взаимный сдвиг сеток, образованных атомами O<sub>В1</sub> и O<sub>В2</sub> (б)

Кружки – проекции трансляционных атомов К



*a*



*b*

Этот сдвиг передан на рис 2 39,б, где показаны сетки из мостиковых атомов О, соответствующие уровням  $O_{B1}$  и  $O_{B2}$  на рис 2 39,а и непосредственно контактирующие со слоями из К-атомов. Взаимное расположение этих слоев – основа для понимания формирования политипов (рис 2 40). Так, если сетка  $O_{B1}$  следующего пакета повторяет сетку  $O_{B2}$ , то образуется моноклинный политип 1М, в символе которого цифра указывает, что трансляция вдоль *c*-оси соответствует толщине одного пакета, а буква М – на моноклинную сингонию, предполагающую косо́й сдвиг соседних пакетов вдоль *c* оси.

В другом варианте сетки  $O_{B1}$  одного пакета и  $O_{B1}$  другого расположены одинаково, но принадлежащие им сетки  $O_{B2}$  сдвинуты в разные стороны вдоль *a*-оси. В этом случае образуется ромбический политип, в котором трансляция вдоль *c* оси равна толщине двух пакетов. Другие политипы получаются при взаимном развороте пакетов, когда в проекции (001) вектор сдвига соседних пакетов не совпадает с одной из координатных осей. Результирующее смещение отмечено подстрочным индексом, указывающим вдоль какой из осей оно происходит (например,  $2M_1$  – итоговое смещение вдоль оси [100] (см рис 2 40)).

Слюды определенного состава кристаллизуются в конкретных политипных модификациях. Например, диоктаэдрические слюды – 2М, а триоктаэдрические – 1М или 3Т. Диагностика политипов играет определенную индикаторную роль. Так, согласно С В Соболевой, политип 1М мусковита приурочен к полям развития полиметаллической и золотой минерализации.

Тетраэдрические сетки упомянутых выше минералов представляют собой полярные (неразделенные вершины у всех тетраэдров ориентированы одинаково) слои с шестерными алюмокремнекислородными кольцами. Их можно рассматривать как результат объединения бесконечного числа пироксеновых цепочек. Вместе с тем среди силикатов со структурами, содержащими сетки из шестерных (Si, O)-колец, выделяются ленточно-слоистые, в слоях которых чередуются ленты с противоположной ориентацией свободных тетраэдрических вершин.

**Рис 2 40** Схема, иллюстрирующая взаимный сдвиг обращенных навстречу друг другу (Si, O)-сеток в слюдяных пакетах (а).

**Механизм формирования шести различных политипов в структурах слюд (б) (по Дж.Смиту и Г Йодеру)**

**Стрелки соответствуют направлениям сдвига сеток, образованных мостиковыми атомами кислорода  $O_B$**

Такие слои в структуре палыгорскита характеризуются сменой ориентировки тетраэдрических вершин полосами из двух пироксеновых цепочек, а в сепиолите – полосами из трех пироксеновых цепочек (рис 2 41,а, б)

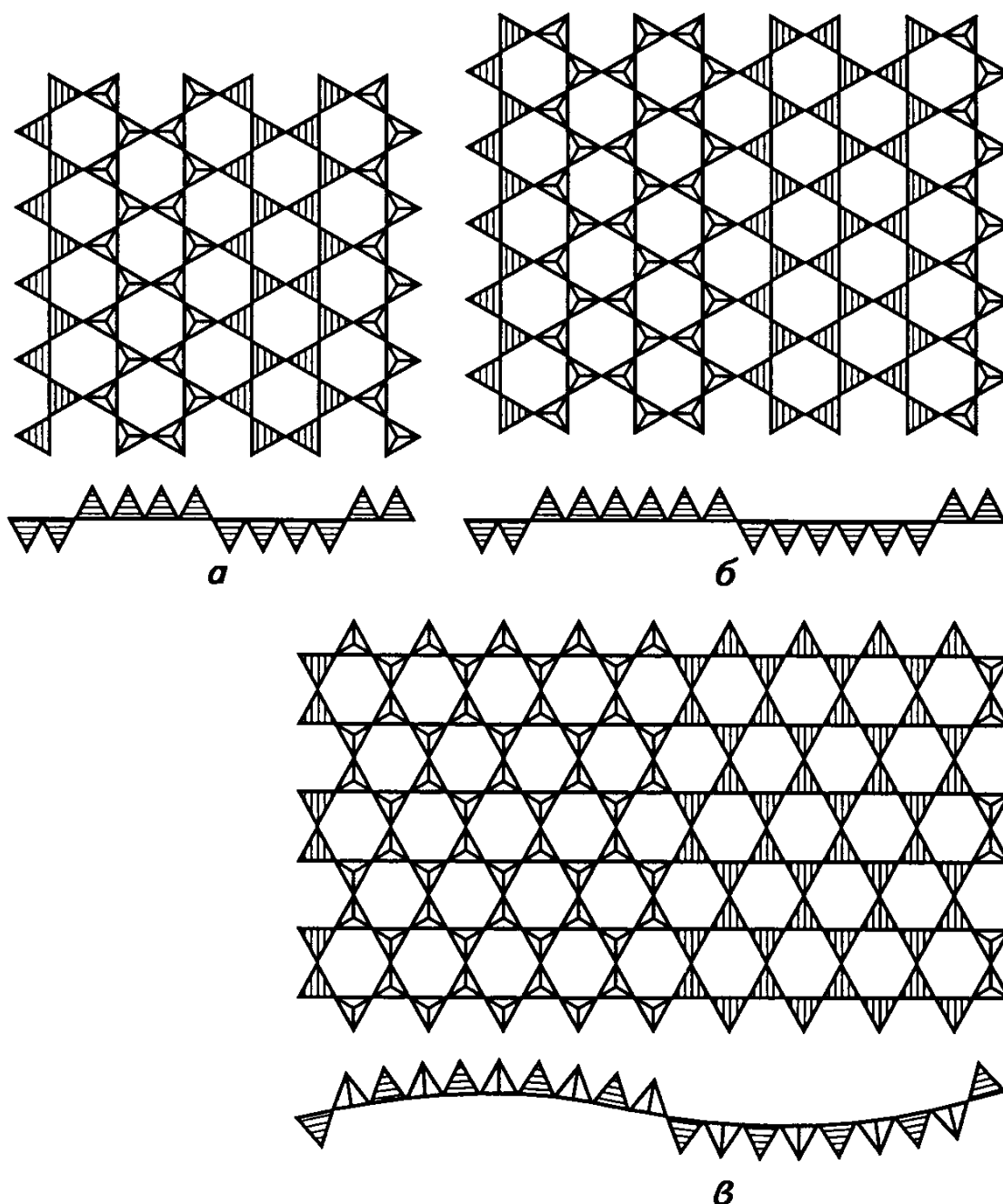


Рис 2 41 (Si, O)-комплексы в структурах ленточно-слоистых силикатов палыгорскита (а) и сепиолита (б).  
Изгиб (Si, O)-сеток при контакте со слоем из Mg-октаэдров в структуре антигорита (в)

Интересны деформации слоистых пакетов в серпентиновых минералах – хризотиле и антигорите. Из-за несоответствия – различной

величины ионных радиусов Mg, с одной стороны, и Si – с другой, для двухслойных пакетов, ограниченных, с одной стороны, кремнекислородной сеткой, а с другой – бруситовым  $Mg(OH)_2$ -слоем, характерна ярко выраженная тенденция к сворачиванию (рис 2 41,в) При этом кремнекислородные слои оказываются с внутренней стороны свернувшихся серпентиновых пакетов с наружными бруситовыми слоями В хризотиле такие пакеты сворачиваются в трубки, а в антигорите возникают волнистые слои, в соседних полуволнах которых неразделенные вершины Si-тетраэдров “смотрят” в противоположные стороны Среди слоистых силикатов, и прежде всего глинистых минералов, распространены смешанослойные структуры, в которых с разным содержанием и разной степенью порядка – беспорядка чередуются слои разных типов и состава Наиболее распространены смешанослойные минералы, в структурах которых трехъярусные блоки из двух обращенных друг к другу тетраэдрических сеток с заключенным между ними слоем из катионных октаэдров разделены разными по

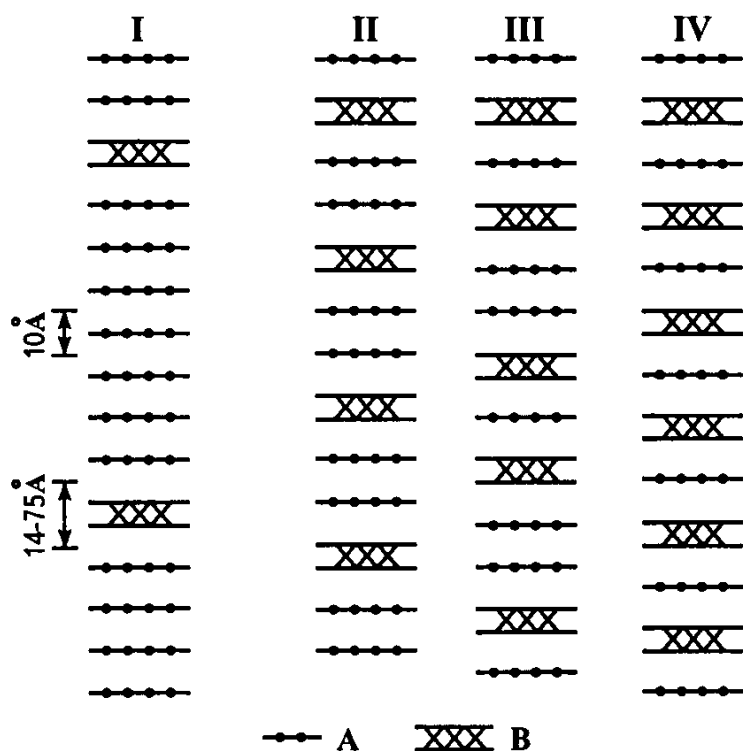


Рис 2 42 Схематическое изображение структур смешанослойных минералов из одинаковых гетерополиэдрических пакетов и различных межслоевых прослоек А и В.

I-IV – разные способы чередования прослоек

разными по составу и строению межслоевыми промежутками В последние годы были установлены смешанослойные структуры, в которых встречаются силикатные слои разного типа, например структуры с чередующимися трех- и двухъярусными блоками, в которых слой из катионных октаэдров непосредственно связан лишь с одной тетраэдрической сеткой (рис 2 42) В рассмотренных структурах тетраэдры в сетках из шестерных колец имеют по три мостиковых и одной концевой вершине



Соответственно легко вывести их формулу  $\text{SiO}_{n3.05} = \text{SiO}_{2.5}$  или после умножения стехиометрических коэффициентов на 2 –  $\text{Si}_2\text{O}_5$  (или на 4 –  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ )

**Особенности рентгенографии слоистых силикатов** Рассмотренные выше структурные особенности слоистых силикатов позволяют понять методические приемы, используемые при их рентгенографической диагностике. Прежде всего следует отметить, что размер частиц глинистых минералов, в основном представленных слоистыми силикатами, 0,0001-0,001 мм. Высокая дисперсность и соответственно большая электрически заряженная поверхность таких частиц способствует их сцеплению, в результате чего их поверхностная энергия уменьшается. Поэтому в земной коре глинистые минералы встречаются преимущественно в виде ассоциаций, состоящих из нескольких минералов. Образование и состав этих ассоциаций зависят от условий кристаллогенезиса, а также типа исходных пород. Под электронным микроскопом глинистые минералы отчетливо различаются своей морфологией. Однако этот способ их диагностики становится значительно надежнее лишь в сочетании с рентгенографией.

*Слюда* Эта группа слоистых силикатов, прежде всего, отличается размером параметра  $c \sim 10 \text{ \AA}$ , с которым связано появление индикаторного рефлекса 001 с  $d \sim 10 \text{ \AA}$ . Подобное межплоскостное расстояние характерно и для рефлекса 001 у галуазита – родственного каолиниту минерала, у которого межслоевые промежутки заполнены молекулами воды. Однако в отличие от слюды, прогрев галуазита при 100-400°C приводит к удалению воды из межслоев и необратимому сокращению  $d_{001}$  до  $\sim 7,2 \text{ \AA}$ .

Между собой слюды различать довольно трудно. Основные различия у слюд одной политипной модификации связаны с положением рефлекса 060 и интенсивностью базальных отражений 00 $l$  (в частности, 002 с  $d \sim 4,99 \text{ \AA}$ ). Диоктаэдрические K, Al-мусковиты и Li-слюды характеризуются межплоскостным расстоянием  $d_{060} = 1,50 \text{ \AA}$  и интенсивным рефлексом 002, сопоставимым с наиболее яркими отражениями 001 и 003 (рис. 2.43). У триоктаэдрических (Mg, Fe)-биотитов и Mg-флогопитов  $d_{060} = 1,53 - 1,55 \text{ \AA}$ , а рефлекс 002 слабый или отсутствует. Однако эти не очень существенные различия в ряде случаев оказываются не слишком очевидными. Так, в мусковите повышение содержания  $\text{Fe}^{3+}$  (при этом слюда остается диоктаэдрической) приводит к снижению интенсивности отражения 002, и лишь  $d_{060} = 1,50 \text{ \AA}$  указывает на отличие этого минерала от флогопита и биотита. Такой пример показывает, что для надежной диагностики слоистых силикатов необходимо использовать данные рентгенографии в сочетании с результатами химического анализа, электронной микроскопии, кристаллооптики и других методов.

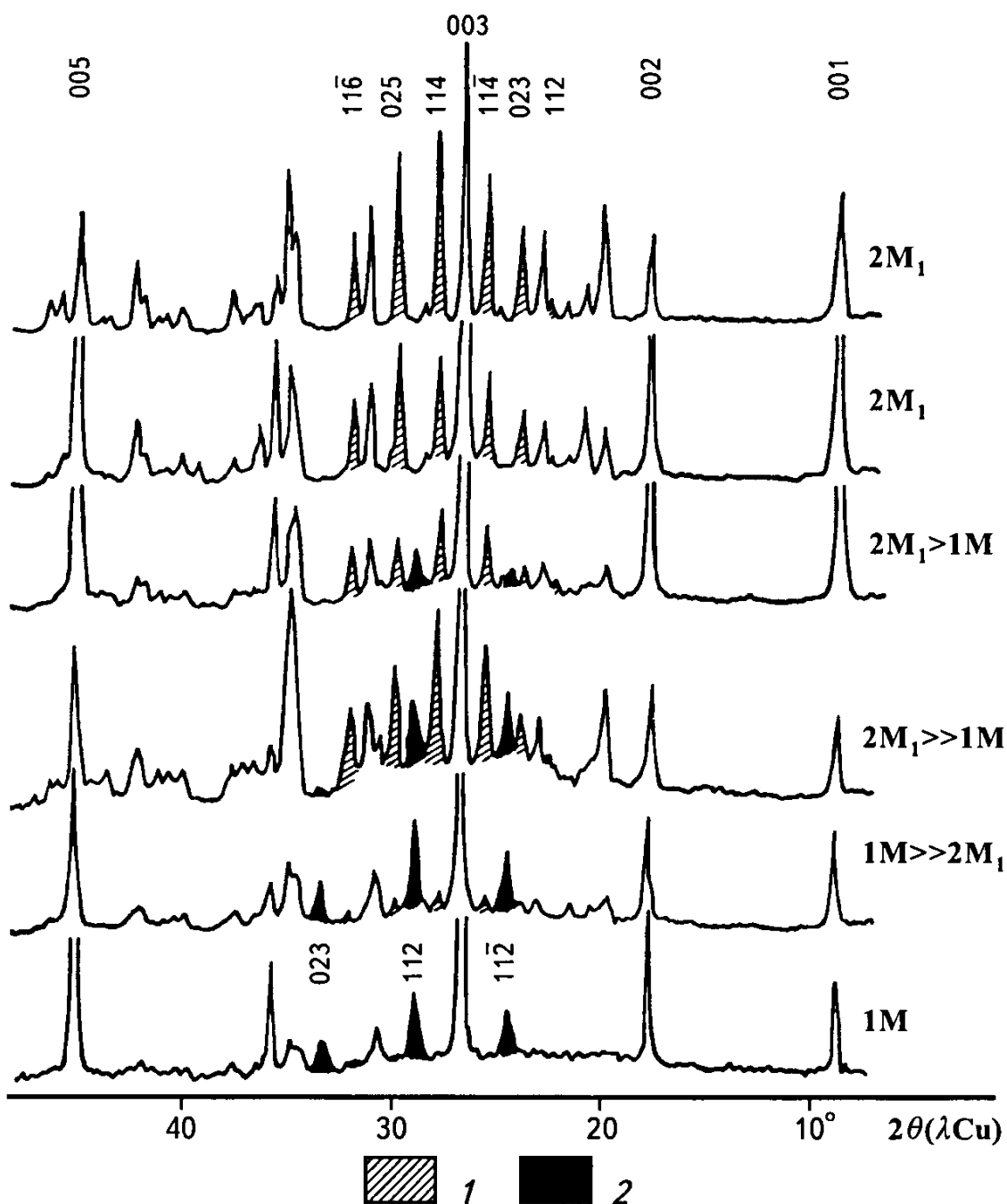


Рис 2 43 Дифрактограммы литиевых слюд

1 – рефлексы, характерные для поли типа  $2M_1$ , 2 – для  $1M$

При определении поли типных модификаций слюд порошковый рентгендифракционный метод обладает еще более ограниченными возможностями. Так, с его использованием оказывается невозможно различить  $1M$  и  $3T$  поли типы в триоктаэдрических слюдах, которые могут быть идентифицированы на основе монокристаллической съемки. Некоторые различия дифрактограмм, полученных при съемке поли типных модификаций  $2M_1$  и  $1M$  литиевых слюд, иллюстрирует рис 2 43.

**Хлориты** Одна из основных проблем рентгеновской диагностики слоистых силикатов заключается в текстурировании подготовленного для съемки порошкового препарата из-за пластинчатой формы микрочастиц. По этой причине на дифрактограммах от таких ориентированных образцов в области относительно небольших углов  $\theta = 1,5 - 16^\circ$  фиксируются в первую очередь базальные отражения  $00l$ , что не позволяет надежно идентифицировать минералы с периодами повторяемости, кратными  $7 \text{ \AA}$ . Однако последовательная обработка подготавливаемых для съемки образцов, включающая их насыщение органическими жидкостями, прокаливание и другие способы обработки, позволяет в некоторых случаях отнести анализируемые кристаллические фазы к определенным группам семейства глинистых минералов.

Представление об осложняющих обстоятельствах при таком анализе дает следующий пример. Отражение  $001$  с межплоскостным  $d \sim 14 \text{ \AA}$  можно получить на рентгенограммах большого числа слоистых  $2:1$  силикатов: хлорита, вермикулита, монтмориллонита и других минералов этой группы, характеризующихся параметром  $c \sim 14 \text{ \AA}$ . Кроме того, этот же рефлекс, но с индексом  $002$  может присутствовать и на рентгенограмме каолинита с пакетами  $1:1$ , параметр  $c$  которого  $\sim 7 \text{ \AA}$ . В результате насыщения глицерином или этиленгликолем образцов указанных минералов структура каолинита не меняется, поскольку крупные органические молекулы слишком велики, чтобы проникнуть в его узкое межслоевое пространство.

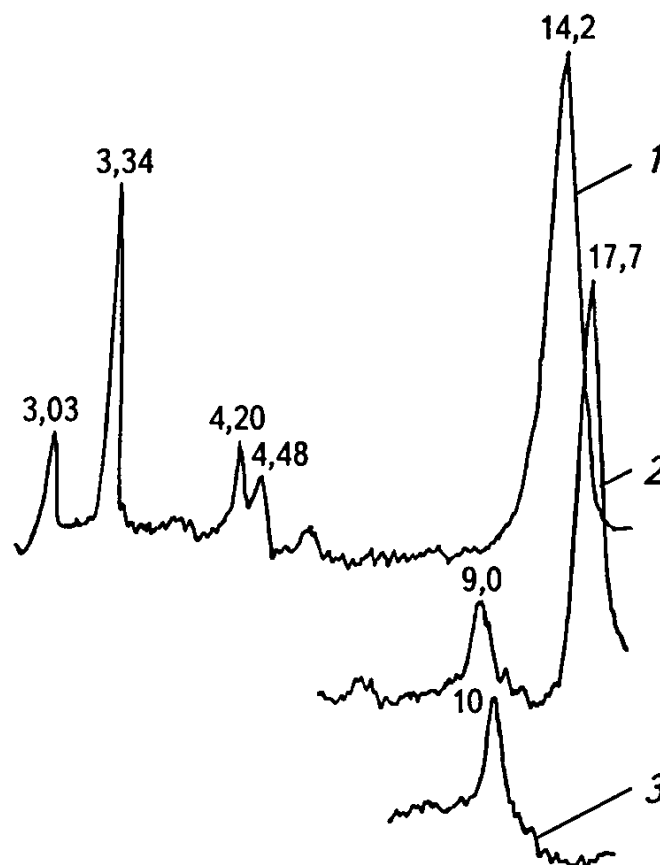


Рис 2.44. Последовательные этапы рентгеновской диагностики монтмориллонита

1 – исходный образец; 2 – насыщенный глицерином; 3 – после прокаливания

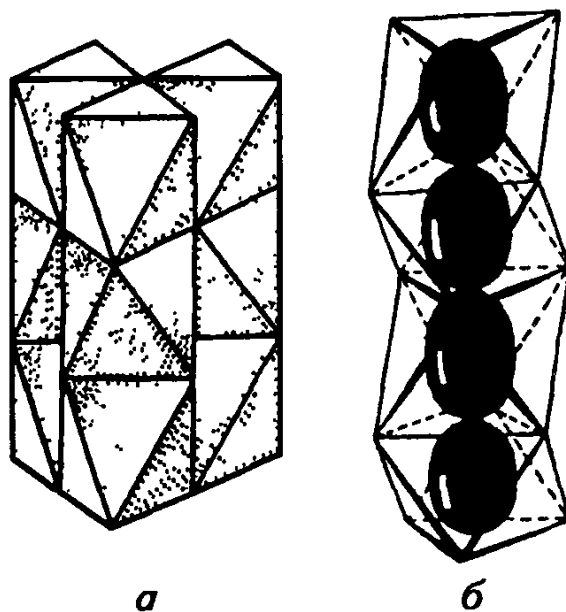
Также не изменится при насыщении указанными веществами положение базальных рефлексов в рентгendifракционных спектрах слюд и хлоритов, у которых в заполненные катионами или бруситовыми прослоями промежутки между пакетами 2 1 не могут внедриться дополнительные молекулы. В отличие от них, межслоевое пространство монтмориллонита весьма рыхлое, способное вместить крупные органические молекулы. В результате насыщение образцов этого минерала приводит к раздвиганию пакетов 2 1, к увеличению межплоскостного расстояния  $d_{001}$  до 17,6 Å и смещению соответствующего базального рефлекса. Процесс внедрения атомов или молекул в межпакетное пространство различных слоистых структур, сопровождающийся увеличением межплоскостных расстояний и смещением базальных рефлексов, получил название интеркаляции. Если после этого насыщенный образец монтмориллонита прокалить, то молекулы в межслоях подвергнутся разрушению, а межплоскостное расстояние базального рефлекса  $d_{001}$  сократится до ~10 Å (рис. 2.44).

В заключение этого раздела следует отметить, что рентгеновской диагностике глинистых минералов посвящено большое число работ. Рассмотренные выше примеры дают лишь некоторое представление об их проблематике и путях решения этой исключительно сложной задачи.

### **2.10.3. Определение состава пирротина, арсенипирита и пирита по рентгенографическим данным**

**Пирротин.** В модификациях ZnS, как и в пирите, комплектация благородногазовых оболочек вокруг атомов металла происходит за счет донорных электронов, предоставляемых атомами, способными переходить в анионное состояние. При недостатке таких электронов полиэдры атомов металла группируются в кластеры. В результате непосредственный контакт атомов металла приводит к образованию между ними металлических связей, в которые вовлекаются электроны, дополняющие их внешние валентные атомные оболочки и определяющие полупроводниковые и магнитные свойства таких халькогенидов. Этот тип связи характерен для пирротина, характеризующегося дефицитом железа. Это происходит за счет того, что при росте кристаллов пирротина часть ионов  $Fe^{2+}$  заменяется ионами  $Fe^{3+}$  по схеме  $3Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + \square$  ( $\square$  – вакансия, т.е. незанятый железом узел кристаллической решетки). В результате формулы разных проб пирро-

тина могут быть представлены как  $Fe_{0.89}S$ ,  $Fe_{0.91}S$  и т.д., а в общем виде —  $Fe_{1-x}S$ . Обычно такие формулы записываются как  $Fe_8S_9$ ,  $Fe_{10}S_{11}$ , поскольку их вид не противоречит принципу стехиометричности и простым дальтоновским соотношениям между числами атомов. В структурном отношении пирротин — сложная производная никелина NiAs, в которой часть октаэдров, образованных расположенными по закону гексагональной плотнейшей упаковки атомами S, оказывается незаселенной атомами Fe. Эта же структура, но без Fe-вакансий соответствует троилиту FeS (рис. 2.45, а). Как отмечалось, основная часть катионов Fe в пирротине находится в двухвалентном состоянии, а значительно меньшая — в трехвалентном. Г. Б. Бокий с соавторами допускают, что все железо в пирротине оказывается двухвалентным, а часть атомов S вместе с протонами образуют группы (SH). Так или иначе катионы  $Fe^{2+}$ , как и в пирите, для комплектации криптоновой электронной оболочки нуждаются в 6 парах добавочных электронов. В пирротине на один катион  $Fe^{2+}$  приходится приблизительно один анион  $S^{2-}$ , который в состоянии предоставить только 4 электронные пары. Кроме того, для  $Fe^{2+}$  в пирротине обосновано высокоспиновое состояние с радиусом 0,78 Å (радиус  $Fe^{2+}$  в низкоспиновом состоянии в пирите — 0,61 Å). Эти предпосылки определяют образование структуры пирротина, в которой Fe-октаэдры выстраиваются в колонки “ложась” один на другой общей гранью, что позволяет атомам Fe непосредственно обмениваться собственными электронами (рис. 2.45, б). В итоге образования таких металлических связей каждый катион  $Fe^{2+}$  получает, помимо 8 электронов, предоставляемых серой, еще 4 и полностью заполняет свою внешнюю валентную оболочку.



**Рис. 2.45 Структура троилита FeS (структурный тип NiAs) с полностью занятыми атомами Fe октаэдрическими пустотами (а). Колонки из связанных по граням октаэдров с атомами Fe, непосредственно обменивающимися электронами, в структуре пирротина (б)**

Нехватка предоставляемых серой электронов – причина присутствия в пирротине значительных количеств металлов со следующими за Fe порядковыми номерами Co, Ni и Cu. Большие порядковые номера этих атомов предполагают, что их электронные оболочки заполнены в большей степени, т.е. они нуждаются в меньшем количестве дополнительных электронов по сравнению с Fe. Таким образом, пирротин – один из основных природных источников Ni.

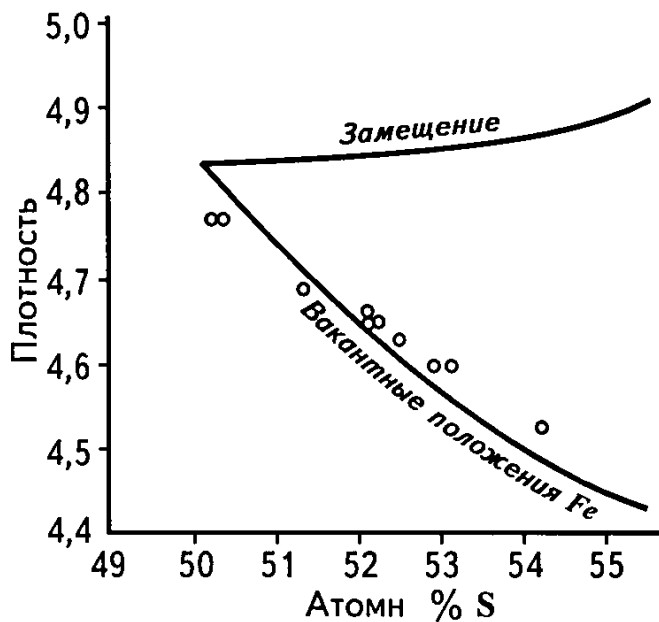


Рис 2.46 Зависимость плотности пирротина от его состава

Помимо производной от NiAs гексагональной модификации с переменным составом  $Fe_{1-x}S$ , пирротин характеризуется и моноклиной формой с более или менее постоянным составом  $Fe_7S_8$ . В формулах обеих модификаций фиксируется преобладание серы над железом. При этом трудно предполагать, что “лишние” атомы S разместятся в структурных пустотах, которые для них слишком малы. Вариации состава пирротина

можно объяснить замещением части атомов Fe на S либо отсутствием части атомов Fe. Для ответа на этот вопрос Г. Хегг и И. Саксдорфф в 1933 г. оценили содержание S в различных образцах и в рамках обеих моделей рассчитали теоретические величины их плотности на основе определенных размеров элементарных ячеек. Полученные таким путем теоретические значения сопоставлялись с экспериментальными и, таким образом, было доказано отсутствие в структуре пирротина части атомов Fe (рис. 2.46).

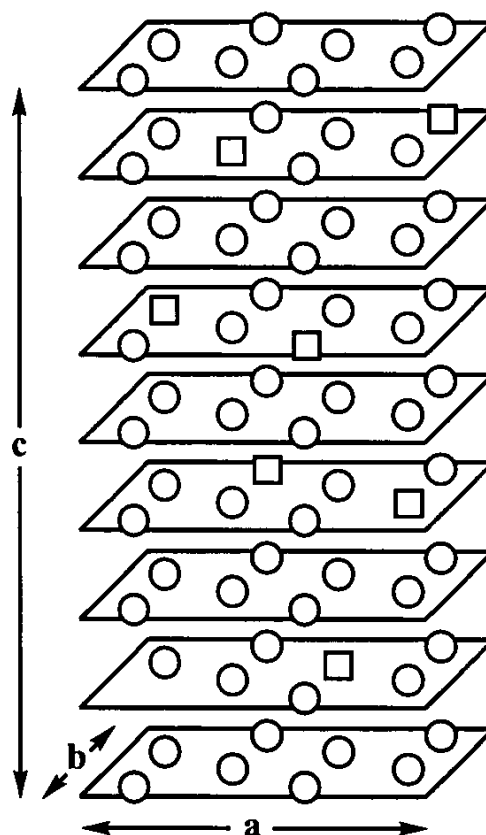
Для гексагонального пирротина характерна политипия, в результате которой меняется число октаэдрических слоев вдоль оси c, т.е. при сохранении параметра  $a = 3,44 \text{ \AA}$  параметр c может возрасти от  $5,73 \text{ \AA}^*$  до  $5,73 \cdot 11 \text{ \AA}$ .

\* Этому размеру соответствует структура с двумя октаэдрическими слоями

Рис 2 47 Схематическое изображение структуры пирротина с атомами Fe, расположенными в каждом втором слое вдоль оси [001]

Моноклинная модификация пирротина характеризуется постоянством состава  $Fe_7S_8$  и параметров элементарной ячейки  $a = 12,78 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,86 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,90 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117,28^\circ$ . В ее структуре катионные вакансии сосредоточены в каждом втором октаэдрическом слое (рис 2 47)

Диагностика гексагональной и моноклинной модификаций пирротина играет определенную индикаторную роль, поскольку, согласно Р Г Арнольду, кристаллизация гексагональной фазы происходит при более  $290^\circ\text{C}$ . Повышение температуры кристаллизации при этом сопровождается увеличением катионных вакансий (уменьшением % ат Fe + Ni + Co + Cu) в гексагональной модификации



**Состав гексагональной модификации пирротина** Для оценки состава гексагональной фазы Р Г Арнольд и А Е Райхен предложили использовать межплоскостное расстояние  $d_{102}$ . Уменьшение % ат металлических компонентов  $\frac{Fe + Ni + Co + Cu}{Fe + Ni + Co + Cu + S} \cdot 100$  при уменьшении  $d_{102}$  показано на рис 2 48

**Определение содержания различных модификаций пирротина** При съемке моноклинной модификации единый рефлекс  $(102)$  гексагональной фазы расщепляется на два  $202$  и  $2\bar{0}2$  (индексы соответствуют моноклинной ячейке с параметром  $a = 6,39 \text{ \AA}$ ) с одинаковой интенсивностью. Смесь гексагональной и моноклинной фаз проявляется в том, что рефлекс  $2\bar{0}2$ , расположенный на большем угле, имеет меньшую интенсивность по сравнению с рефлексом  $202$ , который, согласно данным Р Г Арнольда, рассматривается как результат сложения интенсивностей одного максимума из дублета моноклинной фазы и максимума  $102$  гексагональной фазы (рис 2 49). Определение количественного содержания обеих фаз пирротина в природных смесях проводится на основе графиков А Грэхэма (рис 2 50)

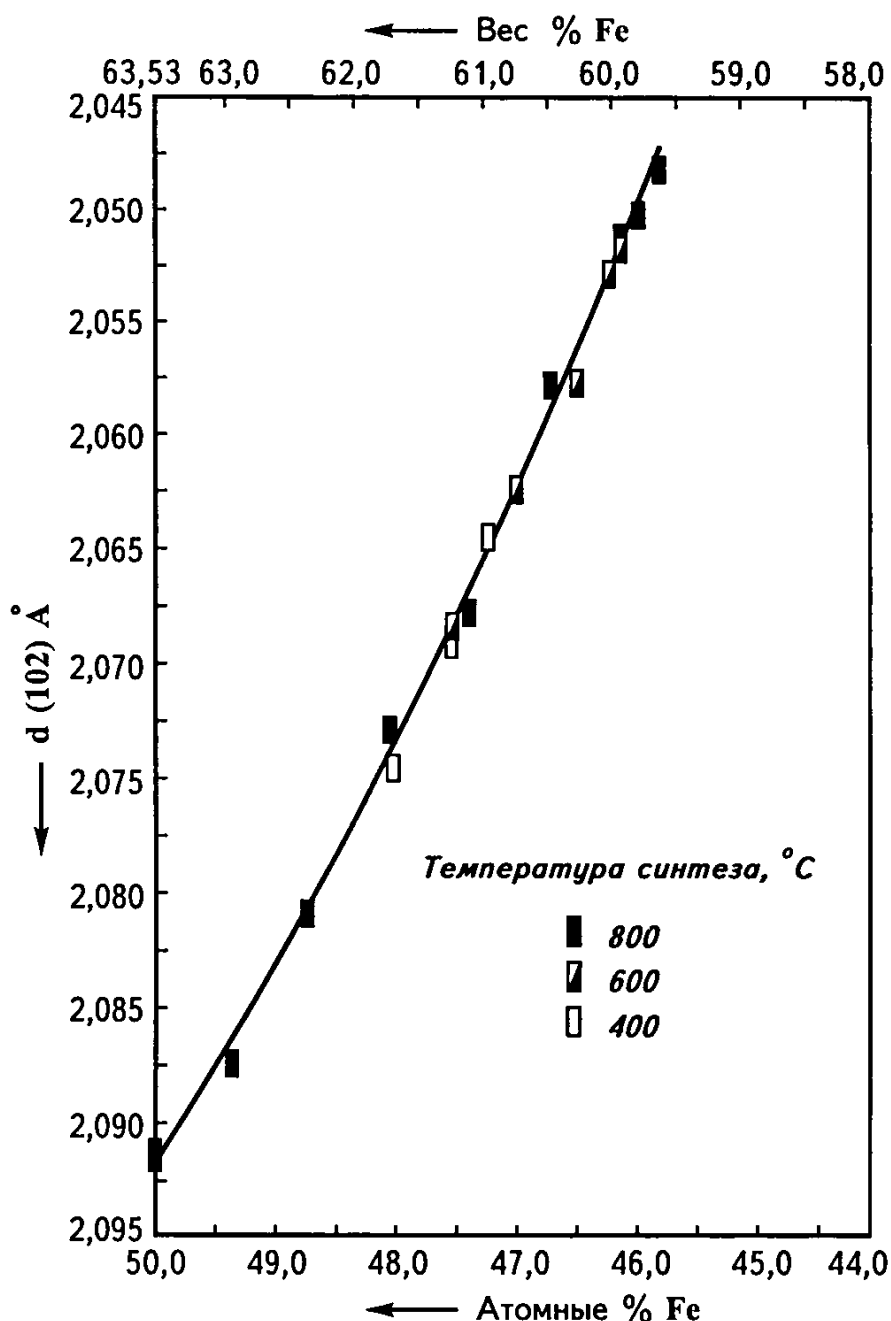


Рис 2 48 График зависимости межплоскостного расстояния  $d_{102}$  от содержания Fe в гексагональном пирротине

При количественной оценке соотношения гексагональной и моноклинной форм пирротина в смеси с магнетитом или троилитом усложняющим обстоятельством оказывается наложение пика (102) троилита на пик (202) пирротина. При этом индикатором присутствия магнетита является наличие рефлексов, соответствующих отражениям от плоскостей с межатомными расстояниями  $d = 2,09 \text{ \AA}$  и  $d = 2,53 \text{ \AA}$ , которые отсутствуют у пирита и пирротина, а подтверждением троилита – только рефлекс с  $d = 2,09 \text{ \AA}$



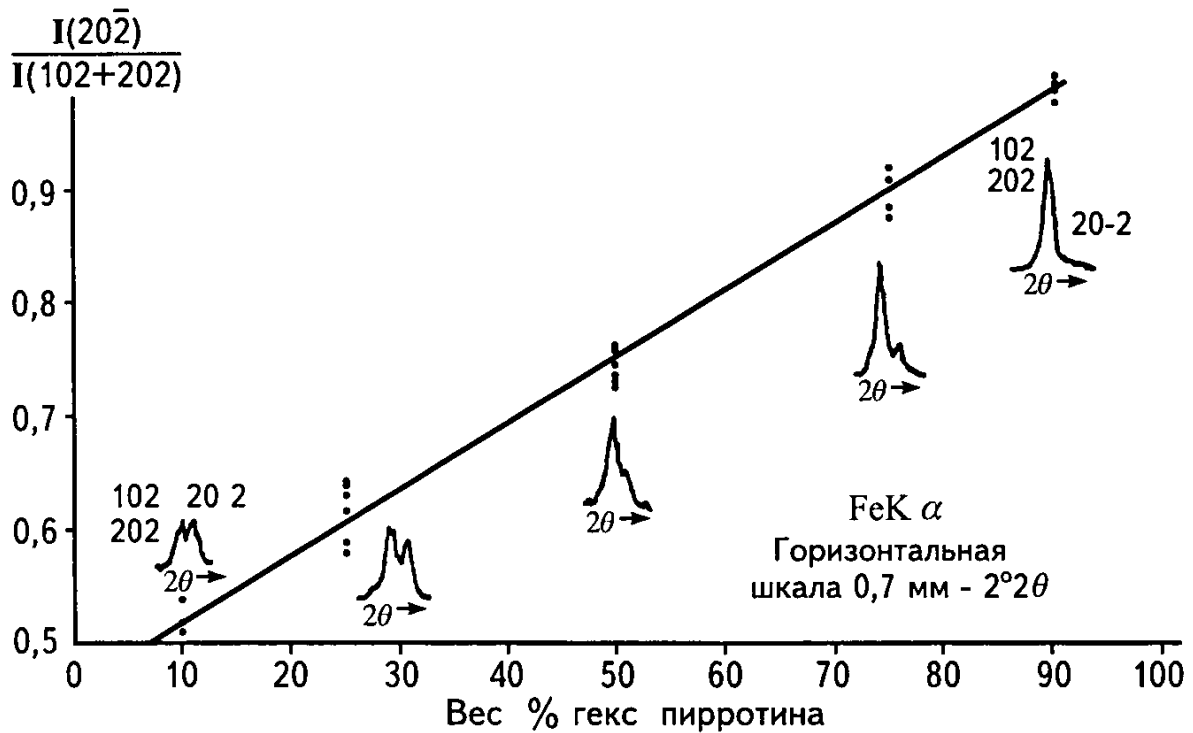


Рис 2 49 Соотношение интенсивности рефлексов 102 гексагональной модификации пирротина и рефлексов 202 (перекрывается с отражением 102 гексагональной фазы) и 202 моноклинной модификации

Незначительные высоты этих наиболее интенсивных максимумов в мономинеральных спектрах магнетита и троилита указывают на их присутствие в количествах, не превышающих 20% мас , т е , согласно Ю Н Нерадовой и др , это не должно сказаться на результатах оценки соотношения гексагональной и моноклинной форм пирротина

*Арсенопирит* Структура арсенопирита  $FeAsS$  подобно пириту  $FeS_2$  содержит отрицательно заряженные гантели, однако атомы в гантелях  $[AsS]$  неравноценны (рис 2 51), и это одна из причин понижения симметрии данного минерала до моноклинной с пространственной группой  $P 2_1/c$

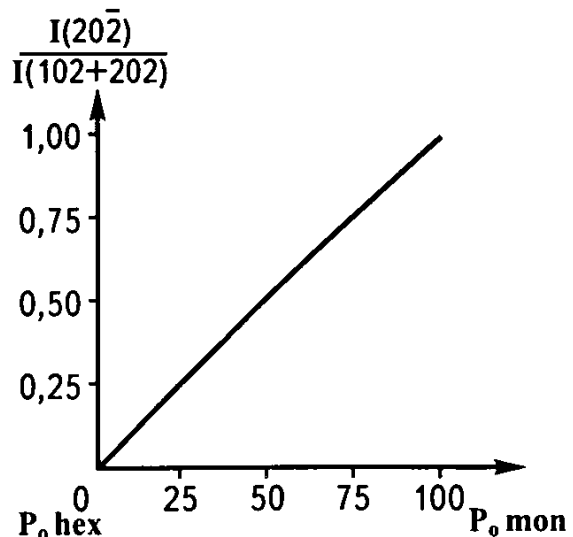
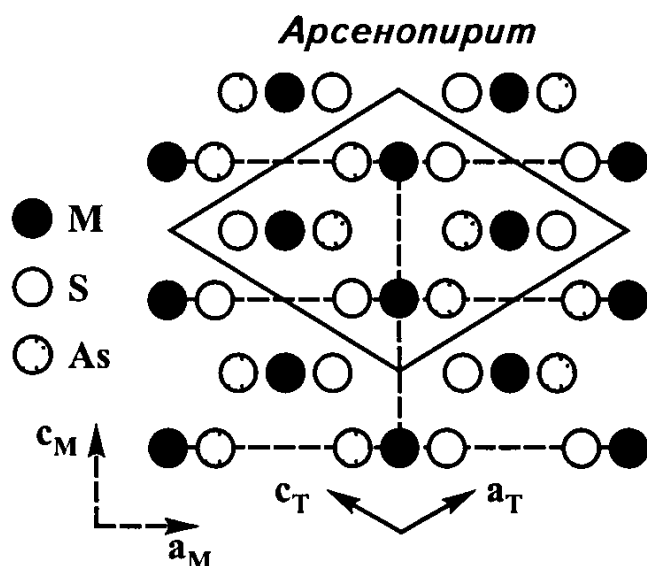


Рис 2 50 График для определения содержаний гексагональной и моноклинной модификаций пирротина



**Рис 2 51 Проекция структуры  
арсенопирита вдоль [010]  
Индексы М и Т относятся  
к моноклинной и триклинной ячейкам  
соответственно**

В отдельных образцах отмечено упорядочение атомов в гантелях, приобретающих состав  $[S_2]$  и  $[As_2]$  При этом атомы Fe разбиваются на две системы с разным окружением  $4S + 2As$  или  $4As + 2S$ , в отличие от атомов Fe в обычном арсенопирите, окруженных  $3S + 3As$

Для арсенопирита  $FeAsS$  характерна довольно значительная вариация состава, проявляющаяся в повышении и понижении отношения серы к мышьяку от  $FeAs_{1.08}S_{0.92}$  до  $Fe_{0.99}As_{0.86}S_{1.14}$  Эти из-

менения в той или иной форме установлены во всех месторождениях арсенопирита Экспериментальное исследование системы Fe – As – S позволило определить устойчивость арсенопирита в области температур 400-750°C При этом отношение S/As зависит от температуры синтеза, увеличиваясь при ее понижении

Широкий диапазон условий существования арсенопирита в земной коре определяет его присутствие в рудах большинства гидротермальных колчеданных месторождений При этом состав арсенопирита непосредственно зависит от типа минерализации гидротермального месторождения Схематически, по данным С Г Суставова, эта зависимость может быть представлена в следующем виде

	Ранняя минерализация		Поздняя минерализация	
Минеральный тип	Sn, W, Mo	Au, Fe, Bi	Cu, Pb, Zn	Sb, Ag, Hg
S/As	0,818 0,906	0,906 1,105	1,105 1,222	1,222 1,351

Таким образом, состав арсенопирита может служить основой для выявления типа минерализации гидротермального оруденения Это заключение имеет важное практическое значение, поскольку арсенопирит является сопутствующим минералом золотоносных месторождений Содержание золота в арсенопирите достигает 1 кг на 1 т

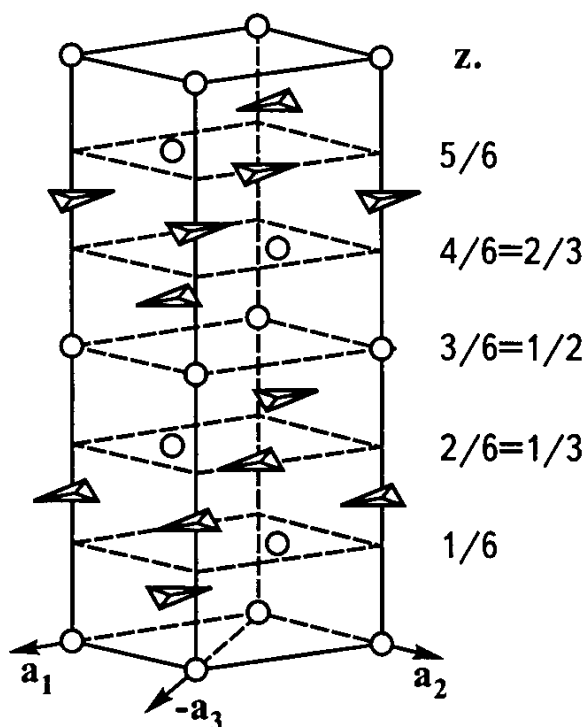
При этом состав арсенопирита может служить дополнительным критерием при оценке продуктивности этих месторождений, поскольку наибольшей золотоносностью характеризуются руды, содержащие более поздний арсенопирит с составом, близким к стехиометрическому. Итак, в минералогической практике очень часто необходимо экспрессно и с достаточной точностью определить состав этого минерала, и здесь рентгенографические приемы оказываются весьма полезны. Ниже приведены формулы, позволяющие на основе расчета межплоскостных расстояний выявить основные особенности состава арсенопирита  $S/As = 17,073$ ,  $d_{202} = 26,542$ , атомное количество  $Fe = 86,667$ ,  $d_{131} = 138,118$ ,  $d_{131} = 1,6006 + 0,0098$  (атомное количество As). Напомним, что атомное количество данного элемента равно отношению его % мас к атомному весу.

*Пирит* Исследования, обосновывающие возможность концентрации золота в черносланцевых толщах, играют важную роль в развитии теории рудообразования. Типоморфным минералом и обычно основным носителем золота в этих толщах является пирит. Именно с данным обстоятельством связан интерес к изучению тонких особенностей состава этого минерала. Изоморфное вхождение в структуру пирита с определенностью установлено для мышьяка, никеля и кобальта. Пропорционально их содержанию увеличивается значение параметра  $a$  (данные Бородаева, Мозговой, Чеснокова). Влияние мышьяка на параметр кубической ячейки пирита было исследовано на образцах из черносланцевой толщи Куларского района (Северная Якутия), характеризующихся чрезвычайно малыми содержаниями никеля и особенно кобальта. Таким образом, решающее влияние на изменение параметра  $a$  оказывает содержание мышьяка. Зависимость размера элементарной ячейки пирита от содержания в нем мышьяка, по данным А. Ф. Бушмакина, выражается уравнением  $a = (0,54176 + 0,00044\% \text{ мас As}) \text{ нм}$  с коэффициентом корреляции  $= 0,88 \pm 0,02$ .

#### **2.10.4. Исследование состава кальцита и доломита по рентгенографическим данным**

**Кристаллохимия тригональных карбонатов** Изучение кристаллохимических структур тригональных карбонатов началось практически сразу после открытия рентгеновской дифракции. Структура кальцита  $R-3c$  была расшифрована в 1914 г., а структура доломита  $CaMg[CO_3]_2$  ( $R-3$ ) – 10 лет спустя.

Рис 2 52 Кристаллическая структура кальцита.  
Белые кружки – атомы Са, между которыми расположены группы [CO<sub>3</sub>]



Элементарная ячейка в структуре кальцита – острый ромбоэдр, вмещающий две формульные единицы  $CaCO_3$ . Если аппроксимировать группу  $CO_3^{2-}$  как единый анион с шаровой симметрией, то между структурой кальцита и деформированной вдоль  $[111]$  структурой каменной соли легко улавливается сходство: позиции атомов Са эквивалентны Na, а групп  $CO_3$  – Cl. Таким образом, координационное число Са в кальците оказывается равным 6. При  $970^\circ$  отмечается перестройка тригональной модификации кальцита в кубическую.

Монокатионные карбонаты (витерит  $BaCO_3$ , стронционит  $SrCO_3$ , церуссит  $PbCO_3$ ) с более крупными, чем  $Ca^{2+}$ , катионами ( $r > 1 \text{ \AA}$ ) кристаллизуются в структурном типе арагонита с ромбической симметрией. В этом структурном типе катионы имеют девятёрную координацию, тогда как в кальците – шестёрную октаэдрическую. Вместе с тем при высоких температурах витерит и стронционит с катионами большего размера приобретают тригональную структуру кальцитового типа. Аналогичные соотношения радиусов приводят к формированию тех же структурных типов в нитратах.

Отличительная особенность карбонатов – присутствие в их структурах треугольных анионов  $CO_3$  с атомами С в центре. Располагаясь послойно вдоль оси третьего порядка (рис 2 52), группы  $CO_3$  в структуре кальцита в пределах каждого слоя ориентированы одинаково, а в соседних слоях – противоположно. В кальците и изотипных с ним соединениях точечная симметрия группы  $CO_3$  –  $32$ . В фэйрчильде  $K_2Ca(CO_3)_2$  у одной из двух различающихся групп  $CO_3$  симметрия  $\bar{6}m2$ .

Мягкость радикала  $CO_3$  проявляется в его искажении, разбросе расстояний С – О ( $1,24-1,32 \text{ \AA}$ ) и О – О (среднее О – О  $2,24 \text{ \AA}$ ) и отклонении от копланарности в зависимости от катионов, с которыми связаны О-вершины. Отмеченный в ряде структур выход атомов С из плоскости координационного треугольника составляет  $-0,02-0,04 \text{ \AA}$ .

Согласно данным Й Цемана, среднее значение  $\angle \text{OCO} = 120^\circ$ . Отклонения от этого значения вплоть до  $11^\circ$  обусловлены тем, что ребро группы  $\text{CO}_3$  может оказаться одновременно ребром катионного координационного полиэдра, навязывающего ему свой размер

Баланс зарядов предполагает вхождение в изотипы кальцита только двухвалентных катионов Mg, Fe, Cd, Mn, Zn, Co и Ni. При этом Ca в кальците может полностью заместиться Mn вплоть до образования родохрозита  $\text{MnCO}_3$ . При высоких давлениях, способствующих сокращению межатомных расстояний, получено  $\text{CuCO}_3$  с участием необычно мелкого для структурного типа кальцита катиона Cu.

Структура доломита  $\text{CaMgCO}_3$  отличается от структуры кальцита в первую очередь послойным расположением катионов Ca и Mg, т.е. как бы заменой в каждом втором слое атомов Ca на Mg. При этом пространственная группа  $R\bar{3}c$  заменяется на  $R\bar{3}$ , характеризующуюся отсутствием осей 2, перпендикулярно расположенных к инверсионным осям  $\bar{3}$ . Длины связей Ca – O в доломите больше по сравнению с  $\text{CaCO}_3$  (2,38 и 2,36 Å соответственно), тогда как связи Mg – O укорочены по сравнению со структурой магнезита (2,03 и 2,10 Å соответственно).

Для кальциевых доломитов с избыточным содержанием  $\text{CaCO}_3$  (преимущественно до 7% мол.) до недавнего времени предполагалось вхождение Ca в позиции Mg. Наряду с этим сейчас допускается, что в таких структурах появляются дополнительные Ca-слои, т.е. чисто Ca-прослой чередуются с чисто магниевыми. Таким образом, эта структурная модель базируется не на представлениях о совершенном Ca – Mg изоморфизме в структуре доломита, а о смешанослойности.

В ряде работ отмечается, что существование двойных карбонатов с общей формулой  $\text{CaR}^{2+}[\text{CO}_3]_2$  со структурным типом доломита в первую очередь определяется различием размеров катионов, обуславливающим их предпочтительное распределение в определенных структурных позициях. Стабильность соединений с приведенной выше формулой в целом соответствует следующему ряду  $\text{R}^{2+}$ :  $\text{Mg} \gg \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} \gg \text{Cu}$ . При этом структуры с первыми четырьмя катионами известны в природе.

Среди других двойных карбонатов структурно наиболее близок к доломиту норсетит  $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Хантит  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$  рассматривается как возможный предшественник доломита в процессе осадочного минералообразования. Подобно кальциту и доломиту в тригональной структуре хантита слои катионов и групп  $\text{CO}_3$  чередуются вдоль с-оси.

Однако для хантита предлагается модель, в которой упорядоченное распределение катионов выражается не чередованием самостоятельных слоев, а распределением Mg и Ca в отношении 3:1 в каждом слое. Это приводит к появлению кристаллографически различных групп  $\text{CO}_3$ , некоторые из которых оказываются наклонными по отношению к оси Z.

ИК-спектроскопией доказано вхождение в структуру карбонатов групп (ОН) и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому разложение под электронным пучком отдельных элементарных слоев карбонатов связано не с разупорядочением групп  $\text{CO}_3$ , а с удалением послойно распределенных в исходных продуктах молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . В составе природных карбонатов атомы Н занимают особое положение, так как всегда играют роль мостика. Н-связями соединяются карбонатные группы, формируя анионные группировки разных типов: гантель, цепь, кольцо, слой. Расстояния С – О, превышающие 1,32 Å, указывают на участие в соответствующих вершинах групп (ОН) и образование кислых анионов ( $\text{HCO}_3$ ). Такая дифференциация отдельных связей С – О (1,367 по сравнению с 1,251 и 1,273 Å) характерна для  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)\text{OH}$ , а также  $\text{NaHCO}_3$  (1,346 по сравнению с 1,263 и 1,254 Å).

**Рентгенографические методы исследования состава кальцита**  
Кальцит – представитель изоморфных минералов. В природе наблюдается непрерывная серия твердых растворов  $\text{CaCO}_3 - \text{MnCO}_3$  и ограниченные серии  $\text{CaCO}_3 - \text{FeCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ . Изоморфное замещение катионов Ca в структуре кальцита на катионы Mn,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mg сопровождается линейным изменением параметров элементарной ячейки. Природные образцы в большинстве случаев являются изоморфными смесями трех и более компонентов. Согласно данным Г. К. Кривоконой, в области невысоких содержаний изоморфной примеси Mn, Fe или Mg в кальците зависимость параметров решетки минерала от содержания примеси примерно одинакова во всех трех сериях твердых растворов. Это позволяет оценивать по параметрам решетки и величине межплоскостного расстояния  $d_{10\bar{1}4}$  суммарное содержание Mn, Fe и Mg в кальците в области их малых концентраций (рис. 2.53).

**Методы выявления особенностей состава доломита**  
Доломит можно рассматривать как упорядоченный твердый раствор в системе  $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ . Замещение половины атомов кальция в структуре кальцита на магний и их упорядоченное размещение в структуре приводит к а) изменению параметров элементарной ячейки, б) понижению симметрии с  $R\bar{3}c$  до  $R\bar{3}$  и соответственно к появлению на рентгенограмме сверхструктурных отражений, к которым, в частности, относится (015). По данным И. Г. Демчук и М. Е. Генера-

лова, отношение интенсивности рефлексов  $I_{015}/I_{110}$  рассматривается как коэффициент структурной упорядоченности доломита он выше у доломита со строго послойным распределением Са и Mg в структуре и приближается к 0 по мере увеличения содержания Са

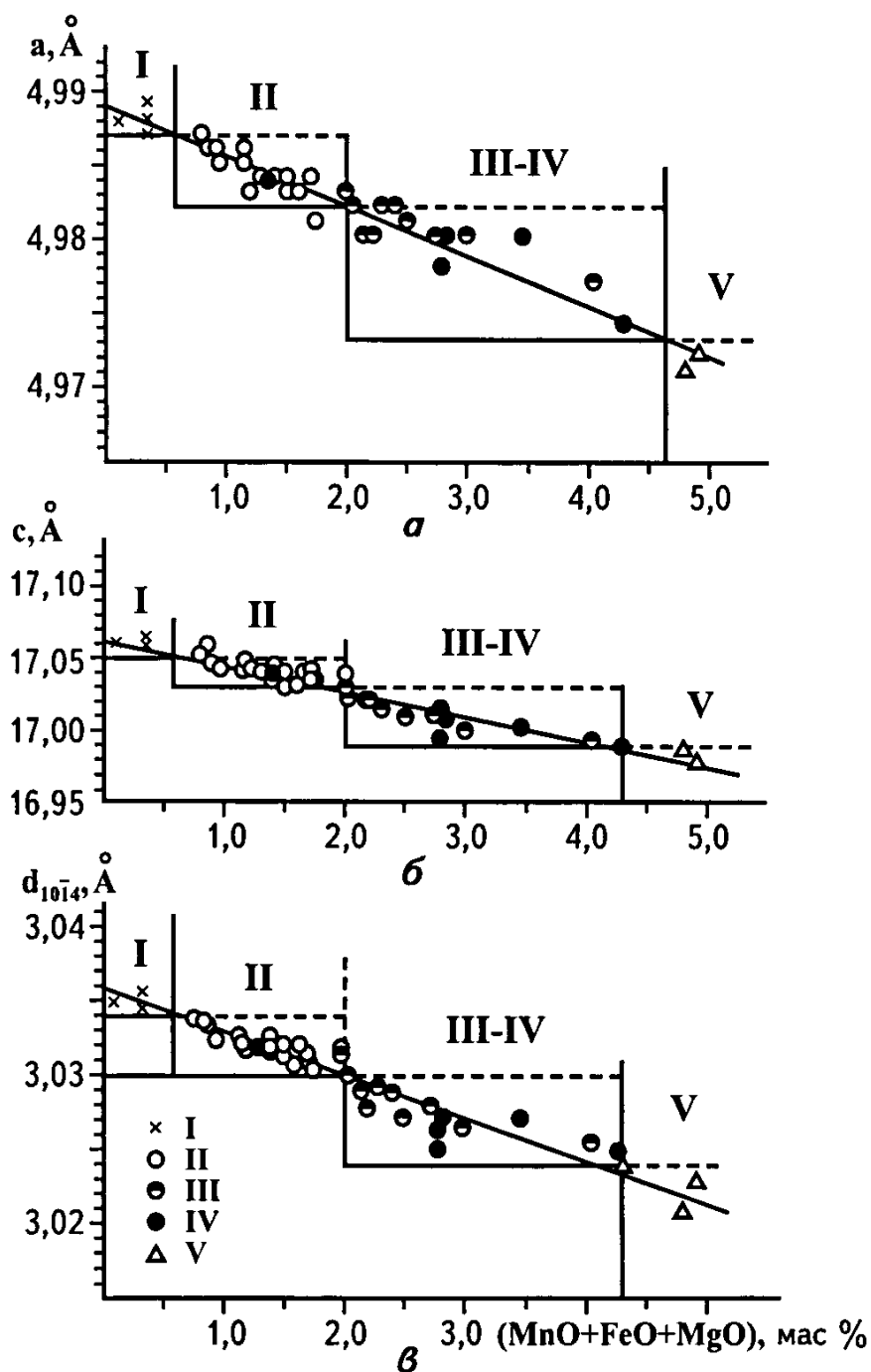
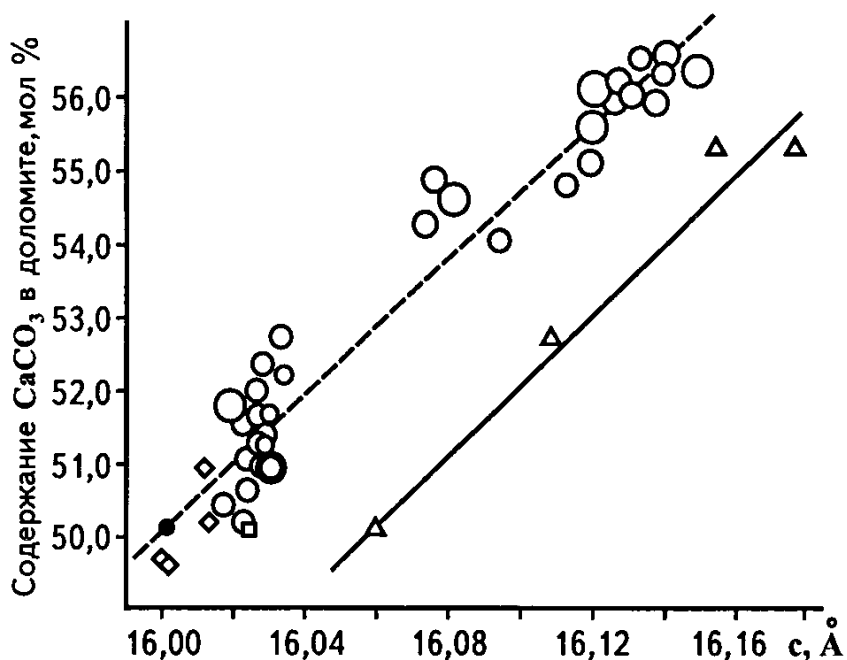
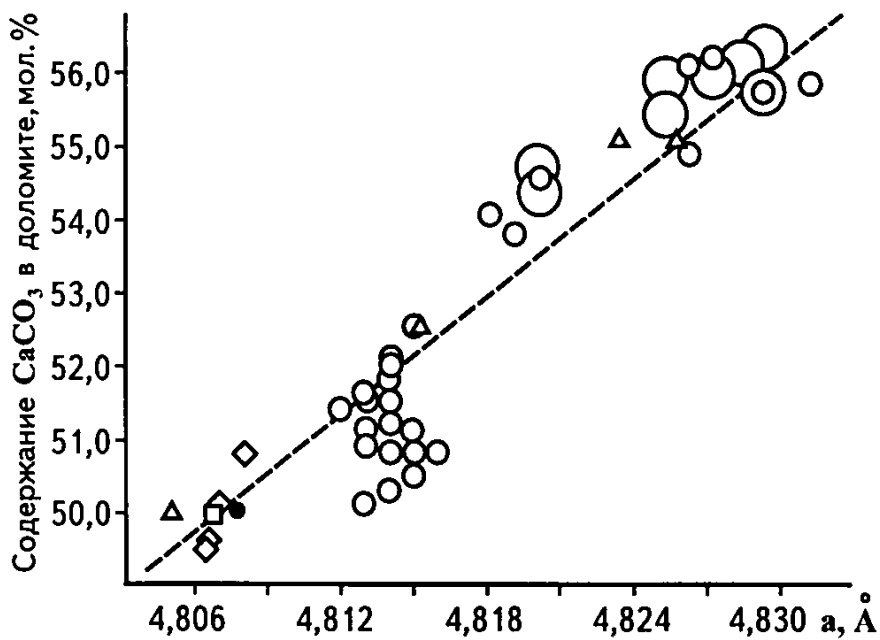


Рис 2 53 Зависимость параметров элементарной ячейки (а, б) и межплоскостного расстояния  $d_{10\bar{1}4}$  (в) кальцита от присутствия изоморфных примесей Mn, Fe, Mg

Кальциты I – с очень низким содержанием изоморфных примесей; II – железистые; III – марганцовисто железистые; IV – марганцовистые; V – магниально марганцовисто железистые



**Рис 2 54 Зависимость параметров  $a$  и  $c$  у маложелезистых доломитов от содержания  $\text{CaCO}_3$ . Кружками помечены доломиты из осадочных толщ, ромбами – из метаморфических пород, квадратами – синтезированные при высоких температурах, треугольниками – магниальные кальциты (данные Р.Ридера и С.Шеппарда)**

Изменение параметров элементарной ячейки доломита может быть связано с тремя факторами – избытком  $\text{CaCO}_3$  по отношению к  $\text{MgCO}_3$ , т.е. с формированием протодоломита, а также с присутствием  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$ . Таким образом, для достоверной дифференциации образцов доломита по составу на основе рентгенографических



методик следует предварительно оценить содержание  $\text{FeCO}_3$  (метод ЯГРС или химический анализ) либо  $\text{CaCO}_3$ . Для маложелезистых доломитов оценку присутствия в их составе  $\text{CaCO}_3$  эффективно проводить по номограммам (рис 2 54). И Г Демчук предложила использовать для оценки содержания окиси железа в доломите величину рефлекса  $d_{633}$  (рис 2 55).

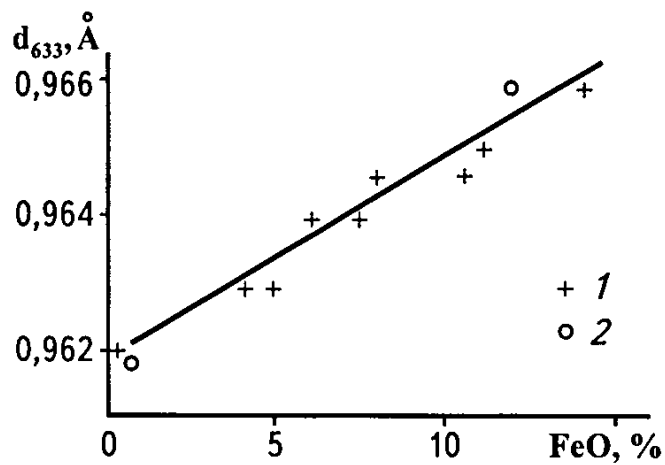


Рис 2 55 Зависимость межплоскостного расстояния  $d_{633}$  от содержания Fe в доломите

1 – данные И Г Демчук, 2 – данные Р Гауи и Ф Бродхурста

## 2.11. Определение размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и микронапряжений

В предыдущих разделах, обсуждая методику приготовления образцов для съемки в порошковых камерах или дифрактометре, было отмечено, что уменьшение размеров зерен приводит к расширению дифракционных линий и ослаблению их интенсивности. В этом случае в каждом зерне оказывается слишком мало плоскостей с одинаковыми межплоскостными расстояниями, которые способны создавать четкие дифракционные максимумы. Вместе с тем по ширине дифракционных рефлексов можно оценить размеры кристаллитов. При этом наибольший размер зерен, доступных для определения, составляет  $\sim 2 \cdot 10^5$  см. Рассмотрим основные положения этой методики.

Как известно, большинство порошковых образцов состоит из мелких кристалликов размером от нескольких сотен Å до десятков микрон ( $10^3$  мм), повернутых один относительно другого на любые углы. Кроме того, каждое такое зерно может рассматриваться как “мозаика”, состоящая из мелких блоков, углы между которыми составляют от  $20'$  до  $1-5^\circ$ . По своим размерам эти блоки близки к так называемым областям когерентного рассеяния. Эта небольшая разориентация блоков приводит к тому, что отражение X-лучей от каждой

системы атомных плоскостей происходит в интервале углов  $\theta \pm \Delta\theta$ , что является причиной расширения дифракционных максимумов. Обозначим это расширение  $\beta_L = m$ . Кроме того, наличие в поликристаллическом образце микроискажений, т.е. присутствие кристаллов с несколько различными периодами элементарной ячейки, также сопровождается расширением отражений на рентгенограммах или дифрактограммах, которое обозначим  $\beta_E = n$ . Рассмотренные оба типа расширения объединяются под названием *физического* и обозначаются символом  $\beta$ .

Возможность разделения физического расширения дифракционных линий на две составляющие определяется их разной зависимостью от угла дифракции  $\theta$ .

$$\beta_L = m = \lambda / L \cos \theta, \quad (2.1)$$

$$\beta_E = n = 4|\Delta d / d| \operatorname{tg} \theta \quad (2.2)$$

Уравнение (2.1), выведенное в 1923 г. и носящее название Селякова – Шеррера, содержит следующие обозначения:  $\lambda$  – длина волны X-лучей,  $L$  – средний линейный размер зерна в направлении нормалей к отражающим плоскостям.

Однако ширина и форма дифракционных максимумов на рентгенограммах определяется не только физическими факторами (структурными искажениями и блочностью зерен), но и неоднородностью излучения, геометрическими условиями съемки (размерами щелей, расстоянием образец – счетчик, величиной фокуса трубки), поглощением образца и другими факторами. Расширение, обусловленное этими причинами ( $b$ ), называется *инструментальным* и его нужно учитывать при исследовании макро- и микроструктурных особенностей образца.

Мерой для оценки ширины дифракционного рефлекса является его так называемая *интегральная ширина* ( $B$ ), которая включает в себя  $\beta_L$ ,  $\beta_E$  и  $b$ . Интегральная ширина определяется как ширина дифракционного максимума, выпрямленного до прямоугольника, общая площадь и максимальная высота которого такие же, как у анализируемого рефлекса. Интегральную ширину получают, разделив общую площадь пика на его максимальную высоту  $B = S / I_{\max}$ . Обычно интегральную ширину выражают в радианах или миллирадианах. Предположим, анализируя рефлекс (111)  $\gamma$ -Fe, было найдено, что его площадь составляет  $10961,2 \text{ мм}^2$ , а высота –  $204,5 \text{ мм}$ . Тогда величина  $B$  будет равна  $53,6 \text{ мм}$ . Пусть выбранные условия съемки таковы, что  $1^\circ$  угла  $2\theta$  соответствует  $80 \text{ мм}$ . Тогда ширина  $B$ , выраженная в градусах, равна  $53,6 / 80$ , а в радианах –  $0,67 / 57,3 = 0,11564$  или в миллирадианах –  $11,564 \text{ мрад}$ .

Для решения рассматриваемых задач обычно выбирают отражения разных порядков от одной системы кристаллографических плоскостей, например (110) и (220). Такой выбор позволяет исключить эффект различной величины напряжений или блоков вдоль разных кристаллографических направлений. При этом предпочтение отдается рефлексам с большей разницей в углах  $2\theta$ .

Вклад инструментального расширения учитывается при помощи съемки стандартного (эталонного) образца в условиях, полностью идентичных условиям съемки исследуемого образца. При этом интегральная ширина линий эталона определяет инструментальное расширение, если физическим расширением линий эталона можно пренебречь. Для этого эталон должен обладать следующими свойствами:

1. Линейные размеры блоков в кристаллах эталона должны быть не менее  $10^5$  м.

2. Микронапряжения в эталоне должны отсутствовать или их величина  $(\frac{\Delta d}{d})$  должна быть не больше  $10^{-4}$ . С этой целью эталон обычно подвергают отжигу.

3. Положение линий эталона должно быть близким по шкале углов положениям рефлексов исследуемого образца.

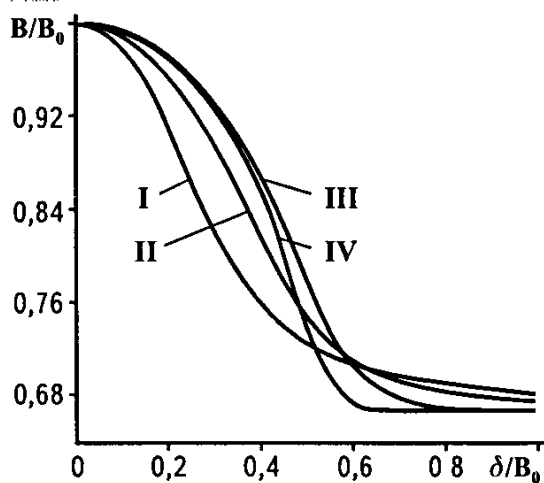
4. Коэффициенты поглощения эталона и исследуемого образца должны быть примерно одинаковыми.

Однако определив интегральную ширину двух рефлексов эталона и исследуемого образца  $B_1$  и  $B_2$ ,  $b_1$  и  $b_2$ , еще рано переходить к расчету размера блоков и их микронапряжений, поскольку в полученные результаты необходимо внести поправку на присутствие в первичном пучке двух характеристических волн  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$ . Расширение, связанное с этим эффектом, является функцией угла  $\delta(2\theta)$ :

$$\delta(2\theta) = 2(\lambda_{\alpha_2} - \lambda_{\alpha_1}) \operatorname{tg} \theta / \lambda_{\alpha_1} \quad (2.3)$$

Одним из самых простых и надежных способов учета "междублетного" расширения является графический метод. Для его применения необходимо решить, какой из функций, приведенных на рис. 2.56, описывается полученный дифракционный максимум. Аргументом во всех четырех функциях, представленных на рисунке, является величина  $\delta(2\theta)/B_0$ . Принято считать, что график II лучше учитывает влияние всех параметров, определяющих расширение рефлекса. Таким образом, по графику II находится отношение  $B/B_0$ , где  $B$  — интегральная ширина рефлекса, исправленная на дублетность, связанную с присутствием  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$ -волн.

Рис 2 56 Графики для определения отношений  $V/V_0$ , позволяющих рассчитывать интегральную ширину дифракционного максимума  $V$  с поправкой на междублетное расширение  $\delta$



Опуская некоторые детали математических выкладок, приведем готовые формулы, позволяющие на основе экспериментальных данных оценить размер блоков в кристаллических зернах и степень совершенства их структуры  $\Delta d/d$

$$m = [a^2(B_2^2 - b_2^2) - 4(B_1^2 - b_1^2)] / (aB_2 - 4B_1), \quad (2.4)$$

$$n^2 = [aB_1(B_2^2 - b_2^2) - B_2(B_1^2 - b_1^2)] / [(4B_1/a) - B_2], \quad (2.5),$$

где  $a = \cos \theta_2 / \cos \theta_1$ ,  $B_1$  и  $B_2$  — интегральная ширина рефлексов разных порядков с поправкой на междублетное расширение,  $b_1$  и  $b_2$  — исправленные таким же образом рефлекссы от эталона

### Пример расчета

1 Интегральная ширина рефлексов эталона  $b_1 = 3,2$  мрад и  $b_2 = 6,8$  мрад. Эти величины даны с поправкой на  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$ -дублетность.

2 Брэгговские углы отражений у исследуемого образца  $\gamma$ -Fe

$$\theta_1 = 27,585^\circ \text{ для } (111),$$

$$\theta_2 = 67,94^\circ \text{ для } (222)$$

3 Интегральная ширина линий исследуемого образца, измеренная по дифрактограмме

$$B_1 = 11,564 \text{ мрад},$$

$$B_2 = 40,729 \text{ мрад}$$

4 Теперь необходимо ввести поправку на  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$ -дублетность. Для этого сначала находим междублетное расстояние  $\delta(2\theta) = 2(\lambda_{\alpha_2} - \lambda_{\alpha_1}) \operatorname{tg} \theta / \lambda_{\alpha_1}$ . Съемка проведена на Fe-излучении и соответственно  $\lambda_{\alpha_1} = 1,93597 \text{ \AA}$ , а  $\lambda_{\alpha_2} = 1,93991 \text{ \AA}$

$$\delta(2\theta) = 2(1,93991 - 1,93597) \operatorname{tg} 27,585 / 1,93597 = 2,13 \text{ мрад}$$

Для рефлекса (111)  $\delta(2\theta)/B = 2,13/11,564 = 0,184$  Теперь по графику II на рис 2 56 находим отношение  $B_0/B = 0,966$  для рефлекса (111) Таким образом, скорректированное значение  $B_1 = 11,564 \cdot 0,966 = 11,171$  мрад Аналогично определяем  $B_2 = 37,226$  мрад

5 Вычисляем  $a = \cos \theta_2 / \cos \theta_1 = 0,4237$

6 Теперь находим средний размер блоков

$$\begin{aligned} L &= 1,93728 \cdot 1000 (aB_2 - 4B_1) / [a^2(B_2^2 - b_2^2) - 4(B_1^2 - b_1^2) \cos \theta_1 = \\ &= 1937,28 (0,4237 \cdot 37,226 - 4 \cdot 11,171) / [0,4237^2(37,226^2 - 6,8^2) - \\ &\quad - 4(11,171^2 - 3,2^2)] \cdot 0,8863 = \\ &= 1937,28 \cdot 28,91 / 217,69 \cdot 0,8863 = 1937,28 / 7,53 \cdot 0,8863 \approx 290 \text{ \AA} \end{aligned}$$

7 Вычисляем  $(\Delta d/d) = \{[0,4237 \cdot 11,171(37,226^2 - 6,8^2) - 37,226(11,171^2 - 3,2^2)] / [(4 \cdot 11,171/0,4237) - 37,226]\}^{1/2} / 4 \operatorname{tg} 27,585 \approx 2,6 \cdot 10^{-3}$

## Вопросы и задачи к части II

1 Рассчитайте величины межплоскостных расстояний  $d$  и углов  $2\theta$  для 111 и 200 отражений, полученных на порошковой рентгенограмме кубического кристалла с параметром  $a = 5,0 \text{ \AA}$  при съемке на  $\text{Cu } K\alpha_1$ -излучении

2 Дифрактограмма Na<sub>0,8</sub>WO<sub>3</sub> (кубическая сингония), полученная на  $\text{Cu } K\alpha$ -излучении (1,5418 \AA)-излучении, содержит рефлексы на следующих углах  $\theta$  11,60, 15,52, 20,38, 23,71, 26,71, 29,50, 34,65° Проиндицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметры элементарной ячейки

3 Дифрактограмма магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (кубическая сингония), полученная на  $\text{Fe } K\alpha$ -излучении (1,9373 \AA), содержит рефлексы на следующих углах  $\theta$  11,67, 19,29, 22,74, 23,86, 27,70, 34,60, 37,09° Проиндицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметры элементарной ячейки

4 Дебаеграмма периклаза MgO (кубическая сингония), полученная на  $\text{Cu}$  излучении (1,5418 \AA), содержит рефлексы на следующих углах  $\theta$  18,38, 21 25, 31,00, 37,00, 39,25, 46,25° Проиндицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметры элементарной ячейки

5 Рентгенограмма Mo (кубическая сингония), полученная на Mo  $K\alpha$ -излучении ( $0,7107 \text{ \AA}$ ), содержит рефлексы на следующих углах  $\theta$   $9,18, 13,04, 16,04, 18,61, 20,90, 23,00, 24,97^\circ$  Проиндицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметры элементарной ячейки

6 Дебаеграмма кремния Si (кубическая сингония), полученная на Cu-излучении ( $1,5418 \text{ \AA}$ ), содержит рефлексы на следующих углах  $\theta$   $14,23, 23,67, 28,08, 34,59, 38,22, 44,05^\circ$  Проиндицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметры элементарной ячейки

7 Параметр кубической ячейки PuS =  $5,537 \text{ \AA}$  На каких углах  $\theta$  с использованием Cu-излучения ( $1,5418 \text{ \AA}$ ) могут быть зарегистрированы следующие рефлексы  $111, 200, 220, 311, 222, 400, 331$ ?

8 Параметры ромбической элементарной ячейки Ga  $a = 4,526, b = 4,520, c = 7,66 \text{ \AA}$  На каком угле будет рефлекс 530 при съемке на Cu  $K\alpha$ -излучении?

9 Сплав золота и меди характеризуется гранецентрированной кубической ячейкой, в узлах которой атомы Au и Cu распределены, статистически замещая друг друга. При низких температурах отмечается упорядочение этих атомов: атомы Cu сосредотачиваются в вершинах ячейки, а также центрируют две противоположащие грани, а атомы Au центрируют две другие пары граней. Как изменится вид дифрактограммы такого упорядоченного сплава?

10 Кубическая форма BaTiO<sub>3</sub> с параметром ячейки  $a_c \sim 4 \text{ \AA}$  устойчива при  $t > 120^\circ\text{C}$ . В интервале  $120-5^\circ\text{C}$  устойчивой оказывается тетрагональная модификация этих кристаллов, причем  $a_t$  и  $c_t$  незначительно отличаются от  $a_c$ . Дифрактограмма BaTiO<sub>3</sub>, полученная при  $20^\circ\text{C}$  с использованием Cu  $K\alpha$ -излучения ( $1,5418 \text{ \AA}$ ), содержит два близко расположенных рефлекса на углах  $\theta = 22,73$  и  $22,49^\circ$ . Первый из них имеет интенсивность в 2 раза большую по отношению ко второму. Определите параметры элементарной ячейки тетрагональной модификации BaTiO<sub>3</sub>.

11 Порошковая рентгенограмма ромбического Li<sub>2</sub>PdO<sub>2</sub> содержит следующие отражения  $002 d = 4,68 \text{ \AA}, 101 d = 3,47 \text{ \AA}, 112 d = 2,084 \text{ \AA}$ . Рассчитайте параметры элементарной ячейки. Плотность этого соединения  $4,87$ . Найдите число формульных единиц.

12 Первые шесть отражений на рентгенограмме кубического галогенида щелочного металла характеризуются величинами межплоскостных расстояний  $4,08, 3,53, 2,50, 2,13, 2,04$  и  $1,77 \text{ \AA}$ . Проиндицируйте эти отражения и найдите размер параметра ячейки. Имея в виду плотность этого соединения  $3,126$ , определите формулу и число формульных единиц.

---

## ЧАСТЬ III.

---

### ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

---

#### 3.1. Основные типы рассеяния рентгеновских лучей

Рассмотренные во II части задачи в той или иной форме решались на основе соотношений между параметрами элементарных ячеек и величинами межплоскостных расстояний, которые имеют чисто геометрический характер. Поэтому, как отмечал Н В Белов, дифракционные картины кристаллов с совершенно различным составом, но с одинаковыми параметрами ячеек будут содержать одинаково расположенные рефлексы. Так, три кубических кристалла – металлический  $\alpha$ -Mn, силикат содалит  $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$  и комплексная соль  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  имеют одинаковые кубические элементарные ячейки с ребром  $8,90 \text{ \AA}$ , а следовательно, и наборы значений  $d_{hkl}$ , и поэтому положения отражений на их рентгенограммах будут совершенно одинаковыми. При этом, как отмечалось, содержимое ячеек абсолютно разное: в ячейке  $\alpha$ -Mn присутствуют 58 атомов одного сорта, тогда как в ячейке содалита – 46 атомов пяти различных сортов и, наконец, в ячейке комплексной соли – 40 атомов трех сортов, не считая 48 атомов водорода.

Аналогичный случай геометрического тождества рентгенограмм при совершенно различных интенсивностях рефлексов мы имеем в трех также кубических структурах  $\text{CuI}$ ,  $\text{MnS}_2$  и  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ . При одинаковом ребре элементарного куба  $6,1 \text{ \AA}$  в нем размещается 8 атомов двух сортов первого соединения, 12 атомов двух сортов второго и 16 атомов трех сортов третьего. Материальному различию этих структур отвечает резкое различие интенсивностей геометрически тождественных рефлексов, которые на некоторых рентгенограммах могут оказаться равными 0, т.е. практически отсутствовать. Как увидим

далее, именно сорта атомов и их позиции внутри элементарных ячеек определяют интенсивность содержащихся на рентгенограммах рефлексов. Знание этих корреляций необходимо, так как именно оно открывает путь к структурным исследованиям на основе анализа дифракционных картин.

Прежде чем перейти к непосредственному анализу методов структурной расшифровки, необходимо осмыслить явления, сопровождающие рассеяние рентгеновских лучей, проходящих сквозь кристалл, т.е. в конечном счете дать ответ на вопрос, какие же факторы определяют интенсивность дифрагированных кристаллом лучей. Эти заключения составляют основное содержание данной главы.

Рентгеновские лучи – электромагнитные волны, поэтому они должны рассеиваться заряженными частицами. Из физики известно, что фотоны электромагнитного излучения обладают свойствами как волны, так и частицы. Свойство фотонов как частиц предполагает при упругом столкновении их с заряженными частицами испускание фотонов с той же частотой, а при неупругом – наличие эффекта Комптона, с которым, как показано ниже, связано уменьшение частоты рассеянной волны. Волновые же свойства предполагают преломление, отражение, рассеяние, дифракцию и поляризацию. Следовательно, обладая свойствами частиц и волн, рентгеновские лучи испытывают два типа рассеяния – волновое и комптоновское, или другими словами *когерентное* и *некогерентное* рассеяния.

*Когерентное рассеяние* – рассеяние излучения с сохранением частоты и с фазой, отличающейся на  $\pi$  от фазы первичного излучения. Таким образом, рассеянная волна может интерферировать с падающей волной или другими когерентно рассеянными волнами.

*Некогерентное рассеяние* возникает в результате эффекта Комптона, при котором энергия части рассеиваемых фотонов оказывается меньше энергии квантов первичного пучка. Соответственно длина рассеиваемой волны в этом случае отличается от длины волны падающего излучения, а их фазы никак не связаны. Таким образом, рассеянное комптоновское излучение не интерферирует с когерентно рассеянным и первичным излучениями.

В рентгеноструктурном анализе кристаллических веществ главным образом используется когерентно рассеянное излучение, а некогерентное чаще всего является мешающим фоном у дифракционного профиля интенсивности.



### 3.2. Неупругое рассеяние рентгеновских лучей

Комптоновское рассеяние можно представить себе, если рассмотреть столкновение фотона, обладающего моментом количества движения  $h\nu/c$ , с электроном (рис 3 1) При столкновении фотона с электроном, масса которого очень мала и момент количества движения (импульс) сравним с моментом фотона, может происходить обмен энергией, при котором должно измениться направление движения фотона, а вместе с тем и его энергия Если обмен энергией состоит в передаче импульса свободному электрону без перевода его на новую орбиталь, в результате чего электрон начнет движение со скоростью  $V$ , то процесс можно изобразить, как это показано на рис 3 1

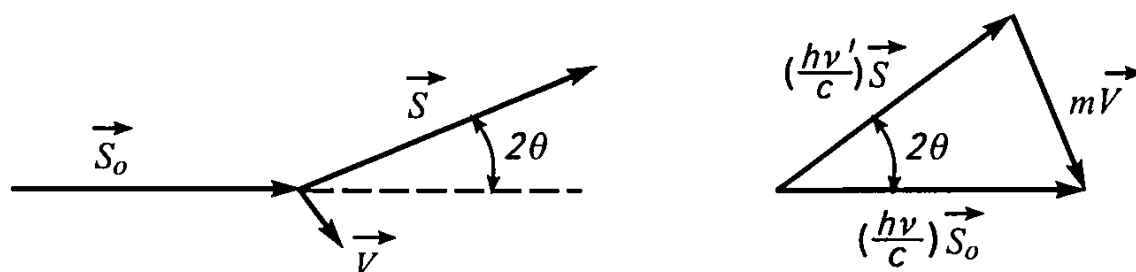


Рис 3 1 Схема рассеяния плоской волны на свободном электроне с комптоновской передачей импульса

$S_0$  – единичный вектор распространения волны до рассеяния,  $S$  – единичный вектор распространения рассеянной волны;  $V$  – скорость движения электрона после столкновения с фотоном;  $2\theta$  – угол рассеяния,  $\nu$  и  $\nu'$  – частота волны до и после рассеяния соответственно (по Партэ)

Обычно при таком обмене энергия фотона уменьшается, что означает увеличение длины волны рассеянного рентгеновского излучения Для анализа результатов рассеяния рентгеновских лучей важно отметить, что изменение длины волны при наличии эффекта Комптона зависит от угла рассеяния  $\theta$

Это можно показать с помощью следующих рассуждений При комптоновском рассеянии фотон, налетающий на электрон, передает ему часть своей энергии При этом может измениться скорость движения электрона, в результате чего в одном случае электрон, оставаясь связанным с атомным ядром, может занять другую орбиталь либо покинуть пределы атома, который тем самым перейдет в ионизированное состояние Фотон после такого соударения испытает

рассеяние с изменением направления движения и уменьшением своей энергии (увеличением длины волны) По правилам классической механики, при таком обмене энергий должны выполняться законы сохранения энергии и импульса Разность импульсов фотона до и после рассеяния, согласно закону сохранения импульса, должна равняться изменению момента количества движения  $mV$  электрона, т е

$$(hv / c)\vec{S}_0 - (hv' / c)\vec{S} = mV, \quad (3.1)$$

где  $\vec{S}_0$  и  $\vec{S}$  – единичные векторы, указывающие направление распространения падающей и рассеянной волн соответственно, угол между которыми равен  $2\theta$  По закону сохранения энергии

$$hv = hv' + mV^2 / 2 \quad (3.2)$$

Объединив оба уравнения, можно получить выражение, связывающее изменение длины волны при комптоновском рассеянии с величиной угла рассеяния Для этого из (3.1) находим скорость

$$V = [(hv / c)\vec{S}_0 - (hv' / c)\vec{S}] / m$$

В первом приближении изменение длины волны при эффекте Комптона мало и можно считать  $(v' - v)^2 \sim 0$  (квадрат разности двух близких величин) или  $v' \sim v$  С учетом этого из полученного выражения следует

$$V^2 = [(\vec{S}_0 - \vec{S})hv / mc]^2 = (hv / mc)^2 \cdot 2(1 - \cos 2\theta),$$

поскольку модуль единичных векторов равен 1 и соответственно скалярные произведения

$$\vec{S}_0 \cdot \vec{S}_0 = \vec{S} \cdot \vec{S} = |\vec{S}| \cdot |\vec{S}| \cos 0^\circ = 1,$$

а

$$2\vec{S}_0 \cdot \vec{S} = 2 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \cos 2\theta$$

Вспомнив из тригонометрии, что  $\cos 2\theta = 1 - 2 \sin^2 \theta$ , получаем

$$V^2 = (hv / mc)^2 \cdot 4 \sin^2 \theta$$

Подставляем это значение в (3.2)

$$hv - hv' = 2 \sin^2 \theta \cdot h^2 v^2 / mc^2 \Rightarrow v - v' = (2hv^2 / mc^2) \sin^2 \theta$$

Левая часть этого уравнения равна

$$v - v' = c / \lambda - c / \lambda' \Rightarrow (\lambda' - \lambda)c / \lambda'\lambda \Rightarrow \sim \Delta\lambda c / \lambda^2$$

Теперь преобразуем правую часть уравнения

$$[2h(c / \lambda)^2 / mc^2] \sin^2 \theta \Rightarrow 2h / m\lambda^2 \sin^2 \theta,$$

откуда

$$\Delta\lambda c / \lambda^2 \sim 2h / m\lambda^2 \sin^2 \theta,$$

или

$$\Delta\lambda \sim (2h / mc) \sin^2 \theta \sim 0,048 \sin^2 \theta \quad (3.3)$$

Следовательно, как отмечено выше, длина отраженной волны при рассеянии с эффектом Комптона зависит от угла рассеяния и не зависит от длины волны первичного пучка. Максимальное изменение длины волны может составлять  $0,048 \text{ \AA}$ . Свойством комptonовского рассеяния является то, что его интенсивность увеличивается с ростом  $\sin \theta / \lambda$  и зависит от силы, с которой рассеивающий электрон связан с атомом. Эффект комptonовского рассеяния максимален для почти свободных внешних электронов легких атомов. Вероятность эффекта Комптона возрастает с увеличением энергии излучения. Его интенсивность пренебрежимо мала при длине волны рентгеновского излучения больше  $1 \text{ \AA}$ , но уже на излучении  $MoK\alpha$  ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ) его можно наблюдать, и в некоторых случаях необходимо учитывать при рентгеноструктурном анализе, целью которого является исследование электронной структуры кристаллов, состояния ионов, энергии электронов и т.д. Существует еще один вид некогерентного рассеяния – тепловое диффузное рассеяние, связанное с тепловыми колебаниями атомов в кристалле. Природа его объясняется следующим образом.

Фотон рентгеновского излучения не обладает достаточной энергией, чтобы изменить положение атома, гораздо более массивного по сравнению с электроном, и поэтому упруго отражается при соударении с ним. Однако фотон может обмениваться энергией с колебаниями атома (фононным спектром реального кристалла), меняя свою энергию, а следовательно, и длину волны. Рассеянные таким образом лучи несколько (весьма мало) по длине волны отличаются от упругорассеянных и образуют при дифракции максимумы теплового диффузного рассеяния (ТДР). Диффузным это излучение называется потому, что при дифракции дает пик интенсивности, совпадающий по положению с брэгговским, но оказывающийся более широким и образующий на рентгеновской пленке (например, при съемке монокристаллов) диффузное галло. Являясь некогерентным, ТДР не интерферирует с упругим брэгговским рассеянием, поэтому

их интенсивности складываются без учета фаз. Интенсивность ТДР зависит от прочности связи атомов в кристалле и обычно описывается с помощью констант упругости кристалла или скорости распространения звука в кристалле, которая тоже связана с упругими свойствами кристалла. По сравнению с брэгговской (упругой) составляющей рефлекса интенсивность ТДР значительно меньше и в зависимости от жесткости кристалла достигает от нескольких до нескольких десятков процентов суммарной (интегральной) интенсивности отражения.

При рентгеноструктурном анализе ТДР, как правило, является мешающим фактором, с которым приходится бороться путем введения корректирующих членов в выражения для экспериментальной интенсивности или для структурного фактора (см. ниже). Однако анализ интенсивности диффузного рассеяния может быть весьма полезен, например при исследовании аморфных и жидких кристаллов, позволяя оценивать прочность межатомных связей и возможные структурные несовершенства (см. раздел 4.9).

### **3.3. Упругое рассеяние рентгеновских лучей**

Рассмотрим теперь процессы упругого рассеяния рентгеновских лучей, которые дают основную информацию о строении кристаллов при рентгеноструктурном анализе. Когерентное рассеяние можно объяснить на основе теории Дж. Томсона, рассматривающей рентгеновские лучи как электромагнитные волны, которые вынуждают колебаться заряженные частицы и заставляют их испускать электромагнитные волны. Как отмечено выше, рентгеновские лучи – это электромагнитные волны с частотой колебаний электрических и магнитных векторов  $\sim 10^{18}$  герц. Электрическое поле рентгеновских лучей способно заставить колебаться заряженные частицы с той же частотой. Атомы содержат два вида таких частиц – электроны и протоны. Протоны слишком массивны (в 1800 раз тяжелее электрона), поэтому они слабо реагируют на быстрые колебания электрического поля рентгеновских лучей. Масса электрона близка к нулю, поэтому электроны могут колебаться с частотой падающих на них X-лучей ( $\sim 10^{18}$  герц), испуская при этом рентгеновское излучение с той же частотой. Таким образом, рассеяние рентгеновских волн происходит на электронах. Наблюдатель не может отличить это вторичное

излучение от излучения, падающего на атом, и воспринимает его как рассеянное излучение первичной волны. Рассмотрим эти процессы подробнее в объеме, необходимом для построения теоретической рентгенограммы.

### 3.3.1. Рассеяние электроном поляризованного излучения

Информация о структуре связана с анализом интенсивностей рефлексов, поскольку их расположение определяется лишь размерами элементарной ячейки. Интенсивности зависят от расположения атомов и угла дифракции. Для начала попробуем проанализировать связь интенсивности рассеянного электроном рентгеновского луча, т.е. потока энергии на единицу площади в единицу времени, с углом дифракции. Для этого нужно понять, как меняется амплитудное значение напряженности электрического поля ( $E$ ) рассеянной рентгеновской волны, так как ее интенсивность  $I = (c / 4\pi) E^2$ , где  $c$  – скорость света. Пусть АО (рис. 3.2) – направление распространения первичного поляризованного рентгеновского луча, у которого напряженность электрического поля до соударения с электроном, находящимся в точке О, равна  $\vec{E}_0$ . При попадании в поле рентгеновского луча электрон начнет осциллировать параллельно вектору напряженности электрического поля, т.е. получит ускорение  $\vec{a}$  вдоль направления  $\vec{E}_0$ , излучая вторичную волну, интенсивность которой будет максимальна вдоль продолжения направления АО, уменьшаясь с увеличением угла рассеяния. Зададимся вопросом, как связана интенсивность рассеянной волны с интенсивностью первичной волны в точке М, удаленной от электрона на расстояние  $r$  и лежащей в плоскости дифракции (плоскость АОЕ<sub>0</sub>)? Из курса физики известно, что заряд  $e$ , движущийся с ускорением  $a$  и в данный момент находящийся в точке О, испускает электромагнитное излучение, напряженность электрического поля которого в точке М (см. рис. 3.2), находящейся на расстоянии  $r$  от точки О, равна

$$E(r, t) = e / c^2 [a_{\perp}(t - |r| / c)] / |r|, \quad (3.4)$$

где  $a_{\perp}$  – компонента вектора  $\vec{a}$ , перпендикулярная вектору  $r$  и лежащая в плоскости, проходящей через векторы  $r$  и  $a$ .

В выражении (3.4) параметр времени в круглых скобках выбран так, чтобы значение ускорения соответствовало моменту времени, с которого волна начинает следовать из точки О в точку М( $r$ ).

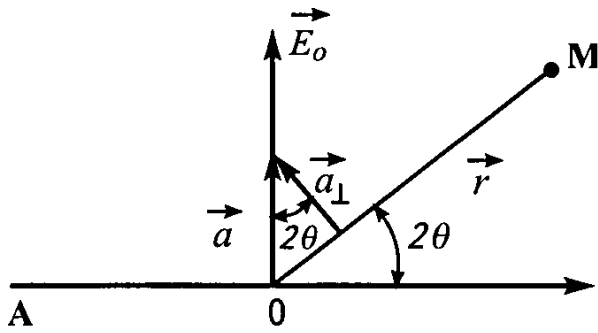


Рис 3 2 Рассеяние электроном плоскополяризованного рентгеновского луча

Множитель  $(e/c^2) (a_{\perp} / |r|)$  в этом выражении не зависит от времени и соответствует амплитуде рассеянной волны. Понятно положение  $|r|$  в знаменателе этого выражения, так как с удаленностью от рассеивателя (электрона в точке  $O$ ) амплитуда волны будет уменьшаться. Поскольку сила, действующая на заряд в поле, равна произве-

дению заряда на напряженность поля, то легко записать уравнение движения электрона и составляющую его ускорения, перпендикулярную направлению  $r$ :  $m\vec{a} = e\vec{E}_0$ ,

$$a = a_{\perp} / \cos 2\theta,$$

откуда

$$a_{\perp} = (eE_0 / m) \cos 2\theta$$

Подставив найденное выражение для  $a_{\perp}$  в (3 4) и исключив параметр времени, получим амплитудное значение напряженности поля, создаваемого в точке  $M$  колеблющимся электроном

$$E_s(r) = (e^2 / mc^2) |E_0| \cos 2\theta / |r| \quad (3 5)$$

Интенсивность излучения  $I_s$  в точке  $M$ , создаваемого электроном, колеблющимся в поле электромагнитной волны, пропорциональна квадрату амплитуды рассеянной волны  $E_s$  и определяется соотношением  $I_s = cE_s^2 / 4\pi = c/4\pi [e^2 / mc^2 |E_0| \cos 2\theta / |r|]^2$ . Учитывая, что  $|E_0|^2 = (4\pi/c) I_0$ , получаем

$$I_s(r) = I_0 (e^2 / mc^2)^2 \cos^2 2\theta / |r|^2, \quad (3 6)$$

где  $I_0$  — интенсивность излучения плоской волны, действующей на электрон. Здесь  $e^2 / mc^2 = 0,28178 \cdot 10^{-12}$  см =  $r_e$  является классическим радиусом электрона. С этим обозначением уравнение (3 6) примет вид

$$I_s(r) = I_0 (r_e^2 / |r|^2) \cos^2 2\theta \quad (3 7)$$

При выводе уравнения (3 7) рассматривалась плоская электромагнитная волна с фиксированным направлением вектора  $\vec{E}$ , т.е. плоско поляризованная волна. Несколько другая картина должна

наблюдаться при хаотическом распределении направлений вектора  $\vec{E}$  вокруг направления распространения плоской волны, т.е. в случае неполяризованного излучения

### 3.3.2. Рассеяние электроном неполяризованного излучения

Неполяризованный луч можно представить как наложение бесчисленного множества поляризованных лучей, распространяющихся в одном направлении, векторы напряженности электрического поля ( $\vec{E}$ ) которых распределены вокруг направления луча. В этом случае любой вектор электрического поля  $\vec{E}$  из этого набора может быть представлен в виде разложения по координатам  $X$  и  $Y$ , оси которых перпендикулярны лучу. Таким образом, любой вектор напряженности электрического поля может быть представлен в виде

$$E = E_x + E_y,$$

где  $E_x$  и  $E_y$  – компоненты  $E$  вдоль взаимно перпендикулярных осей, лежащих в плоскости, перпендикулярной направлению распространения первичного луча (рис. 3.3). Теперь задача сводится к оценке интенсивности рассеянного луча в точке  $M$ , произвольно расположенной относительно первичного луча (рис. 3.4). Любой вектор  $\vec{E}$  будем представлять в виде разложения по двум ортогональным координатам, как показано на рис. 3.3

Математически это разложение будет иметь вид  $E = E_x + E_y$ . Поскольку реальное время измерения интенсивности значительно превышает период колебаний электромагнитной волны, усредненные квадраты амплитуд по выбранным осям будут одинаковы, т.е.

$$\langle |E_x|^2 \rangle = \langle |E_y|^2 \rangle,$$

$$\text{а } \langle E^2 \rangle = \langle |E_x|^2 \rangle + \langle |E_y|^2 \rangle$$

Следовательно,

$$\langle |E_x|^2 \rangle = \langle |E_y|^2 \rangle = \langle E^2 \rangle / 2$$

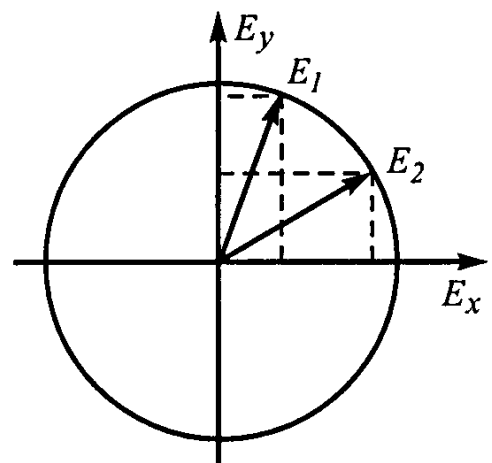


Рис. 3.3 Представление напряженности электрического поля  $\vec{E}$  через компоненты  $E_x$  и  $E_y$

Показаны две составляющие неполяризованного луча ( $E_1$  и  $E_2$ )

Оси координат для разложения вектора  $E$  на компоненты мы, в принципе, можем выбирать по нашему желанию. От этого физический результат не изменится. Но для удобства расчетов расположим их относительно точки  $M$  так, как показано на рис. 3.4. При таком расположении компонент разложения, когда  $E_y$  лежит в плоскости падающего и рассеянного лучей, а  $E_x$  перпендикулярна ей, можно воспользоваться формулой (3.7) и получить значение интенсивности для рассеянного излучения в точке  $M$ . При этом обратим внимание, что компонента  $a_{\perp}$  ускорения электрона, связанная с компонентой  $E_x$ , окажется ей параллельна, так как  $E_x$  перпендикулярна плоскости, в которой лежит вектор  $r$ . Иными словами, угол между  $E_x$  и  $a_{\perp}$  будет равен 0. Компонента интенсивности рассеянного луча  $I_x(r)$  равна

$$I_x(r) \sim \langle E_x^2 \rangle \sim \langle E_0^2 \rangle / 2 \sim I_0 / 2$$

или, согласно формуле (3.7),

$$I_x(r) = I_0 r_c^2 / 2 |r|^2$$

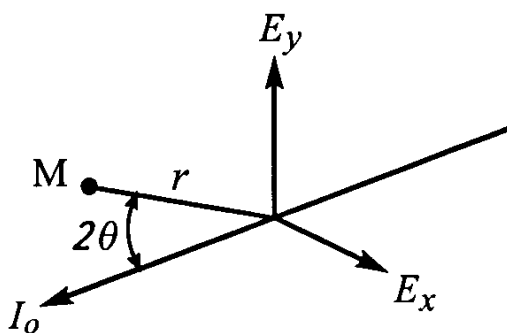
Компонента интенсивности рассеянного луча  $I_y(r)$  равна

$$I_y(r) = I_0 r_c^2 \cos^2 2\theta / 2 |r|^2$$

Суммарная интенсивность рассеянного электроном излучения в точке  $M$  в этом случае будет равна

$$\begin{aligned} I(r) &= I_x(r) + I_y(r) = I_0 r_c^2 / 2 |r|^2 + I_0 r_c^2 \cos^2 2\theta / 2 |r|^2 = \\ &= (r_c^2 / |r|^2) I_0 (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Из проведенных рассуждений ясно, что из-за зависимости интенсивности рассеяния лишь от компоненты ускорения  $a_{\perp}$  в рассеянной волне всегда будет наблюдаться поляризация, даже если падающее излучение неполяризовано. Множитель



$$P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad (3.9)$$

учитывает этот эффект и называется поляризационным фактором

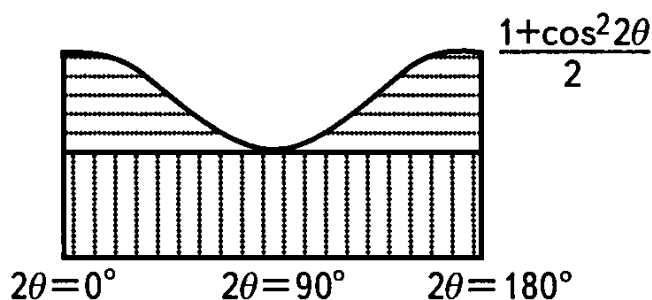
**Рис. 3.4. Взаимное расположение первичного пучка  $I_0$ , точки  $M$ , в которой оценивается интенсивность рассеянного луча, и компонент векторов напряженности электрического поля неполяризованного луча  $E_x$  и  $E_y$**



**Рис 3 5 Величина поляризационного фактора при упругом рассеянии рентгеновских лучей как функция угла  $\theta$**

Вертикальной штриховкой выделен вклад в поляризационный фактор величин, связанных с компонентой интенсивности первичного пучка вдоль оси  $X$ , а горизонтальной – величин, связанных с компонентой интенсивности первичного пучка вдоль оси  $Y$

Характеристическое излучение рентгеновской трубки, которое применяется в рентгеноструктурном анализе, по природе возникновения неполяризовано, но, как следует из приведенных рассуждений, после столкновения с электроном и изменения направления движения возникает поляризация рентгеновских лучей, причем ее величина зависит от угла рассеяния (рис 3 5)



Обращает на себя внимание тот факт, что при угле  $2\theta = 90^\circ$  величина поляризационного фактора будет определяться только компонентой интенсивности первичного пучка, параллельной оси  $X$ , т.е. рассеянный луч становится полностью поляризованным перпендикулярно плоскости рассеяния. Этим свойством обычно пользуются для получения полностью поляризованного излучения. Выбирают кристалл, который дает сильный рефлекс при  $2\theta = 90^\circ$ , и брэгговское отражение в этом случае используют как поляризованный рентгеновский луч. Например, этому условию удовлетворяет рефлекс 333 при съемке кристалла  $\text{Ge}$  на медном характеристическом излучении ( $\theta = 45^\circ 5'$ ). При углах  $2\theta = 0^\circ$  и  $\pi$  рассеянный луч совсем неполяризован.

### **3.3.3. Рассеяние рентгеновских лучей атомом**

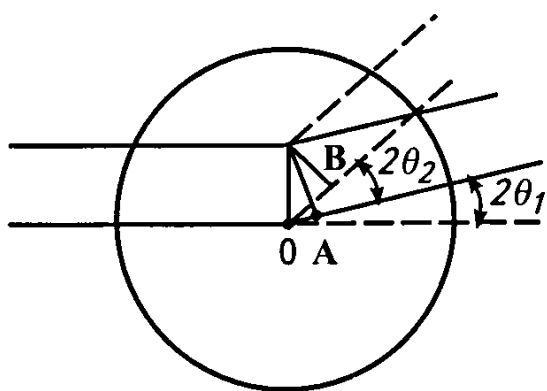
Вследствие того, что рассеяние рентгеновских лучей определяется главным образом электронами атомов, можно подумать, что тяжелые атомы, содержащие больше электронов, будут рассеивать сильнее, чем легкие. Однако в действительности рассеяние не пропорционально количеству электронов в атоме, т.е. его порядковому номеру. В чем причина этого явления?

Для интерпретации рассеяния рентгеновских лучей системой из  $n$  электронов существует две теории. Одна из них предполагает, что система электронов раскачивается электромагнитной волной как единое целое.

В этом случае заряд и масса электрона в уравнении (3.8) должны умножаться на  $n$ , а интенсивность рассеяния такой системой будет равна интенсивности рассеяния одним электроном, умноженной на  $n^2$ . Другая теория полагает, что каждый электрон рассеивает независимо, и волны, рассеянные разными электронами, некогерентны. В этом случае интенсивности рассеянных волн складываются арифметически и, таким образом, интенсивность рассеяния электронной системой равна интенсивности рассеяния одним электроном, умноженной на  $n$ . Первый случай относится к полностью когерентному рассеянию, а второй – к некогерентному.

Если бы все электроны атома были сконцентрированы в точке, то интенсивность рассеяния, согласно формуле (3.8), действительно была бы пропорциональна числу электронов. На самом деле электроны в атомах распределены в некотором объеме вокруг ядра, причем размеры данного объема сравнимы с длиной волны рентгеновского излучения. В этом случае фазы рассеяния каждым электроном отличаются от фаз рассеяния другими электронами, поэтому общая интенсивность рассеяния уменьшается интерференцией волн, рассеянных разными электронами. При этом взаимодействие волн, рассеиваемых разными точками атома, зависит от расстояния между ними и угла рассеяния. С увеличением этих расстояний разность хода двух лучей будет возрастать. Кроме того, чем больше угол рассеяния (т.е. угол между первичным и рассеянным лучами), тем значительнее разность фаз и тем меньше амплитуда суммарного рассеяния двумя бесконечно малыми объемами атома (рис. 3.6).

Основное участие в рассеянии принимают участки атома, расположенные вблизи его центральной части, где электронная плотность выше, и этим определяется сходный монотонный спад интенсивности рассеяния у различных атомов по мере увеличения его угла. Интенсивность рассеяния атомом характеризуется величиной *атомного фактора рассеяния* ( $f_j$ ), показывающего во сколько раз амплитуда рассеиваемого атомом луча больше амплитуды рассеяния электроном.

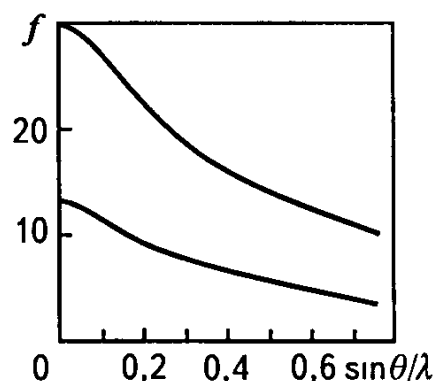


Зависимость атомного фактора рассеяния от угла  $\theta$  и длины волны направляемого на кристалл рентгеновского луча иллюстрирует рис. 3.7.

Рис. 3.6. Возрастание разности хода с увеличением угла рассеяния ( $2\theta_2 > 2\theta_1$  и  $OB > OA$ )

Рис 3 7 **Изменение атомного фактора рассеяния в зависимости от  $\sin \theta/\lambda$**

Атомный фактор обладает следующими свойствами Являясь монотонно убывающей функцией от скалярной величины  $\sin \theta/\lambda$ , при  $\sin \theta/\lambda = 0$  он равен числу электронов в атоме ( $Z$ ) Иными словами, волны, рассеиваемые электронами атома в направлении первичного пучка, совпадают по фазе С ростом  $\theta$  величина атомного фактора рассеяния быстро убывает, причем основную роль в рассеянии начинают играть электроны внутренних оболочек То есть при  $\theta \rightarrow 0$  рассеяние испытывает сильное влияние внешних валентных электронов атома, а с ростом  $\theta$  [обычно при  $(\sin \theta)/\lambda > 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ ] рассеяние мало чувствительно к валентным электронам и в основном определяется электронами внутренних оболочек атома Таким образом, атомный фактор рассеяния может быть представлен как суммарное рассеяние электронов, близких к ядру и валентных



$$f_a = f_{\text{внутр}} + f_{\text{вал}}$$

Математически расчет атомного фактора рассеяния  $j$  го атома может быть представлен в виде формулы

$$f_j = [\sum a_j \exp(-b_j x^2)] + c,$$

где  $a_j$ ,  $b_j$  и  $c$  — константы, а  $x = (\sin \theta) / \lambda$

Функции атомного рассеяния нейтральных атомов и их ионов различаются лишь при малых  $(\sin \theta) / \lambda$  и практически совпадают при больших  $\theta$ , поэтому при расшифровке кристаллических структур обычно пользуются атомными функциями рассеяния

### **3.3.4. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом. Структурная амплитуда**

Итак, мы установили, как рентгеновские лучи рассеиваются электроном, как рассеяние от отдельных электронов складывается в общую волну, рассеиваемую свободным атомом, и выяснили, что при рассеянии атомом большое значение имеет разность фаз волн, рассеиваемых разными материальными точками в атоме Очевидно, что при рассеянии рентгеновских лучей кристаллом, состоящим из большого числа атомов, влияние разности фаз должно быть еще сильнее и сложнее, поскольку размеры элементарной ячейки кристалла превосходят размеры составляющих ее атомов

Имея опыт анализа интерференции волн, применим его теперь к кристаллу. Рассмотрим рассеяние рентгеновских лучей системой из нескольких атомов. Рассуждение будем вести в рамках так называемой кинематической теории дифракции. Эта теория основана на ряде допущений:

1. Элементарная ячейка кристалла состоит из сферически симметричных атомов.
2. Атомы неподвижны, т.е. тепловые колебания отсутствуют.
3. Все элементарные ячейки в кристалле одинаковы, т.е. отсутствуют дефекты.
4. Рассеянная один раз волна выходит из кристалла, т.е. рассеяние однократно.
5. Нет интерференции между падающей и рассеянной волнами.

Конечно, эти предположения не вполне соответствуют реальному положению вещей, но значительно облегчают анализ процесса рассеяния кристаллом. Поэтому кинематическая теория дифракции, в отличие от динамической, где таких упрощений нет, наиболее широко используется в рентгеноструктурном анализе. Ее же упрощения достаточно легко корректируются путем введения ряда поправочных коэффициентов при переходе к работе с реальным кристаллом.

Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом следует начать рассматривать с рассеяния одной его элементарной ячейкой, в которой может находиться несколько атомов разных химических элементов. Каждый атом будет создавать рассеянную волну, амплитуда которой равна атомному фактору рассеяния  $f_j$ , зависящему, в свою очередь, от числа электронов или порядкового номера данного атома. Очевидно, что сумма волн, рассеиваемых каждым атомом, создаст результирующую волну. Посмотрим, чему будут равны ее амплитуда и фаза.

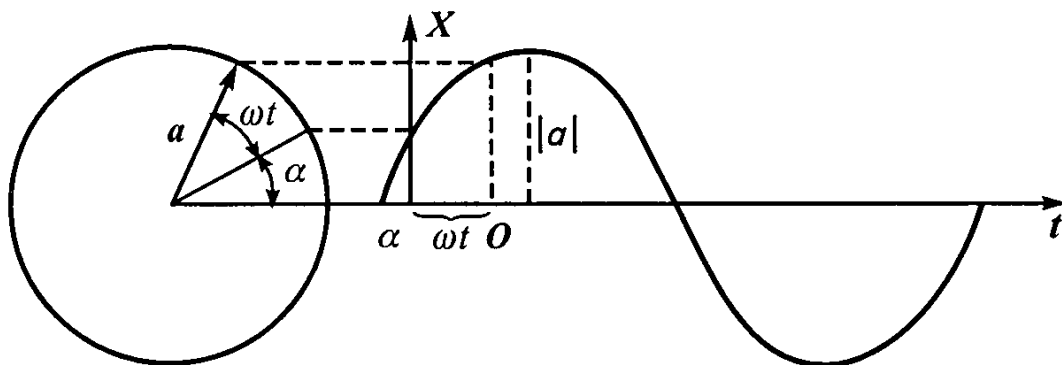


Рис 3.8. Графическое представление уравнения волн  
 $x = a \cos(\omega t + \alpha)$

В общем виде уравнение волны имеет вид  $x = a \cos(\omega t + \alpha)$ , что можно интерпретировать как длину отрезка  $OX$  в момент времени  $t$  при повороте радиуса-вектора  $a$ , имевшего начальную фазу  $\alpha$  с угловой скоростью  $\omega$  (рис 3 8)

В этом выражении круговая частота  $\omega$  может быть записана через частоту колебаний  $\nu$ , как  $\omega = 2\pi\nu$ , а частота  $\nu$  через скорость  $c$  и длину  $\lambda$  электромагнитной волны рентгеновского излучения

$$\nu = c / \lambda,$$

где  $c$  – скорость света. Поскольку в рентгеноструктурном анализе используется монохроматическое характеристическое излучение, то круговая частота  $\omega$  одинакова для всех рассеиваемых волн. В силу малости расстояния от кристалла до детектора рентгеновских лучей и большой величины скорости  $c$  можно считать, что волны от любой точки кристалла до детектора доходят за одно и то же время  $t$ . В таком случае профили волн  $(x_1, x_2)$ , приходящих от разных точек кристалла, не будут смещаться относительно друг друга, а результат их сложения в точке регистрации детектором даст суммарные значения  $x$ , зависящие лишь от начальных фаз  $(\alpha_1, \alpha_2)$ . От начальных фаз, следовательно, будет зависеть и амплитуда результирующей волны  $a_r$  (рис 3 9)

Из графического представления процедуры сложения волн (см рис 3 9) видно, что абсолютную величину (модуль) результирующей амплитуды  $a_r$  можно определить как

$$|a_r| = \sqrt{A^2 + B^2}, \quad (3.10)$$

где  $A$  и  $B$  – компоненты результирующей волны. Из рис 3 9 также следует, что компоненты  $A$  и  $B$  можно выразить через компоненты амплитуд отдельных волн, как

$$A = \sum A_j = \sum a_j \cos \alpha_j, \quad (3.11)$$

$$B = \sum B_j = \sum a_j \sin \alpha_j,$$

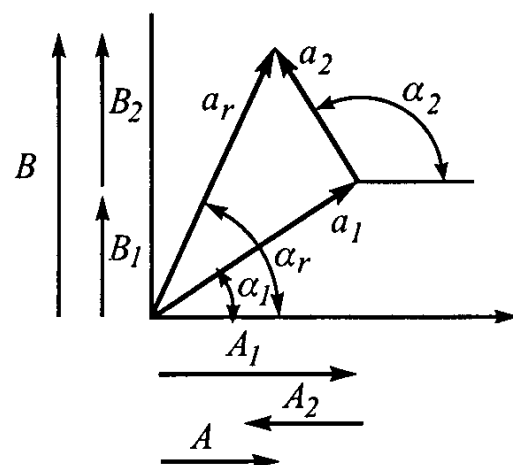


Рис 3 9 Представление амплитуды результирующей волны  $a_r$  как векторной суммы отдельных волн с амплитудами  $a_1, a_2$  в ортогональной системе координат с осями  $A$  и  $B$

и очевидно, что начальная фаза результирующей волны выражается через эти компоненты соотношением

$$\alpha_r = \text{arc tg}(B / A)$$

Итак, мы установили, что амплитуда и фаза результирующей волны при рассеянии элементарной ячейкой кристалла, как и в случае рассеяния атомом, главным образом зависят от начальных фаз складывающихся волн и расстояния между рассеивающими точками, т.е. распределения рассеивающих центров по объему. Можно продолжить аналогию в описании рассеяния рентгеновских лучей атомом и элементарной ячейкой кристалла. Так, амплитуда волны, рассеиваемой атомом, в электронных единицах выражается атомным фактором рассеяния  $f_j$ , являющимся характеристикой рассеивающей способности мельчайшей частицы химического элемента. По аналогии можно выразить амплитуду волны, рассеиваемой элементарной ячейкой через *структурную амплитуду*  $F$ , являющуюся характеристикой рассеивающей способности мельчайшей частицы кристалла. Поскольку амплитуда рассеянной волны зависит от распределения по объему элементарной ячейки рассеивающих центров, то структурная амплитуда  $F$  характеризует распределение вещества в элементарной ячейке, а следовательно, атомную структуру кристалла. В этом смысле  $F$  содержит всю информацию об элементарной ячейке и является фундаментальной характеристикой кристаллической структуры. Найдем удобное математическое выражение структурной амплитуды для использования в кристаллографических расчетах.

Графическое представление амплитуды результирующей волны на рис. 3.9 аналогично представлению комплексных чисел на комплексной плоскости. Так, для комплексного числа

$$c = x + iy$$

$$\text{модуль } |c| = \sqrt{c c^*} = \sqrt{x^2 + y^2},$$

что полностью совпадает с выражением (3.10) модуля амплитуды результирующей волны. Следовательно, результирующую амплитуду  $a_r$  серии волн можно выразить в комплексном виде как  $a_r = A + iB$ , или, с учетом представлений (3.11) о компонентах  $A$  и  $B$ , ее эквивалент на уровне элементарной ячейки кристалла – структурную амплитуду волны, отраженной от системы плоскостей  $hkl$ , – можно записать в виде

$$F_{hkl} = \sum a_j \cos \alpha_j + i \sum a_j \sin \alpha_j$$

Поскольку  $a_j$  представляет модуль амплитуды волны, рассеянной  $j$ -атомом, эта величина фактически является соответствующим атомным фактором  $f_j$ . Принимая во внимание, что отражение от кристалла существует лишь при выполнении условия Вульфа – Брэгга для соответствующей плоскости ( $hkl$ ), то амплитуда рассеяния, или структурная амплитуда, будет отлична от нуля лишь в области соответствующего рефлекса с индексами  $hkl$ . Следовательно, выражение для структурной амплитуды можно записать в тригонометрической форме как

$$F_{hkl} = \sum f_j (\cos \alpha_j + i \sin \alpha_j) \quad (3.12)$$

или, используя формулу Эйлера, в экспоненциальной форме как

$$F_{hkl} = \sum f_j e^{i\alpha}$$

Теперь зададимся вопросом, что представляет собой начальная фаза  $\alpha_j$  каждой составляющей результирующей волны. Рассмотрим это на примере плоской проекции модельной кристаллической структуры, изображенной на рис. 3.10. На нем показаны две плоскости (100) кристалла с ромбической элементарной ячейкой

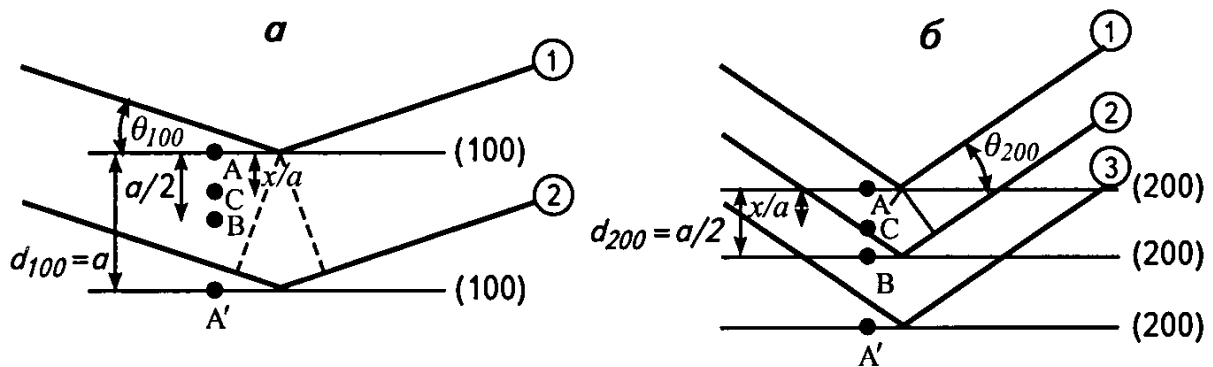


Рис. 3.10 Плоскость (100) в структуре с ромбической элементарной ячейкой (а). Атомы А, В, С и А' расположены вдоль ребра а. Плоскость (200) в той же ячейке (б) (по Уэсту)

Атомы А, В, С и А' расположены вдоль оси  $a$ , перпендикулярной к плоскостям (100). Расстояние между А и А' точно соответствует  $a$ -трансляции. Появление рефлекса 100 означает, что рассеянные этими атомами рентгеновские волны совпадают по фазе, т.е. разность хода между ними точно равна одной длине волны, или  $2\pi$ . Тогда атом В, имеющий относительную координату  $x = 0,5$ , должен рассеивать в противофазе. Соответственно разность фаз волн, рассеянных этим атомом и атомами А или А', составит  $1/2 \cdot 2\pi = \pi$ .

В общем случае атом  $C$ , имеющий относительную координату  $x$ , создаст волну, фаза которой будет отличаться от фазы волны, рассеиваемой атомом  $A$ , на  $2\pi x$

Теперь проанализируем условия существования рефлекса с дифракционным индексом 200 (см рис 3 10,6) Появление такого рефлекса должно означать, что атомы  $A$  и  $B$  расположены на соседних трансляционных плоскостях и что разность хода между рассеянными от них лучами составляет  $2\pi$  Анализ подобных примеров позволил У Г Брэггу заключить, что разность фаз  $\delta$  между волнами, рассеиваемыми атомами, расположенными в общем положении и начале координат, связана с их относительными координатами  $x$  и индексами плоскостей  $h$  соотношением  $\delta = 2\pi hx$  или в трехмерном случае  $\delta = 2\pi(hx + ky + lz)$  Если фаза волны, рассеиваемой атомом, расположенным в начале координат, равна нулю, то  $\delta$  можно считать фазой для волн, рассеиваемых другими атомами Таким образом, для рассматриваемого случая структурную амплитуду (3 12) можно записать как

$$F_{hkl} = \left\{ \sum f_j \cos [2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \right\} + i \left\{ \sum f_j \sin [2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \right\} \quad (3 13)$$

Интенсивность рассеянной волны (на практике измеряется именно интенсивность волны, а не амплитуда) равна квадрату модуля структурной амплитуды, которая является комплексной величиной Квадрат комплексного числа получается его умножением на комплексно сопряженное число, что для структурной амплитуды вида

$$F_{hkl} = A + iB$$

означает

$$F_{hkl}^2 = A^2 + B^2,$$

или с учетом выражения (3 13)

$$F_{hkl}^2 = \left\{ \sum f_j \cos [2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \right\}^2 + \left\{ \sum f_j \sin [2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \right\}^2 \quad (3 14)$$

Величина  $F_{hkl}^2 = F^2(H)$  показывает, во сколько раз интенсивность луча, рассеянного элементарной ячейкой кристалла в направлении узла обратной решетки  $hkl$ , т е вдоль нормали к системе плоскостей  $(hkl)$ , больше интенсивности рассеяния электроном в этом же направлении (другими словами, эта величина выражает интенсивность рефлекса в электронных единицах), и называется *структурным фактором*



Значение структурного фактора позволяет записать наблюдаемую интенсивность рассеяния элементарной ячейкой. Взяв выражение интенсивности (3.8) рассеяния электроном неполяризованного рентгеновского излучения и умножив его на  $F^2(H)$ , получим абсолютное значение интенсивности рассеяния элементарной ячейкой кристалла

$$I_{\text{эя}}(H) = [I_0 (r_c^2 / r^2) (1 + \cos^2 2\theta) / 2] F^2(H) \quad (3.15)$$

Поскольку рассматривается упругое когерентное рассеяние рентгеновских лучей, то, считая рассеяние всеми  $N$  ячейками кристалла одинаковым, по аналогии с рассмотрением системы частиц, обсуждавшимся выше, для расчета интенсивности рассеяния всем кристаллом надо  $I_{\text{эя}}(H)$  умножить на  $N^2$ . Таким образом, интенсивность рассеяния кристаллом, с учетом обозначения поляризационного фактора  $P$ , можно записать как

$$I_{\text{кр}}(H) = I_0 (r_c^2 / r^2) P N^2 F^2(H) \quad (3.16)$$

### 3.4. Интегральная интенсивность и фактор Лоренца

Следует напомнить, хотя это уже отмечалось в предыдущем разделе, что рассматриваемая теория, а следовательно, и полученное выражение (3.16) для интенсивности рассеяния относятся к идеальному случаю плоской волны, т.е. к пучку абсолютно параллельных лучей и идеальному кристаллу, не имеющему дефектов. К сожалению, на практике такого нет. Падающий на кристалл пучок состоит из слегка расходящихся, а иногда и сходящихся рентгеновских лучей. Реальные кристаллы содержат точечные, линейные и плоские дефекты кристаллической решетки, распределенные по объему. Такой кристалл можно рассматривать как состоящий из совершенных областей (вдали от дефектов) и сильно искаженных областей (расположенных в непосредственной близости к дефектам).

У Дарвин в начале 20-х годов предложил для описания процессов дифракции рассматривать реальные кристаллы как состоящие из совершенных блоков (мозаики), но слегка разориентированных относительно друг друга. Размер блоков мозаики зависит от размера совершенных областей в реальном кристалле, т.е. от среднего расстояния между дефектами, а углы разориентации блоков зависят от типов и концентрации дефектов, содержащихся в кристалле.

Такое строение реального кристалла приводит к тому, что отражающая кристаллографическая плоскость ( $hkl$ ) состоит из разориентированных кусков, наподобие неровно вымощенной брусчаткой дороги

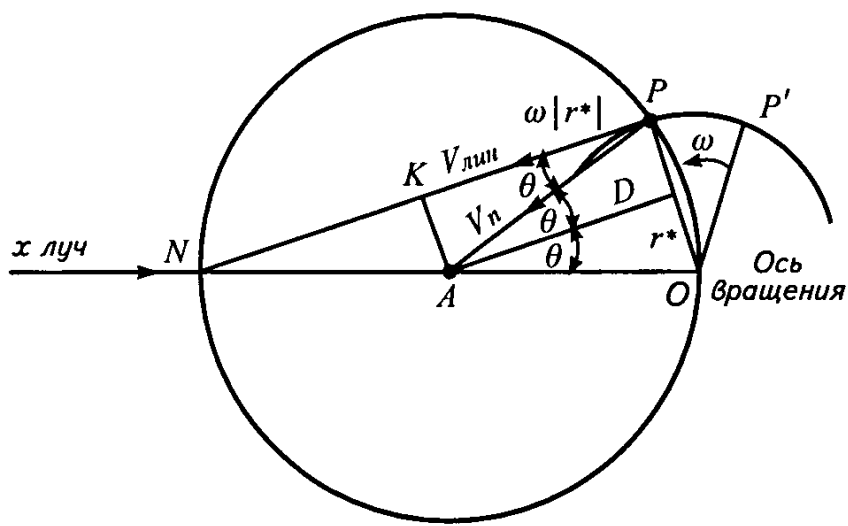
Вследствие такого строения отражающей плоскости условие Вульфа – Брэгга для падающего на кристалл луча может выполняться не при единственном угле  $\theta$ , а в некотором диапазоне углов  $\Delta\theta$ , зависящем от угла разориентации блоков мозаики. Это означает, что для измерения полной интенсивности отражения плоскостью ( $hkl$ ) всех элементарных ячеек кристалла необходимо измерить эту интенсивность во всех углах из интервала  $\Delta\theta$ , т.е. провести интегрирование интенсивности отражения в интервале  $\Delta\theta$ . Отсюда возникает понятие *интегральной интенсивности*, а заодно и *сканирования*, которое означает просмотр интервала углов дифракции  $\Delta\theta$ .

Что касается интегрирования отражения по интервалу  $\Delta\theta$ , то оно достигается поворотом (сканированием) исследуемого кристалла около положения  $\theta_{hkl}$ . Поскольку при сканировании регистрируется отражение от одной и той же системы плоскостей ( $hkl$ ), то абсолютная величина соответствующего вектора обратной решетки  $\vec{H}$  остается одной и той же. При наглядном изображении процесса дифракции с помощью сферы Эвальда рассматриваемое сканирование можно изобразить как поворот конца вектора  $\vec{H}$  вокруг нулевого узла обратной решетки на угол  $\Delta\theta$ . Конец вектора  $\vec{H}$  при этом будет пересекать сферу Эвальда. Если рассматривать сферу единичного радиуса (т.е. задать радиус сферы Эвальда  $R = 1$ ), то узел обратной решетки исследуемого кристалла будет занимать объем обратного пространства, равный  $\lambda^3 / V$  (т.е. объем узла обратно пропорционален объему  $V$  элементарной ячейки кристалла). Следовательно, поворот вектора  $\vec{H}$  при описанном сканировании приведет к тому, что вместе с его концом сфера Эвальда будет пересекаться узлом обратной решетки, имеющим некоторый объем. Естественно, чтобы получить полную интенсивность отражения, необходимо, чтобы весь объем узла обратной решетки побывал на поверхности сферы. Это условие означает, что для измерения интегральной интенсивности отражения даже для идеального немозаичного кристалла необходимо выполнить сканирование, чтобы в отражающем положении, т.е. на поверхности сферы Эвальда, побывала каждая точка объема узла  $hkl$ . Если все узлы имеют одинаковые размеры, то из изображения их на сфере Эвальда ясно, что угол сканирования  $\Delta\theta$  для интегрального отражения узлом будет зависеть от длины вектора  $\vec{H}$  и места сферы, в котором должно происходить пересечение при сканировании. Например, узлы, находящиеся вблизи нулевого узла, будут пе-

ресекать сферу быстро и почти перпендикулярно к ее поверхности Узлы, удаленные от нулевого, пересекут сферу почти по касательной и могут при сканировании очень долго находиться на поверхности сферы Таким образом, регистрируемая интегральная интенсивность зависит не только от отражающей способности плоскости  $(hkl)$  или величины структурного фактора  $F_{hkl}^2$ , но и от места пересечения узла со сферой Эвальда Этот факт учитывается введением в выражение для интегральной интенсивности геометрического множителя, называемого *фактором Лоренца* Рассмотрим зависимость фактора Лоренца от угла рассеяния  $\theta$

Пусть обратная решетка вращается с угловой скоростью  $\omega$  вокруг вертикальной оси, перпендикулярной плоскости дифракции (плоскости, в которой лежат первичный и дифрагированный лучи и проходящей через точку  $O$ ) (рис 3 11) При таком вращении в какой-то момент узел обратной решетки  $P'$  пересечет сферу Эвальда в точке  $P$  Соединим точку  $P$  с концами диаметра экваториального сечения сферы Эвальда – точками  $N$  и  $O$  Обратим внимание, что  $OP$  – вектор обратной решетки  $r^* = H = 1/d_{hkl}$  Вектор линейной скорости узла  $P'$  в точке  $P$ , равный  $\omega H$ , направлен по касательной к окружности радиуса  $OP'$  и совпадает по направлению с отрезком  $NP$  ( $V_{лин} = KP = \omega H$ ,  $KA$  – перпендикуляр к  $NP$ )  $AD$  – высота равнобедренного треугольника  $OAP$  параллельна  $KP$ , а угол  $KPA = \theta$  Тогда  $V_n$  – компонента  $V_{лин}$  вдоль  $AP$  (радиус сферы Эвальда) =  $\omega H \cos \theta = \omega \cos \theta / d_{hkl}$  Преобразуем дальше это уравнение, имея в виду, что

$$1/d_{hkl} = 2 \sin \theta / \lambda \quad V_n = (\omega / \lambda) 2 \sin \theta \cos \theta = (\omega / \lambda) \sin 2\theta$$



**Рис 3 11** Схема, иллюстрирующая необходимость введения поправки Лоренца для кристалла, вращающегося вокруг оси, перпендикулярной к плоскости, в которой лежат первичный и дифрагированный лучи

Время нахождения узла обратной решетки в отражающем положении обратно пропорционально  $V_{\text{лин}}$  и соответственно  $V_n$ . Таким образом, вся интенсивность  $I$ , связанная с узлом обратной решетки, проходящим через сферу отражения, будет пропорциональна величине  $I \sim \lambda / (\omega \sin 2\theta)$ . Величины  $\lambda$  и  $\omega$  для всех отражений одинаковы. В приведенной формуле множитель, зависящий от угла  $\theta$  и равный  $1 / \sin 2\theta$ , называется фактором Лоренца. Математически факторы Лоренца ( $L$ ) и поляризационный ( $P$ ), связанные лишь с углом  $\theta$ , обычно объединяют в одну формулу

$$LP = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \sin 2\theta \quad (3.17)$$

### 3.5. Интенсивность отражений от поликристаллических образцов и фактор повторяемости

При измерении отражения от поликристаллических образцов по сравнению с таковым от монокристаллов возникает дополнительная особенность, связанная с тем, что поликристаллический образец состоит из монокристаллов, хаотически ориентированных относительно друг друга и, следовательно, относительно рассеивающей поверхности образца. В этом случае поверхность образца, соответствующая условию отражения Вульфа – Брэгга и облучаемая пучком рентгеновских лучей, оказывается не полностью покрытой кристаллографическими плоскостями ( $hkl$ ), от которых должно наблюдаться отражение. Вместе с этими плоскостями на поверхность будут выходить другие кристаллографические плоскости с другими индексами, которые при данном угле  $\theta$  не дают отражения. Естественно, что число отражающих плоскостей будет зависеть от симметрии кристалла и числа таких плоскостей  $\{hkl\}$  в элементарной ячейке с данной симметрией. Возможное число плоскостей, выходящих на отражающую поверхность образца, должно сказываться на величине наблюдаемой интегральной интенсивности отражения от поликристаллического образца. Этот факт учитывается в дифрактометрии поликристаллов с помощью *фактора повторяемости*  $m$ . Величина этого фактора зависит от сингонии кристалла и должна быть различна для разных  $hkl$  рефлексов. Так, в случае кристаллов кубической сингонии  $m$  меняется следующим образом: для рефлекса  $\{200\}$ , включающего отражения от плоскостей  $200, \bar{2}00, 020, 0\bar{2}0, 002, 00\bar{2}$ ,  $m = 6$ , для

рефлекса  $\{3\bar{3}0\}$ , включающего отражения от плоскостей  $330, \bar{3}30, 3\bar{3}0, \bar{3}\bar{3}0, 303, 30\bar{3}, \bar{3}03, \bar{3}0\bar{3}, 033, 0\bar{3}3, 03\bar{3}, 0\bar{3}\bar{3}$ ,  $m = 12$  Вообще, для рефлексов  $\{h00\}$   $m = 6$ ,  $\{hh0\}$   $m = 12$ ,  $\{hhh\}$   $m = 8$ ,  $\{hk0\}$   $m = 24$ ,  $\{hhl\}$   $m = 24$ ,  $\{hkl\}$   $m = 48$

Подставляя множитель  $L$  и фактор повторяемости  $m$  в выражение для интенсивности рефлекса с индексом  $H = hkl$  и учитывая, что чем больше объем узла обратной решетки, тем выше интенсивность соответствующего рефлекса, получаем

$$I_H \sim F_H^2 LP m N (\lambda^3 / V), \quad (3.18)$$

где число ячеек  $N = v/V$ ,  $V$  – объем элементарной ячейки, а  $v$  – объем кристалла. После преобразования этого выражения выводим

$$I_H \sim F_H^2 LP v m \lambda^3 / V^2$$

Из этого выражения, кроме зависимости интегральной интенсивности рефлекса от структурного фактора, следует, что

интенсивность отражения пропорциональна объему рассеивающего кристалла,

интенсивность обратно пропорциональна квадрату объема элементарной ячейки кристалла,

интенсивность отражения пропорциональна длине волны в кубе

Эти заключения приводят к важному выводу: при съемке кристалла с малым размером, дающим небольшое число отражений, лучше использовать длинноволновое излучение.

### 3.6. Закономерные погасания рефлексов и определение пространственной группы

Итак, интенсивность рентгеновских отражений от кристалла определяется структурным фактором (3.14). Интересным свойством этой зависимости является возможность сильного или полного гашения интенсивности некоторых рефлексов, которые имеют право появляться в соответствии с условием Вульфа – Брэгга.

Анализ законов погасания можно проиллюстрировать графически. Рассмотрим двумерную модель этого явления. Предположим, что некая модельная плоская структура содержит 4 одинаковых атома в элементарной ячейке, один из которых в начале координат  $O$  (он повторяется во всех углах элементарной ячейки), а другие в произвольных позициях  $A, B, C$  (рис. 3.12). Как найти результирующую амплитуду волны, рассеиваемой этими четырьмя атомами?

Рассмотрим отдельные рефлексы. Выберем сначала плоскости (120) (см рис 3 12,б). Так как третье измерение не принимается во внимание, индекс  $l = 0$ . Атомы, расстояния между которыми равны трансляции (ребру элементарной ячейки), должны рассеивать в фазе, т.е. разность хода лучей, отраженных от них, должна равняться  $2\pi$ . В данном случае этому условию отвечают атомы  $O$  и  $C$ . Тогда атомы  $A$  и  $B$  – атомы, лежащие почти точно между плоскостями, создадут волны с противоположной по знаку фазой. Таким образом, рассеяние от атомов  $O$  и  $C$  почти полностью нейтрализует рассеяние от атомов  $A$  и  $B$ , и рефлекс (120) будет отсутствовать.

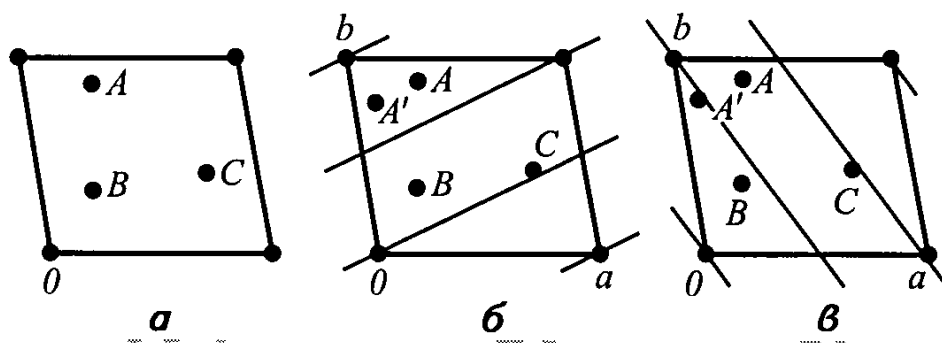


Рис 3 12 Расположение атомов  $A, B, C, O$  на проекции элементарной ячейки (а), положение этих атомов относительно плоскостей (120) (б); положение этих атомов относительно плоскостей (210) (в) (по Уэсту)

Выберем другой набор плоскостей (210) (см рис 3 12,в). Теперь мы видим, что атомы  $B$  и  $C$  рассеивают почти с той же фазой, что и атом  $O$ , а атом  $A$  – с противоположной фазой. Итоговый результат эквивалентен когерентному рассеянию двумя атомами. Так образуется сильный рефлекс. Если представить, что атом  $A$  сдвинут в позицию  $A'$ , то на отражении  $-120$  это почти не скажется, а интенсивность рефлекса 210 возрастет до максимально возможной.

Поскольку усиление или ослабление интенсивности рефлексов зависит от положения атомов в элементарной ячейке кристалла, то выявление законов ослабления интенсивностей или правил погасаний помогает решить вопрос о типе ячейки, о присутствии плоскостей скользящего отражения и винтовых осей. С помощью анализа законов погасания удалось проверить и подтвердить правильность теории пространственных групп, развитой немецким математиком А Шенфлисом, русским кристаллографом Е С Федоровым и английским химиком В Барлоу. Рассмотрим сначала это явление на примере рассеяния кристаллами с простыми элементарными ячейками, состоящими из атомов одного сорта, а затем проанализируем законы погасаний при наличии определенных элементов симметрии.

### 3.6.1. Объемно-центрированная ячейка

Пусть в объемно-центрированной ячейке одинаковые атомы занимают позиции в узлах с координатами  $(0,0,0)$  и  $(1/2,1/2,1/2)$  Согласно (3 14), структурный фактор для нее равен

$$F_{hkl}^2 = f^2 \{ \cos 2\pi (h/2 + k/2 + l/2) \}^2 + f^2 \{ \sin 2\pi (h/2 + k/2 + l/2) \}^2 = f^2 \{ 1 + \cos \pi (h+k+l) \}^2 + f^2 \sin^2 \pi (h+k+l)$$

На основе полученного выражения следует рассмотреть два варианта

а) если сумма индексов отражающих плоскостей  $(h+k+l)$  четное число, то  $F_{hkl}^2 = 4f^2$  и отражение наблюдается,

б) если  $(h+k+l)$  число нечетное, то  $F_{hkl}^2 = 0$  и отражение имеет нулевую интенсивность. Обращает на себя внимание то, что при любых индексах  $hkl$  синусная часть в приведенном выражении для  $F_{hkl}^2$  равна 0

К этому же выводу можно придти на основе выражения для структурной амплитуды. При этом рассматривается более общий случай, когда задается один из симметричных атомов с координатами  $x, y, z$ , а другой, связанный с ним  $I$ -трансляцией, будет иметь координаты  $x+0,5, y+0,5, z+0,5$ . Тогда

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_1 \{ e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i[h(x+0,5)+k(y+0,5)+l(z+0,5)]} \} + \\ &+ f_2 \{ e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i[h(x+0,5)+k(y+0,5)+l(z+0,5)]} \} + \\ &= \sum f_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)} [1 + e^{2\pi i(h+k+l)/2}] = \\ &= \sum f_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \{ 1 + [\cos 2\pi (h+k+l)/2 + i \sin 2\pi (h+k+l)/2] \} \end{aligned}$$

Теперь понятно, что при любой комбинации индексов  $h+k+l$  синусное слагаемое будет равно 0. При этом, если  $h+k+l$  будет четным, то косинусное слагаемое будет равно +1 и множитель в фигурных скобках будет равен 2. Если же  $h+k+l$  будет нечетным, то косинусное слагаемое будет равно -1 и множитель в фигурных скобках будет равен 0, а следовательно, и структурная амплитуда  $F_{hkl}$  окажется равной 0. Тогда и интенсивность рефлекса будет равна 0, т.е. он будет погашен.

### 3.6.2. Гранецентрированная ячейка

Координаты атомов в узлах этой ячейки равны  $(0,0,0)$ ,  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$ ,  $(0, 1/2, 1/2)$ , а выражение для структурного фактора будет иметь вид

$$F_{hkl}^2 = f^2 \{ 1 + \cos \pi (h+k) + \cos \pi (k+l) + \cos \pi (h+l) \}^2 + f^2 \{ \sin \pi (h+k) + \sin \pi (k+l) + \sin \pi (h+l) \}^2$$

В данном случае структурный фактор  $F_{hkl}^2$  будет отличен от нуля только в случае, если все индексы либо четные, либо нечетные. Для смешанных индексов отражения наблюдаться не будут, так как синусные слагаемые в любом случае станут равными 0, а из косинусных – одно будет равно 1, а два других -1 и, таким образом,  $F_{hkl}^2$  окажется равным 0.

### 3.6.3. Базоцентрированная ячейка

Изображенные на рис. 3.13 сетки (110) содержат трансляционные атомы, которые при попадании этих плоскостей в отражающее положение должны рассеивать в фазе. Таким образом, рефлекс 110 будет сильным. Отражения от сетки (120) будут отсутствовать, так как атомы, находящиеся между ними, рассеивают X-лучи в противофазе, и это приведет к погасанию данного рефлекса. Сетки (130) отсекают на осях  $x$  и  $y$  отрезки, равные одной и одной трети трансляции соответственно. Атом в центре ячейки попадает на эту систему плоскостей, которые будут рассеивать X-лучи в фазе. Таким образом, в ячейке с  $C$  – центрировкой сохранятся рефлексы, у которых сумма  $h + k = 2n$  или четное число.

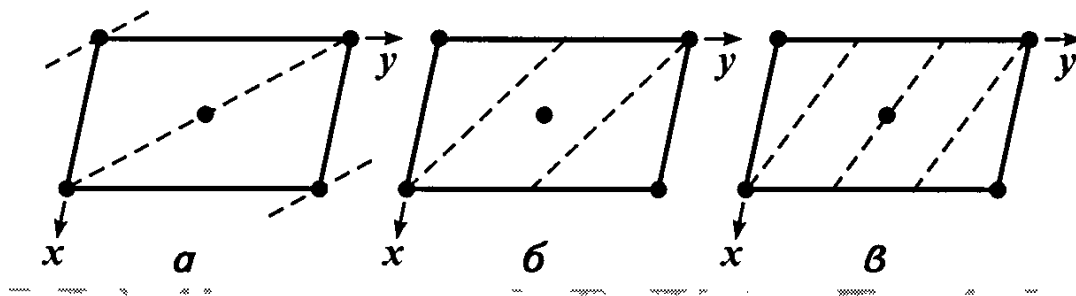


Рис. 3.13 Расположение трансляционных узлов в  $C$ -ячейке относительно плоскостей (100) (а), (120) (б) и (130) (в) (по Уэсту)

Более строго к этому выводу можно прийти на основе выражения для структурной амплитуды. Как отмечалось,  $C$ -ячейка предполагает, что в ней содержатся пары атомов, имеющих координаты  $x, y, z$  и  $x + 0,5, y + 0,5, z$ . Тогда

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= f_1 \{ e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i[h(x+0,5)+k(y+0,5)+lz]} \} + \\
 &+ f_2 \{ e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i[h(x+0,5)+k(y+0,5)+lz]} \} + \\
 &= \sum_j f_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)} [1 + e^{2\pi i(h+k)/2}] = \\
 &\sum_j f_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \{ 1 + [\cos 2\pi(h+k) / 2 + i \sin 2\pi(h+k) / 2] \}
 \end{aligned}$$



Теперь понятно, что при любой комбинации  $h + k$  синусное слагаемое будет равно 0. При этом, если  $h + k$  будет четным, то косинусное слагаемое будет равно +1 и множитель в фигурных скобках будет равен 2. Если же  $h + k$  будет нечетным, то косинусное слагаемое будет равно -1 и множитель в фигурных скобках будет равен 0, а следовательно, и структурная амплитуда  $F_{hkl}$  окажется равной 0. Тогда и интенсивность рефлекса будет равна 0, т.е. он будет погашен.

### 3.6.4. Погасания при наличии в структуре винтовой оси $2_1$

Сетки, которые разделяют трансляцию вдоль винтовой оси на 3 части (003), не будут создавать рефлексы, так как атом, расположенный на  $1/2$  трансляции, окажется между ними и ослабит рефлекс. Наоборот, все плоскости, делящие трансляцию на четное число частей, пройдут через атом, лежащий на  $1/2$  трансляции, и соответствующие рефлексы будут яркими (рис. 3.14). Таким образом, сохранятся рефлексы (00 $l$ ), у которых индекс  $l$  будет четным. Эту графическую интерпретацию погасаний при наличии в структуре винтовой оси  $2_1$  можно дополнить более строгим математическим выводом.

Винтовая ось  $2_1$ , параллельная оси  $z$ , предполагает, что в структуре содержатся симметричные атомы с координатами  $x, y, z$  и  $-x, -y, z + 0,5$ . В этом случае выражение для структурной амплитуды имеет вид

$$F_{hkl} = f_1 \{ e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i[h(-x)+k(-y)+l(z+0.5)]} \} + f_2 \{ e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i[h(-x)+k(-y)+l(z+0.5)]} \} +$$

При индексах  $h$  и  $k$ , равными 0, это выражение преобразуется следующим образом

$$F_{00l} = \sum_j f_j e^{2\pi i l z} (1 + e^{2\pi i l / 2}) = \sum_j f_j e^{2\pi i l z} \{ 1 + [\cos 2\pi l / 2 + i \sin 2\pi l / 2] \}$$

Теперь понятно, что присутствие рефлекса 00 $l$  возможно лишь при  $l$  четном, так как при  $l$  нечетном множитель в фигурных скобках обращается в 0.

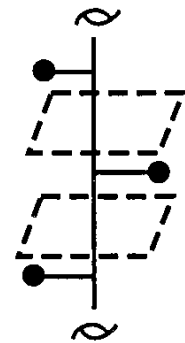


Рис. 3.14 Расположение атомов, связанных осью  $2_1$ , относительно плоскостей (003)

### 3.6.5. Погасания при наличии плоскостей скользящего отражения

Пунктирные линии на рис 3 15,а – следы плоскостей (110) Они проходят через трансляционные атомы и будут рассеивать в фазе Пунктирные линии на рис 3 15,б – следы плоскостей (120) В первом случае атомы, связанные плоскостями  $b$ , окажутся между плоскостями (110) и погасят соответствующий рефлекс Таким образом, сохранятся рефлексы, у которых в индексах  $hkl$   $k = 2n$  Теперь подтвердим это заключение на основе более строгих математических преобразований выражения для структурной амплитуды при наличии плоскости  $b$ , перпендикулярной оси  $z$  Атомы, связанные этими плоскостями, имеют координаты  $x, y, z$  и  $x, y + 0,5, -z$  Выражение для структурной амплитуды примет вид

$$F_{hkl} = f_1 \{ e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i[hx+k(y+0.5)+l(-z)]} \} + f_2 \{ e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i[hx+k(y+0.5)+l(-z)]} \} +$$

Это выражение можно упростить, допустив, что мы анализируем рефлексы типа  $hk0$  Тогда

$$F_{hk0} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx+ky)} [1 + e^{2\pi i k/2}] = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx+ky)} \{1 + [\cos 2\pi k / 2 + i \sin 2\pi k / 2]\}$$

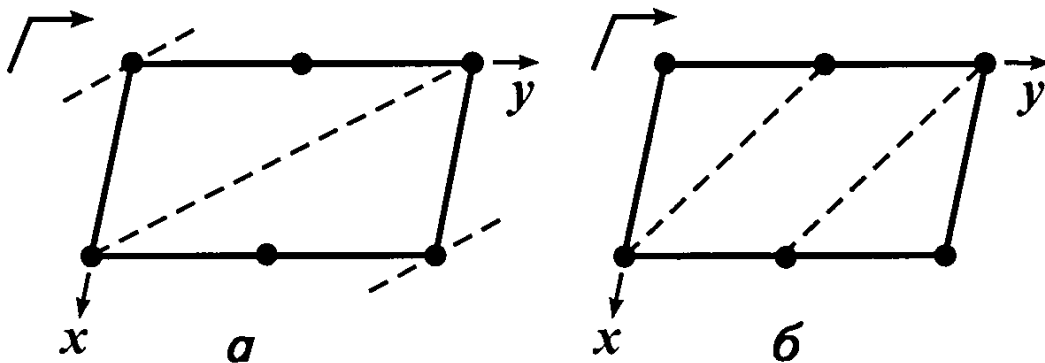


Рис 3 15 Расположение атомов, связанных плоскостями скользящего отражения  $b$ , относительно плоскостей (110) (а) и (120) (б)

Теперь понятно, что присутствие рефлексов  $hk0$  возможно лишь при  $k$  четном, так как при  $k$  нечетном множитель в фигурных скобках обращается в 0

### 3.7. Закон Фриделя

Мы рассмотрели, как на основе индексов отражений удается определить структурные элементы симметрии. Однако связь дифракционной картины с пространственной группой кристалла не всегда однозначна. Это обусловлено равенством интенсивностей отражений  $hkl$  и  $-h-k-l$  (закон Фриделя)

$$I_{hkl} \sim F_{hkl}^2 = F_{hkl} F_{hkl}^* = F_{hkl} F_{-h-k-l},$$

так как

$$\begin{aligned} F_{hkl}^* &= \sum_j f_j [\cos 2\pi(hx + ky + lz) - i \sin 2\pi(hx + ky + lz)] = \\ &= \sum_j f_j [\cos(-hx - ky - lz) + i \sin(-hx - ky - lz)] = F_{-h-k-l} \\ I_{h-k-l} &\sim F_{-h-k-l}^2 = F_{-h-k-l} F_{-h-k-l}^* = F_{-h-k-l} F_{hkl} \end{aligned}$$

Таким образом, доказано, что  $I_{hkl} = I_{hkl}$ . Равенство  $I_{hkl}$  и  $I_{hkl}$  означает, что нельзя отличить дифракционные картины от centrosимметричных и ацентричных кристаллов. Эта закономерность получила название закона Фриделя. Поскольку среди точечных групп имеется лишь 11 centrosимметричных, то именно ими описывается дифракционная симметрия.

### 3.8. Влияние температуры на интенсивность брэгговских отражений

Как можно было заметить из предыдущего рассмотрения, параметром, определяющим интенсивности наблюдаемых отражений от кристалла, является разность фаз рассеянных атомами волн, складывающихся при интерференции. До сих пор мы полагали, что упругое рассеяние происходит в кристалле с неподвижными атомами. Но ясно, что даже при температуре вблизи абсолютного нуля в кристалле имеют место тепловые колебания атомов.

Амплитуда этих колебаний растет с увеличением температуры, а колеблющийся атом занимает уже больший объем пространства, чем атом неподвижный. Следствием этого является систематическое превышение вычисленных значений структурных амплитуд по сравнению с экспериментальными, увеличивающееся по мере роста угла рассеяния.

Этот эффект атомных тепловых колебаний можно учесть, введя соответствующую коррекцию в выражение для расчета структурной амплитуды

$${}^T F_{H}^{\alpha} = \sum f_j \exp 2\pi i H r_j \exp - 8\pi^2 U_j (\sin^2 \theta) / \lambda^2 = \\ = \sum f_j \exp 2\pi i H r_j \exp - B_j [(\sin^2 \theta) / \lambda^2],$$

где  ${}^T F_{H}^{\alpha}$  – рассчитанное значение структурной амплитуды при температуре кристалла  $T$ ,  $U_j$  – среднеквадратичное смещение  $j$ -го атома из своего равновесного положения, а  $B_j$  – коэффициент Дебая-Валера, равный  $8\pi^2 U_j$ . Вывод этой формулы будет рассмотрен в разделе 4 8 1. Здесь же отметим, что величины  $B_j$  должны быть положительны, тем самым позволяя приблизить  $F_{H}^B$  к экспериментальным  $F_{H}^{\alpha}$ .

Температурный фактор  $B_j$ , связанный со среднеквадратичным отклонением  $\Delta r_j^2$  каждого атома от своего равновесного положения ( $B_j = 8\pi^2 U_j$ , где  $U_j = \langle \Delta r_j^2 \rangle$ ), позволяет найти соответствие между теоретическими и экспериментальными величинами атомного фактора рассеяния

$$f_s = f_a e^{-B_j [(\sin \theta) / \lambda]^2}$$

Отношения  $(\ln F_s / F_a) / (\sin^2 \theta / \lambda^2)$  дают представления о величине так называемой общей тепловой поправки  $B$ , которая также может быть использована для коррекции  $F_{H}^{\alpha}$

$${}^T F_{H}^{\alpha} = F_{H}^{\alpha} \exp - B(\sin^2 \theta / \lambda^2)$$

Принимая во внимание, что  $I \sim F^2$  и

$$I \sim F^2, \ln(I_s / I_a) = -2B(\sin^2 \theta) / \lambda^2,$$

можно построить график (рис 3 16), на котором  $\tan \alpha = 2B$ . Основой для графика служит выражение

$$\ln \sum I_{H}^{\alpha} - \ln \sum I_{H}^{\beta} = 2B \langle (\sin^2 \theta) / \lambda^2 \rangle$$

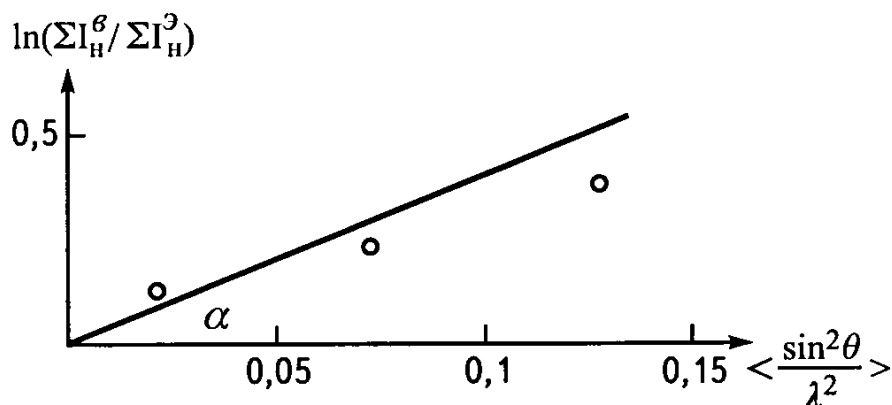


Рис 3 16 Зависимость  $\ln(\sum I_{H}^{\alpha} / \sum I_{H}^{\beta})$  от  $\langle (\sin^2 \theta) / \lambda^2 \rangle$

Точки на этом графике соответствуют значениям  $\ln(\sum I_{II}^a / \sum I_{II}^b)$  и средним для данного конкретного интервала значений  $hkl = H$  величинам  $(\sin^2 \theta) / \lambda^2$

### 3.9. Сопоставление теоретического и экспериментального рентгendifракционного спектра (на примере флюорита)

Расчет теоретического рентгendifракционного спектра предполагает на следующем этапе его сравнение с экспериментальными данными. Приведем в качестве примера подобное сопоставление для структуры флюорита.

Относительные координаты атомов в кубической гранецентрированной ячейке этой структуры равны

Ca	000	1/2 1/2 0	1/2 0 1/2	0 1/2 1/2
F	1/4 1/4 1/4	1/4 1/4 3/4	1/4 3/4 1/4	3/4 1/4 1/4
	3/4 3/4 1/4	3/4 1/4 3/4	1/4 3/4 3/4	3/4 3/4 3/4

Подставив эти координаты в уравнение структурной амплитуды, получим

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} = & f_{Ca} [\cos 2\pi(0) + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)] + \\
 & + if_{Ca} [\sin 2\pi(0) + \sin \pi(h+k) + \sin \pi(h+l) + \sin \pi(k+l)] + \\
 & + f_F [\cos 2\pi \cdot 1/4(h+k+l) + \cos 2\pi \cdot 1/4(h+k+3l) + \cos 2\pi \cdot 1/4(h+3k+l) + \\
 & + \cos 2\pi \cdot 1/4(3h+k+l) + \cos 2\pi \cdot 1/4(3h+3k+l) + \cos 2\pi \cdot 1/4(3h+k+3l) + \\
 & + \cos 2\pi \cdot 1/4(h+3k+3l) + \cos 2\pi \cdot 1/4(3h+3k+3l)] + \\
 & + if_F [\sin 2\pi \cdot 1/4(h+k+l) + \sin 2\pi \cdot 1/4(h+k+3l) + \sin 2\pi \cdot 1/4(h+3k+l) + \\
 & + \sin 2\pi \cdot 1/4(3h+k+l) + \sin 2\pi \cdot 1/4(3h+3k+l) + \sin 2\pi \cdot 1/4(3h+k+3l) + \\
 & + \sin 2\pi \cdot 1/4(3h+3k+l) + \sin 2\pi \cdot 1/4(3h+3k+3l)]
 \end{aligned}$$

Как отмечалось, флюорит характеризуется кубической гранецентрированной ячейкой, для которой возможны рефлексы либо со всеми индексами только четными, либо только нечетными

Следовательно, гаснуть будут только рефлексы  $hkl$ , у которых  $h + k = 2n + 1$ , или  $h + l = 2n + 1$ , или  $k + l = 2n + 1$ .

Теперь рассчитаем величину структурной амплитуды для рефлекса 202

$$\begin{aligned}
 F_{202} &= f_{Ca}(\cos 0 + \cos 2\pi + \cos 4\pi + \cos 2\pi) + \\
 &+ i f_{Ca}(\sin 0 + \sin 2\pi + \sin 4\pi + \sin 2\pi) + \\
 &+ f_F(\cos 2\pi + \cos 4\pi + \cos 2\pi + \cos 4\pi + \cos 4\pi + \cos 6\pi + \cos 4\pi + \cos 6\pi) + \\
 &+ i f_F(\sin 2\pi + \sin 4\pi + \sin 2\pi + \sin 4\pi + \sin 4\pi + \sin 6\pi + \sin 4\pi + \sin 6\pi) = \\
 &= f_{Ca}(1 + 1 + 1 + 1) + i f_{Ca}(0 + 0 + 0 + 0) + f_F(1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1) + \\
 &+ i f_F(0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0) = 4f_{Ca} + 8f_F
 \end{aligned}$$

Значения атомного структурного фактора, как и структурной амплитуды, зависят от того, на каком излучении ведется съемка. Предположим, что мы хотим получить эти величины для излучения от медного анода ( $\lambda_{Cu K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Зная параметр элементарной ячейки флюорита ( $5,96 \text{ \AA}$ ) и используя квадратичную форму для кристаллов кубической сингонии  $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$ , нетрудно рассчитать величину  $d_{202} = 1,929 \text{ \AA}$ , а далее, подставив это значение в формулу Вульфа – Брэгга, найти угол дифракции  $\theta_{202} = 23,6^\circ$ . Теперь по таблице зависимости атомного фактора рассеяния от величины  $(\sin \theta) / \lambda$  (Интернациональные таблицы, т. 3, с. 201-205, табл. 3.3.1А) находим величины атомных факторов  $f_{Ca} = 12,65$  и  $f_F = 5,8$  для  $\sin 23,6^\circ / 1,5418 = 0,259 \text{ \AA}^{-1}$ , в итоге  $F_{202} = 97$ .

Таким образом можно рассчитать значения структурных амплитуд для различных рефлексов. Однако при этом надо правильно понимать, как их следует сопоставлять с экспериментальными значениями, полученными на основе измеренных интенсивностей.

Таблица 3.1

**Расчет экспериментальных значений модулей структурных амплитуд для пяти рефлексов флюорита**

$d$ (Å)	$hkl$	$I$	$m$	$I/mLP$	$ F_s $
3,143	111	100	8	0,409	0,640
1,929	202	57	12	0,476	0,690
1,647	311	16	24	0,098	0,313
1,366	400	5	6	0,193	0,439
1,254	331	4	24	0,047	0,217

В табл 3 1 приведены конкретные значения интенсивности, фактора повторяемости  $m$ , а также фактора Лоренца  $L$  и поляризационного фактора  $P$  для пяти достаточно ярких рефлексов флюорита

Полученные значения  $|F_s|$  еще нельзя непосредственно сопоставлять с вычисленными, поскольку их нужно привести к общей шкале Коэффициент приведения  $K$  равен

$$K = \sum |F_s| / \sum |F_v| = 325 / 2,299 = 141.$$

Теперь, разделив вычисленные величины  $|F_v|$  на этот коэффициент или умножив на него экспериментальные значения  $|F_s|$ , мы полу-

Таблица 3 2

**Сопоставление теоретических и экспериментальных значений модулей структурных амплитуд для пяти рефлексов флюорита**

$hkl$	$ F_s $	$ F_v $	$K  F_s $	$ F_s  -  F_v $
111	0,640	67	90	23
202	0,690	97	97	0
311	0,313	44	44	0
400	0,439	75	62	13
331	0,217	39	31	8

чаем вполне сопоставимые между собой данные (табл 3 2)

Разница в значениях модулей структурных амплитуд  $|F_s| - |F_v|$  используется для расчета фактора недостоверности структуры

$$R = \sum |\Delta F| / \sum |F_s| = 44 / 325 \sim 0,14$$

Разницу  $\Delta F$  можно уменьшить, если учесть, что атомы в структуре испытывают тепловые колебания, и ввести соответствующую поправку

Все рассмотренные нами величины участвуют в расчете теоретического рентгенодифракционного спектра, который проводится в практикуме по программе "Lasy Pulverix PC" (K Yvon, Gosselin Ph, Ansel D, Bauer J, 1988, unpublished)

### 3.10. Программа “Lazy Pulverix PC” для расчета теоретического рентгendifракционного спектра (на примере каминита Mg [SO<sub>4</sub>] (OH))

Параметры элементарной ячейки  $a = 5,254$ ,  $c = 12,971 \text{ \AA}$ , пространственная группа  $I 4_1/amd$

#### Координаты базисных атомов и изотропные тепловые поправки в структуре каминита

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$	Коэффициент заселенности*
S	0	0,75	0,125	0,55	0,75
Mg	0	0	0,5	1,86	
O <sub>1</sub>	0	0,520	0,188	1,29	0,25
O <sub>2</sub>	0	0,250	0,375	1,51	
H	0	0,475	0,388	4,0	

\* Коэффициент заселенности (в долях единицы) характеризует степень заполнения соответствующей позиции

**Инструкция для расчета** Расчет выполняется в следующей последовательности

первые два вопроса, высвечивающиеся на дисплее, касаются даты и времени расчета. Можно ввести точные данные, а можно их пропустить, нажав клавишу Enter,

после этого на экране высвечиваются файлы программы Lazy Pulverix

LP DOC – текстовый файл, содержащий инструкции к программе. Эти инструкции могут быть распечатаны или просмотрены на экране дисплея

LP EXE – файл, содержащий саму программу. Этот файл – исполняемый, в отличие от предыдущего. Предыдущий файл можно прочитать, но ничего не произойдет, если установить на него курсор и нажать клавишу Enter, файл LP EXE прочитать нельзя, а при нажатии клавиши Enter начнется выполнение программы



Кроме того, имеются еще два текстовых файла SPCGRP DOC и SYMBOL DOC, первый из которых содержит список пространственных групп для различных сингоний, а второй – список символов химических элементов

Следует помнить, что в данной программе любые команды оператора начинают выполняться только после нажатия клавиши Enter, установить курсор на файл LP EXE и нажать клавишу Enter, после чего начнется выполнение программы

При выполнении программы на экране сначала появляется имя программы, а внизу вопрос “Do you want general instructions?” (Y/N)

Ответ должен быть дан первой буквой слов Y (Yes – Да) или N (No – Нет) с последующим нажатием клавиши Enter,

печатается вопрос “Do you want general instruction?” В квадратных скобках предусмотрен отрицательный ответ [N], который в данном случае следует подтвердить, нажав Enter,

на экране появляется меню (MENU) с пронумерованными возможностями от 1 до 8. Если перевести эти возможности на русский язык, то последующие действия сведутся к решению указанных ниже задач

- 1 создание файла данных
- 2 модифицирование файла данных
- 3 визуализация (выдача на экран) файла данных
- 4 стирание файла данных (уничтожение всего файла)
- 5 директория файлов данных (выдача списка имеющихся на дискете файлов данных)
- 6 выполнение программы “Lazy Pulverix – PC”
- 7 изменение подразумеваемых программой характеристик эксперимента
- 8 возврат к DOS (выход из программы в операционную систему DOS, т.е. прекращение выполнения программы)

Внизу вопрос “Your choice” = “Ваш выбор”. Для выбора нужной возможности надо нажать нужную цифру на клавиатуре и затем нажать клавишу Enter.

Предположим, что мы решаем создать новый файл данных. Тогда печатаем на дисплее цифру 1 и нажимаем Enter. Следует вопрос “Name of data file” (название нового файла). Название может включать не более 8 знаков. Печатаем на дисплее “kaminite” и нажимаем Enter,

следует вопрос о названии соединения, которое может содержать не более 66 знаков. Печатаем “Mg – sulfate” и нажимаем Enter,

после этого ответа высвечивается блок вопросов, связанных с условиями получения теоретического спектра. Так как ответы зависят от того, в каких условиях получен экспериментальный спектр, с которым мы предполагаем сравнивать теоретический, блок называется "Experimental conditions"

Он включает ответы на следующие вопросы

diffraction geometry

radiation

lower limit of diffraction pattern theta

upper limit of diffraction pattern theta

long (or short) output

no graphic representation of powder pattern

OK?

Справа от этих вопросов указываются ответы, связанные с предыдущим расчетом. Их легко изменить, поставив после последнего вопроса ОК? букву N

Можно получить подсказку, какие действия возможно производить в ответ на вопрос. Для этого надо набрать знак [?] и нажать Enter. Тогда диалог будет касаться каждого вопроса из данного блока. Поставив после такого вопроса знак [?], можно получить варианты ответов.

Как правило, против diffraction geometry стоит сохранить буквы DS, показывающие, что геометрия съемки соответствует методу Дебая-Шеррера (камера РКД или порошковый дифрактометр). Если меняем тип излучения, лучше сначала ввести знак [?], чтобы правильно указать индикацию нужного излучения. При этом первые две буквы указывают химический символ анода, а следующие символы,  $A_1$  или  $A_2$ , означают, что расчет будет вестись с использованием длин волн  $K\alpha_1$  или  $K\alpha_2$  соответственно.

Следующие два вопроса связаны с указанием пределов по углам  $\theta$ , в которых будет рассчитываться спектр. Соответственно надо указать минимальное и максимальное значения этого угла. Затем следует вопрос о том, хотим ли мы получить короткую или длинную выдачу данных. Расширенная выдача включает дополнительные данные о вещественной  $A = \sum f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$  и мнимой  $B = \sum f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$  компонентах структурной амплитуды.

Наконец, последний вопрос "resolution of graphic representation of powder pattern" связан с формой представления теоретического спектра в виде штрих-диаграммы. Целое число  $N = 1$  при ответе на

этот вопрос означает, что штрих-диаграмма будет построена с шагом по углу  $\theta = 0,5^\circ$ ,  $N = 2$  означает, что шаг по углу  $\theta = 0,25^\circ$

После этой корректировки вновь следует вопрос “experimental conditions”, на который даем утвердительный ответ [Y] и, таким образом, сохраняем сделанные изменения для последующих расчетов, следующий запрос “Enter space group symbol” предполагает введение пространственной группы  $I 4_1/amd$

Затем на дисплее высвечивается “enter tetragonal lattice parameters” – “введите параметры тетрагональной ячейки”  $a$  и  $c$

Далее отдельной строкой печатаются параметры и требуется подтвердить их правильность ответом на вопрос “OK?” При этом предусмотрен утвердительный ответ [Y] Если параметры не удовлетворяют, надо ввести [N], нажать Enter, изменить параметры и ответить [Y] с последующим нажатием Enter

После этого начинается ввод атомных координат Прежде всего, на запрос “atom identifier” следует указать сорт первого атома В нашем примере это S

Затем следует запрос, ответ на который предполагает указание порядкового номера соответствующего атома Эти данные можно опустить, нажимая клавишу Enter

Далее в диалоговом режиме непосредственно вводятся координаты и изотропный тепловой параметр первого атома – atom coordinates

$x$  (до 9 знаков) 0

$y$  0,75

$z$  0,125

$B$  0,55

коэффициент заселенности (occupation factor) 1

После ввода последнего атома (максимальное количество атомов, которое можно ввести в расчет в данной программе, равно 50), когда вновь высвечиваются слова “atom identifier”, следует напечатать “end” Тогда появится вопрос “ready for execution?” – готовы ли мы для дальнейшего счета Если в процессе ввода исходной информации допущена ошибка, то на этот вопрос нужно дать отрицательный ответ [N] Тогда вновь высветится начальное меню и можно произвести исправление, набрав цифру 2, означающую модификацию нужного нам файла, номер которого надо указать в ответе на следующий вопрос (если есть сомнения относительно этого номера, то сначала, перед модификацией файла, нужно обратиться к библиотеке файлов, для чего после меню необходимо напечатать цифру 3

на экране высветится набор имеющихся файлов, позволяющий уточнить номер исправляемого набора) После указания номера файла, в который мы хотим внести исправления, появятся два предложения

- 1 – ввести новые данные и уничтожить старый файл,
- 2 – создать новый и сохранить старый файл

Предположим, что решаем остановиться на первом варианте, тогда надо набрать 1 и нажать Enter. Последуют вопросы о том, что собственно мы хотим исправлять (сохранение старых данных подтверждаем буквой [Y]) Предположим, что мы допустили ошибку в координате  $y/b$  первого атома  $S$ . Тогда диалог будет выглядеть так

название [Y]  
experimental conditions [Y]  
пространственная группа [Y]  
параметры элементарной ячейки [Y]  
старые координаты атомов  
atom  $S$  [N], так как ошибка именно в координатах этого атома,  
вопрос о символе атома [S] [Y]  
другие изменения? [Y] – так как хотим исправить координату  $y/b$   
порядковый номер? [Y]

координаты атома

$x$  [0] – сохраняем, нажав Enter

$y$  [0,74] – исправляем на 0,75

$z$  [0, 125] – сохраняем, нажав Enter

То же касается тепловой поправки  $B$  и коэффициента заселенности = 1

После того как мы переберем весь изначальный набор координат, появится строчка “End of data file” и вопрос, хотим ли мы ввести новые атомные позиции. Предположим, что мы ответили [N]. На экране появляются слова “ready for execution”. Теперь мы уверены в данных и печатаем [Y]. После этого следует последний вопрос о выдаче данных теоретического спектра

- 1 – вывод на экран
- 2 – вывод на диск
- 3 – вывод на принтер

Указав на выбор, мы тем самым отдаем машине команду для расчета спектра. Предположим, хотим, чтобы рассчитанные данные были сохранены на диске. Соответственно, набираем команду 2.

После окончания расчета теоретического спектра и записи его на диск вновь высвечивается меню. Теперь включаем принтер и на-

жимаем на клавиатуре дисплея цифру 8, означающую выход в операционную систему. Затем в библиотеке файлов ищем файл "kaminite" с расширением *gpr*, где хранятся данные теоретического спектра (Исходная информация записана на файле "kaminite" с расширением *dlp*)

Потом нажимаем F5 и набираем *PRN*. Результаты расчета печатаются на принтере. Чтобы остановить печать, отключаем печатающее устройство. Затем включаем печать и нажимаем Enter.

В табл. 3.3 приведены результаты расчета рентгendifракционного спектра в сравнении с экспериментальными данными для каминита.

Таблица 3.3

**Рентгенограмма порошка каминита\***

<i>hkl</i>	$I_s$	$d_s$	$I_B$	$d_B$
101	6	4,83	4	4,86
103	100	3,32	100	3,34
112	85	3,21	90	3,22
200	19	2,62	19	2,64
210	1	2,355		2,350
211	8	2,305	12	2,307
213	15	2,058	15	2,062
204	15	2,035	15	2,040
116	6	1,861	9	1,870
215	4	1,737	4	1,740
206	15	1,664	16	1,670
303	10	1,620	10	1,620
224	21	1,607	18	1,610
217	5	1,451	6	1,455
316	8	1,312	6	1,316
400			10	1,310
228	4	1,221	3	1,222
413			4	
2 0 10	1	1,160	3	1,164
327	2	1,144	4	1,144
424	2	1,103	3	1,105

\*АДП – 2,45 кв,  $\lambda$  Cu = 1,540511 Å, Ni фильтр

### Вопросы и задачи к части III

1 Определите тип элементарной ячейки кристаллических веществ, рентгенограммы которых содержат следующие отражения

а) 110, 200, 103, 202, 211

б) 111, 200, 113, 220, 222

в) 100, 110, 111, 200, 210

г) 001, 110, 200, 111, 201

2 Дифракционная картина ромбического кристалла струвита характеризуется погасаниями  $k + l = 2n + 1$  среди рефлексов  $0kl$ . Определите дифракционный класс и возможные пространственные группы

3 Дифракционная картина ромбических кристаллов  $\text{Li}_3\text{AlP}_2$  содержит следующие погасания

$h + k + l = 2n + 1$  среди  $hkl$ ,

$0kl - k = 2n + 1$ ,

$h0l - l = 2n + 1$ ,  $hk0 - h = 2n + 1$

Определите дифракционный символ и пространственную группу

4 Дифракционная картина моноклинного кристалла содержит следующие погасания

среди рефлексов  $hkl - h + k = 2n + 1$ ,

$h0l - h = 2n + 1$ ,  $0k0 - k = 2n + 1$

Определите возможные пространственные группы

5 Дифракционная картина ромбического кристалла содержит следующие погасания

среди рефлексов  $0kl - k + l = 2n + 1$ ,

$h0l - l = 2n + 1$

Определите возможные пространственные группы

6 В структуре сфалерита атом  $Zn$  находится в начале координат, а атом  $S$  – в  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . Выведите уравнение структурной амплитуды для рефлекса (111). Пренебрегая зависимостью атомного фактора рассеяния от угла  $\theta$  и  $\lambda$ , рассчитайте значение интенсивности для этого рефлекса

7 В структуре сфалерита атом  $Zn$  находится в начале координат, а атом  $S$  – в  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . Выведите уравнение структурной амплитуды для рефлекса (200). Пренебрегая зависимостью атомного фактора рассеяния от угла  $\theta$  и  $\lambda$ , рассчитайте значение интенсивности для этого рефлекса

8 В структуре сфалерита атом  $Zn$  находится в начале координат, а атом  $S$  – в  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . Выведите уравнение структурной амплитуды для рефлекса (220). Пренебрегая зависимостью атомного фактора рассеяния от угла  $\theta$  и  $\lambda$ , рассчитайте значение интенсивности для этого рефлекса.

9 В структуре сфалерита атом  $Zn$  находится в начале координат, а атом  $S$  – в  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . В структуре кремния атомы  $Si$  расположены аналогично  $Zn$  и  $S$ . Выведите уравнение структурной амплитуды для рефлекса (220) для структуры  $Si$ . Пренебрегая зависимостью атомного фактора рассеяния от угла  $\theta$  и  $\lambda$ , рассчитайте значение интенсивности для этого рефлекса.

10 В структуре сфалерита атом  $Zn$  находится в начале координат, а атом  $S$  – в  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . В структуре кремния атомы  $Si$  расположены аналогично  $Zn$  и  $S$ . Выведите уравнение структурной амплитуды для рефлекса (111) для структуры  $Si$ . Пренебрегая зависимостью атомного фактора рассеяния от угла  $\theta$  и  $\lambda$ , рассчитайте значение интенсивности для этого рефлекса.

11 В структуре сфалерита атом  $Zn$  находится в начале координат, а атом  $S$  – в  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . В структуре кремния атомы  $Si$  расположены аналогично  $Zn$  и  $S$ . Выведите уравнение структурной амплитуды для рефлекса (200) для структуры  $Si$ . Пренебрегая зависимостью атомного фактора рассеяния от угла  $\theta$  и  $\lambda$ , рассчитайте значение интенсивности для этого рефлекса.

12 Выведите уравнение структурной амплитуды для  $SrTiO_3$  (структурный тип перовскита). Атомы расположены в следующих позициях:

$Sr$   $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ,  $Ti$   $0 \ 0 \ 0$ ,  $O$   $\frac{1}{2} \ 0 \ 0$ ,  $0 \ \frac{1}{2} \ 0$ ,  $00 \ \frac{1}{2}$

13 Утверждается, что каждый кристалл характеризуется специфической порошковой рентгенограммой, которая может быть использована для его идентификации. Обдумайте это заключение и объясните, по каким признакам различаются рентгенограммы двух веществ –  $NaCl$  и  $NaF$ , кристаллизующихся в одном структурном типе.

---

## ЧАСТЬ IV.

---

### РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ

---

#### 4.1. Первая структурная расшифровка

Первое структурное исследование, в котором в качестве объекта использовался порошок NaCl, было выполнено У Г и У Л Брэггами в 1913 г, т е через год после открытия дифракции рентгеновских лучей Проблемы, которые при этом возникли, можно легко понять, если представить, что в то время не было сведений ни о размерах атомов, ни об их взаимодействии при образовании кристалла, наконец, ни о длинах волн, образующих пучок рентгеновских лучей Зная все это, легче оценить тот быстрый прогресс, который проделала рентгеновская кристаллография за прошедшие 90 лет

Начиная работу над структурой NaCl, У Г и У Л Брэгги опирались на представления о кубической симметрии этих кристаллов, которая была установлена ранее по их характерной спайности Более того, представлялось весьма маловероятным, чтобы кристаллы с другой симметрией обладали столь совершенной спайностью по трем взаимно перпендикулярным направлениям

Используя для получения экспериментального материала ионизационный спектрометр, У Г и У Л Брэгги сумели выделить в дифракционной картине кристаллов NaCl серии отражений от трех типов атомных плоскостей, параллельных граням куба (100), ромбододекаэдра (110) и октаэдра (111), тем самым установив связь между их межплоскостными расстояниями (рис 4 1) Так, для первой серии атомных плоскостей были зафиксированы рефлексы на углах  $\theta = 6^\circ$ ,  $11,75^\circ$  и  $18,5^\circ$  Синусы этих углов – 0,104, 0,203 и 0,317 находятся в отношении 1 2 3, и именно это навело У Г и У Л Брэггов на мысль, рассматривать данные рефлексы как отражения разных порядков от одной и той же системы плоскостей В этом случае в соответствии с выведенной ими формулой получалось, что  $2d_1 \cdot 0,104 = \lambda$ , откуда  $d_1 = 4,81\lambda$



Соответствующие величины углов  $\theta$  для второй системы плоскостей оказались равными  $8,5$  и  $17^\circ$ , что привело к выражению  $d_2 = 3,40\lambda$ . Наконец, для третьей серии плоскостей углы  $\theta$  были равны  $5,5$  и  $10,5^\circ$ , а  $d_3 = 5,58\lambda$ .

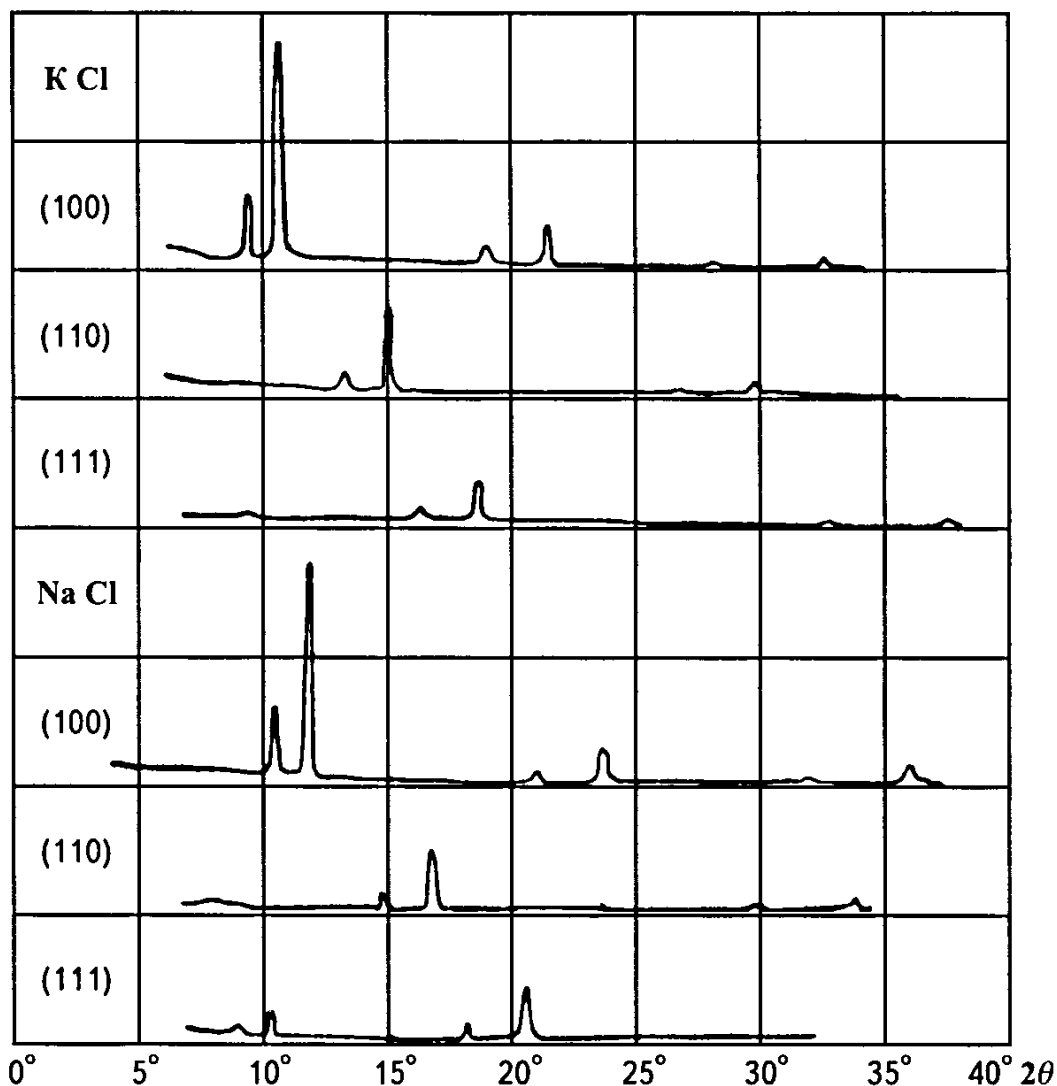


Рис 4 1 Отражения разных порядков от систем плоскостей (100), (110) и (111), зафиксированные У Г и У Л Брэггами при съемке кристаллов КСl и NaCl (по Липсону)

Какие же выводы следовали из этих соотношений? Прежде всего У Г и У Л Брэгги обратили внимание, что  $d_2 = d_1 / \sqrt{2}$ , т.е. логично было предположить, что  $d_1$  в примитивной кубической ячейке соответствует  $d_{100}$ , а  $d_2 = d_{110}$ . У Г и У Л Брэгги сразу заподозрили, что  $d_3$  соответствует  $d_{111}$ . Однако в примитивной кубической ячейке  $d_{111} = d_{100} / \sqrt{3}$ , а в данном случае отношение  $d_3 = d_1 = 2 / \sqrt{3}$ . Размышляя над этим несоответствием, У Г и У Л Брэгги вспомнили о теоретической работе В Барлоу,

опубликованной в 1896 г. В ней рассматривались возможные способы упаковки атомов в соединениях с простым химическим составом. Вариант, предсказанный В. Барлоу и удовлетворявший экспериментальным данным У. Г. и У. Л. Брэггов, сводился к тому, что в случае NaCl атомы одного сорта образуют кубическую плотнейшую упаковку, а атомы другого сорта занимают в ней октаэдрические пустоты, т. е. истинная элементарная ячейка NaCl будет не примитивная, а гранецентрированная. В этом случае, как показано на рис. 4.2, плоскости (100) и (110) характеризуются идентичным совместным расположением атомов Na и Cl, тогда как в сериях (111) чередуются плоскости, сложенные только Na или только Cl. Главный вывод, следовавший из этой структурной модели, сводился к тому, что при ребре кубической элементарной ячейки, равном  $a$ ,  $d_3$  действительно соответствовало  $d_{111} = a/\sqrt{3}$ , тогда как  $d_{100} = a = 2d_1$  и  $d_{110} = a/\sqrt{2} = 2d_2$ . При этом отношение  $d_2/d_1 = 1/\sqrt{2}$ , а  $d_3/d_1 = 2/\sqrt{3}$ . Таким образом, было установлено, что в элементарной ячейке содержатся 4 молекулы NaCl. Теперь становилось возможным на основе известного значения для плотности галита определить размер ребра элементарной ячейки  $\rho = MZ/NV$ , где  $M$  – молекулярный вес,  $Z$  – число формульных единиц,  $N$  – число Авогадро и  $V$  – объем элементарной ячейки. Переходя к цифрам, получаем  $2,16 \text{ г/см}^3 = (23 + 35,5) \cdot 4 \cdot 10^{24} / 6,022 \cdot 10^{23} \cdot V \text{ \AA}^3$  (множитель  $10^{24}$  в числителе выражения появляется для уравнивания размерностей плотности и объема элементарной ячейки). Отсюда ребро этой ячейки  $= 5,64 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Теперь У. Г. и У. Л. Брэггам не составило труда определить длину волны  $\lambda_{K\alpha}$  Pd-излучения ( $0,59 \text{ \AA}$ ), которое было использовано ими в данном эксперименте. На этой основе стало возможным определить длины волн рентгеновских лучей в трубках с другими анодами, что значительно продвинуло методику расшифровки кристаллических структур.

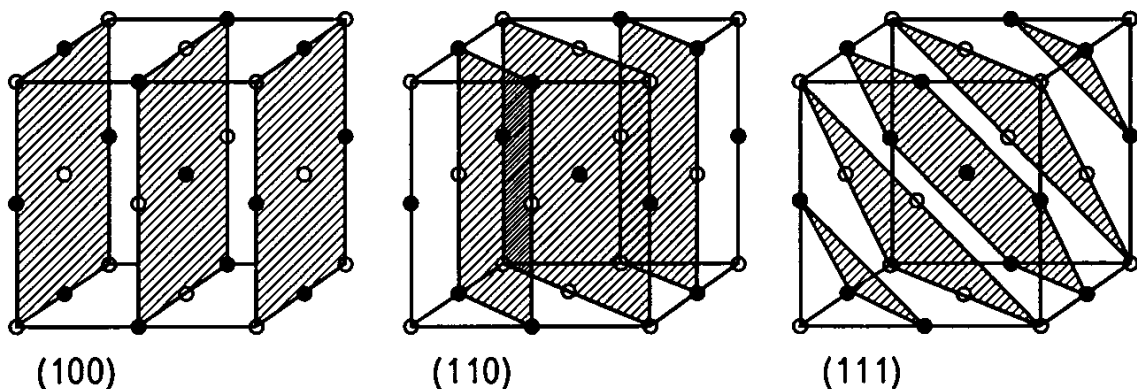


Рис. 4.2 Атомные плоскости (100), (110) и (111) в структуре NaCl

Возвращаясь к проведенному У Г и У Л Брэггами эксперименту, следует сказать и об одном полученном ими результате, имевшем значение для последующих работ в области рентгеновской дифракции. Дело в том, что на основе найденного параметра  $a$  NaCl значение  $d_1 = d_{200}$  было приравнено к 2814,00 единицам, которые стали называться X-единицами, или 2,814 КХ (килоикс). Эта величина стала впоследствии использоваться и как стандарт при определении межплоскостных расстояний других веществ, среди которых в качестве эталона КХ стали рассматривать межплоскостное расстояние  $d_{200}$  кальцита, равное 3,02904 КХ. В дальнейшем с поправкой на преломление X-лучей эта величина уточнилась до 3,02945 КХ. Таким образом, появилась новая единица  $1\text{Å} = (1/3,02945)d_{200}$  кальцита, которая оказалась несколько меньше прежней единицы –  $1\text{КХ} = (1/3,02904)d_{200}$  кальцита. Из этого следует соотношение между обеими единицами  $1\text{КХ} = 1,00202\text{Å}$ .

## 4.2. Монокристалльная дифрактометрия

Современные структурные исследования, задачами которых является определение координат атомов в элементарной ячейке, базируются на индивидуальной регистрации дифракционных отражений от каждой системы атомных плоскостей. Для этой цели с конца 60-х годов XX в. стали использовать автоматические четырехкружные монокристалльные дифрактометры. Съёмка кристалла в таких приборах разбивается на три этапа:

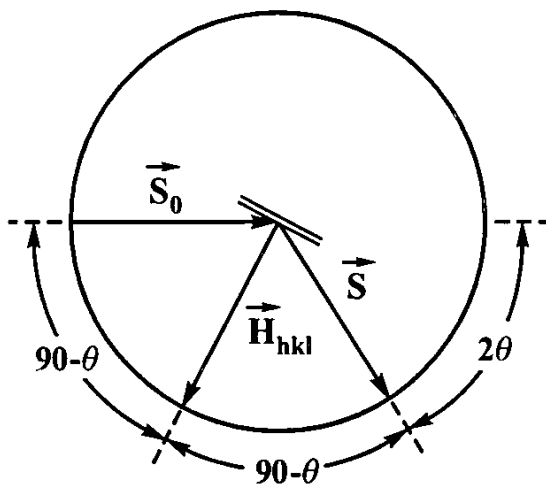
- 1) определение ориентации осей элементарной ячейки по отношению к координатной системе дифрактометра,
- 2) определение параметров элементарной ячейки,
- 3) определение интегральных интенсивностей дифракционных рефлексов

Точность этих измерений зависит от размера образца и степени его кристалличности, определяемой по ширине и форме дифракционных максимумов. Практика показывает, что лучшие результаты достигаются при съёмке кристаллов, размеры которых составляют 0,05 – 0,3 мм. Качество отобранного монокристалла обычно оценивается фотометодом. Если это предварительно не было сделано, то о совершенстве кристалла можно судить по форме дифракционных максимумов, записываемых непосредственно при съёмке в дифрактометре. У совершенного кристалла такие максимумы оказываются острыми и симметричными.

Широкий максимум обычно указывает на большое число дислокаций в исследуемом кристалле, а также на возможность двойникова-ния. Расщепление максимума приведет к значительным ошибкам при его локализации и, следовательно, к снижению точности при решении отмеченных выше задач. Сразу отметим и то, что в дифракто-метрах используется монохроматическое излучение, получаемое пу-тем отражения первичного пучка от кристалла-монохроматора.

Прежде чем будут рассмотрены основные этапы съемки в моно-кристалльных дифрактометрах, необходимо уяснить, что интенсивно-сти всех отражений в этих приборах, как, впрочем, и в порошковых дифрактометрах, измеряются счетчиком (детектором), поворот ко-торого осуществляется в экваториальной плоскости. Это означает, что каждая система атомных плоскостей последовательно должна выводиться в вертикальное положение, при котором нормаль к ней, первичный пучок и дифрагированный луч будут лежать в одной плоскости (рис. 4.3). Эта экваториальная плоскость иначе называется плоскостью дифракции.

Последовательный вывод каждой системы плоскостей в отража-ющее положение достигается поворотом кристалла вдоль трех вза-имно перпендикулярных осей. Для этого служит так называемый го-ниостат, схема устройства которого показана на рис. 4.4. Как видно из этой схемы, важной деталью гониостата является так называе-мый  $\chi$ -круг, на который навинчивается гониометрическая головка с исследуемым кристаллом.



Главная ось гониостата пер-пендикулярна экваториальной плоскости. Поворот вокруг этой оси оценивается углом  $\omega$ . Поворот кристалла вокруг оси гониометри-ческой головки оценивается углом  $\varphi$ , а угол  $\chi$  соответствует ее поло-жению на  $\chi$ -круге. В четырехкруп-ном дифрактометре к этим трем по-воротам добавляется четвертый, ко-торый через величину угла  $2\theta$  определяет положение детектора.

Рис. 4.3. Оптическая схема монокристалльного дифрактометра (сечение сферы Эвальда радиусом  $1/\lambda$ )

$S_0$  и  $S$  – направления распространения первичного и дифрагированного лу-чей соответственно.  $H_{hkl}$  – нормаль к системе плоскостей  $hkl$ , выведенной в отражающее положение (вектор обратной решетки).

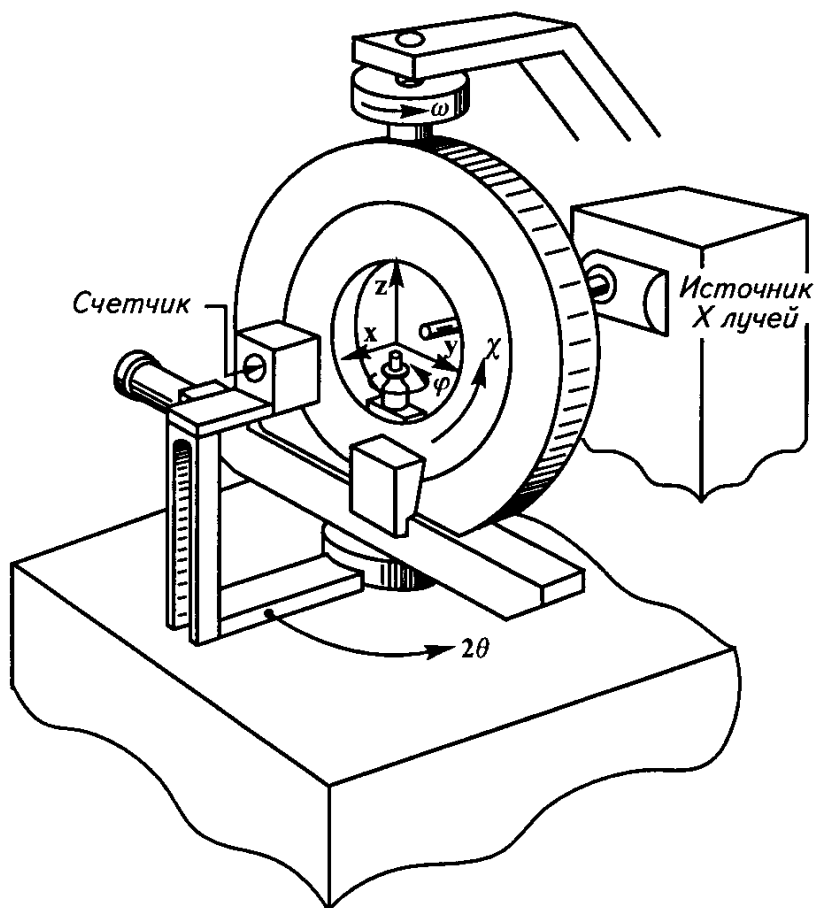


Рис 4 4 Гониостат монокристалльного дифрактометра

Рис 4 5 дает представление о том, что в принципе для вывода любой системы плоскостей в отражающее положение достаточно поворота вокруг двух осей по  $\varphi$ - и по  $\chi$ -кругу. Поворот вокруг  $\varphi$ -оси позволит вывести любой узел обратной решетки на сферу Эвальда, а поворот гониометрической головки по  $\chi$ -кругу позволит вывести этот узел на экватор сферы Эвальда. В дальнейшем, чтобы зарегистрировать дифрагированный луч, останется лишь повернуть счетчик на угол  $2\theta$ .

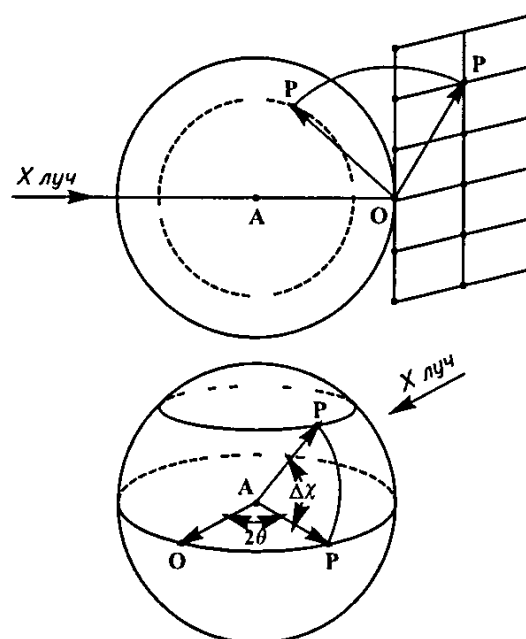
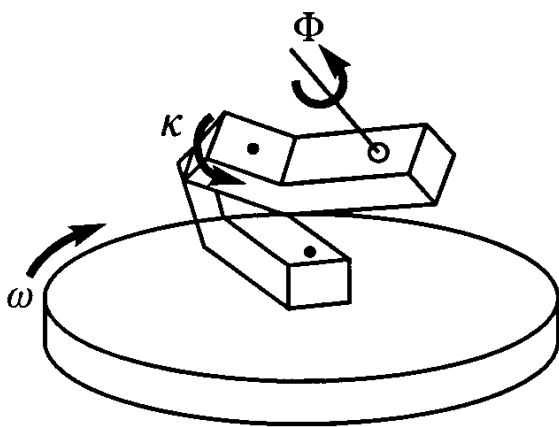


Рис 4 5 Последовательное выведение узла обратной решетки ( $P$ ) на поверхность сферы Эвальда (а) и в экваториальную плоскость (б)

Первая стадия предполагает поворот вокруг  $\varphi$  оси, а вторая – вокруг  $\chi$  оси (по Джаковаччо и др.)

Однако в силу конструкционных особенностей гониостата, связанных с определенным взаимным положением  $\chi$ -круга, коллиматора и других узлов, возможности поворота вокруг трех осей ограничены и, чтобы их расширить, используется поворот вокруг еще одной четвертой оси  $\omega$ . Принципиально иная схема заложена в конструкцию так называемого  $k$ -гониостата. В этом типе дифрактометра  $\chi$ -круг вообще отсутствует, а гониометрическая головка крепится на металлическом держателе, который поворачивается вокруг  $k$ -оси, образующей угол  $50^\circ$  с главной осью дифрактометра (рис. 4.6). При такой геометрии уменьшается вероятность столкновений металлических деталей, т.е. тем самым расширяются угловые интервалы возможных поворотов кристалла.

Теперь после этих вводных замечаний рассмотрим, как определяются трансляции и их ориентация по отношению к осям монокристалльного дифрактометра. С этой целью в дифрактометрах фирмы «Сименс» в положении, при котором  $\chi$ -круг перпендикулярен первичному пучку, и при произвольной ориентации кристалла снимается рентгенограмма вращения (поворот производится вокруг оси  $\phi$ ). Такая рентгенограмма обладает симметрией  $mm$ , и это означает, что каждому отражению на рентгенограмме можно найти 3 симметричных, расположенных в вершинах прямоугольника (рис. 4.7). Замеряя расстояния между этими отражениями, получаем значения  $x$  и  $y$  для каждой такой четверки. Обычно в такие замеры вовлекается 15 отражений. Геометрию дифракционной картины поясняет рис. 4.8, из которого следует, что  $\operatorname{tg} \chi = y/x$ ,  $\operatorname{tg} \phi = x/2R$  ( $R = ON$  – расстояние кристалл – пленка), а  $\operatorname{tg} 2\theta = \operatorname{tg} \phi / \cos \chi$ . Теперь, найдя угол  $\theta$ , нетрудно рассчитать величины межплоскостных расстояний, они соответствуют системам плоскостей,



отражением от которых получают включенные в этот расчет рефлексы. Обратим внимание, что в данном случае угол  $\theta$  выражен через  $\phi$  и  $\chi$  при  $\omega = 0$ .

В дифрактометрах фирм «Нониус» и «Филлипс» на первом этапе используется процедура, которая называется «Peak Hunting» («охота за пиками»).

Рис. 4.6. Схема гониостата с  $k$ -геометрией (по Джаковаццо и др.)

В этом случае задаются небольшие произвольные интервалы углов  $\varphi$ ,  $\chi$ ,  $\omega$  и  $2\theta$ , в пределах которых проводится поиск отражений. При этом перед детектором ставится относительно широкая приемная щель. Таким образом, повышается вероятность регистрации отражений. Следует, однако, иметь в виду следующее: поскольку при таких условиях съемки поднимается интенсивность фона, нередко теряются слабые отражения, что может привести к ошибке в определении истинных значений параметров ячейки.

Надо подчеркнуть, что иногда при любом способе регистрации начальных рефлексов не удается найти реперные параметры элементарной ячейки. Тогда следует вновь обратиться к анализу профилей рефлексов и исключить из расчета те, которые характеризуются отличной от других отражений формой пиков.

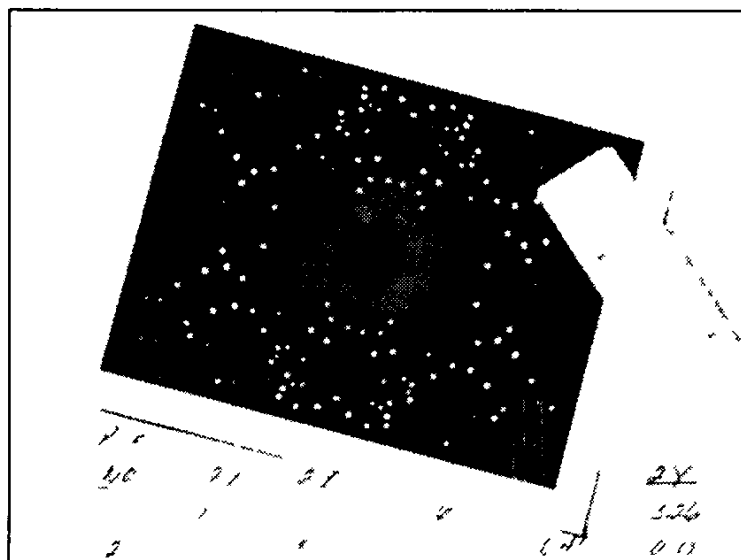


Рис 4.7 Проявка отпечатка рентгенограммы, полученной в кассете фирмы "ПолярOID" (а)

Подготовленная для расчета рентгенограмма с вращающегося кристалла (б)

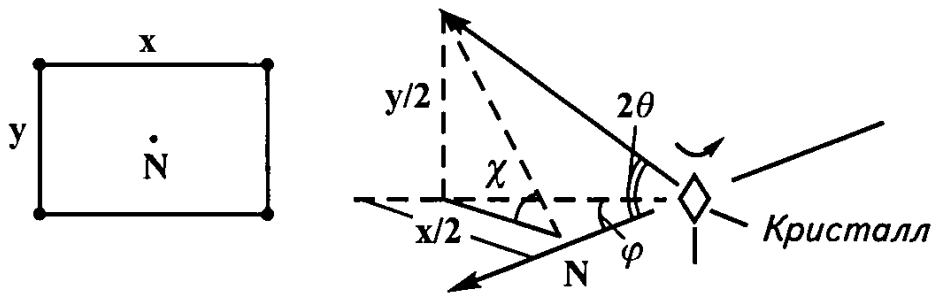


Рис 4 8 Связь между координатами дифракционных рефлексов на пленке и углами  $\varphi$ ,  $\chi$  и  $2\theta$

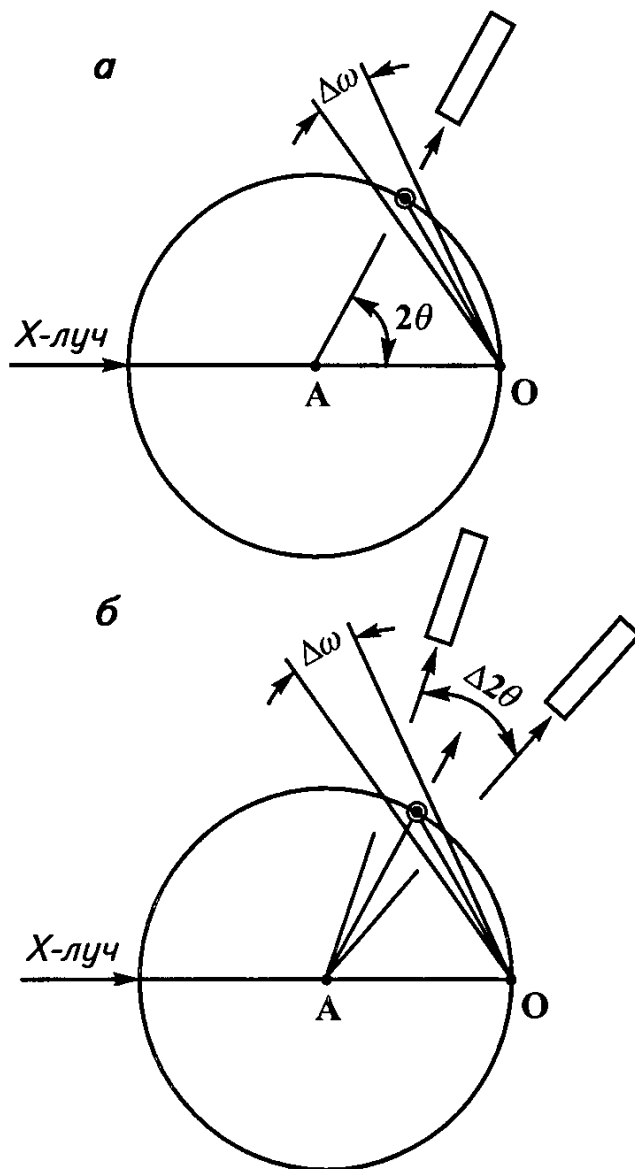


Рис 4 9 Различные методы сканирования в монокристалльном дифрактометре

$\omega$  сканирование (а);  $\omega$   $2\theta$ -сканирование (б) (по Джаковаццо и др )

Кроме того, это может означать, что на самом деле проэкспонированный кристалл не является монокристаллом, а его дифракционная картина образована отражениями от разных индивидов. В этом случае иногда бывает целесообразно сократить число вовлекаемых в определение параметров отражений в надежде, что оставшиеся окажутся связанными лишь с одним из сросшихся индивидов.

Задачей рассмотренного выше этапа съемки в дифрактометре является определение параметров элементарной ячейки, после чего управляющая машина пересчитает углы, поворотами на которые можно достичь вывод систем плоскостей в отражающее положение.



Оценка интегральной интенсивности рефлекса предполагает, что каждая точка объема узла обратной решетки побывает на сфере Эвальда. В дифрактометрах используются два способа сканирования, позволяющих реализовать эту процедуру. При  $\omega$ -сканировании счетчик остается неподвижен, в то время как кристалл и соответственно узел обратной решетки, пересекающий сферу Эвальда, поворачиваются вокруг оси  $\omega$  (рис. 4.9,а). При  $\omega - 2\theta$ -сканировании (рис. 4.9,б) кристалл поворачивается, как и в предыдущем случае, но при этом осуществляется с вдвое большей скоростью поворот и счетчика на угол  $\Delta 2\theta = 2\Delta\omega$ .

### 4.3. Обработка экспериментальных данных, полученных в дифрактометре

Переходя к рассмотрению третьей задачи, предполагающей регистрацию интегральных интенсивностей дифракционных отражений и их индексов, следует отметить, что в настоящее время многие процедуры обработки этих экспериментальных данных включены в комплексы программ, используемых для кристаллографических расчетов. Поэтому в данном разделе будут рассмотрены лишь некоторые практические приемы, используемые на этой стадии. В качестве предварительного замечания следует отметить, что в большинстве дифрактометров падающий на кристалл первичный пучок содержит  $\alpha_1$ -волну благодаря использованию монохроматоров. Отраженный от монохроматора луч оказывается частично поляризованным, что вносит изменения в формулу расчета поляризационного фактора

$$P = (1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta) / (1 + \cos^2 2\theta_M),$$

где  $2\theta_M$  – угол отражения первичного луча от монохроматора

#### 4.3.1. Усреднение отражений

Вопрос об истинной симметрии кристалла нередко остается открытым до самой последней стадии структурного исследования. Поэтому на начальном этапе легко ошибиться с выбором независимой части обратной решетки, в которой следует провести сбор экспериментальных данных. Напомним, что эта область прямо связана с дифракционным классом кристалла и параметрами его элементарной ячейки: например, для кристалла с пространственной группой  $R\bar{3}m$  (дифракционный класс  $R\bar{3}m$ ) и параметрами  $a \sim 6,0$ ,  $b \sim 7,0$  и  $c \sim 8,0 \text{ \AA}$  при съемке на  $\text{MoK}\alpha$ -излучении следует задать следую-

щие пределы сканирования  $0 \leq h \leq 12$ ,  $0 \leq k \leq 14$  и  $0 \leq l \leq 16$ . Для моноклинного кристалла с дифракционным классом  $P 2/m$  и теми же параметрами элементарной ячейки область сканирования составит не  $1/8$ , а  $1/4$  обратного пространства  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $0 \leq k \leq 14$  и  $0 \leq l \leq 16$ . Однако если вопрос с симметрией не вполне очевиден, то многие исследователи предпочитают сканировать большую область обратного пространства, оставляя тем самым возможность перейти к более низкой симметрии. Кроме того, большая область сканирования позволяет повысить точность оценки интенсивностей, поскольку в этом случае регистрируются не только независимые отражения, но и так называемые эквиваленты, интенсивности которых в дальнейшем усредняются. Корректность усреднения интенсивностей эквивалентных отражений контролируется величиной  $R_{\text{инт}}$ , равной отношению суммы отклонения этих величин от средних значений к сумме интенсивностей всех отражений. Замечено, что отражения на малых углах ( $\theta < 3^\circ$ ) ухудшают процедуру усреднения эквивалентов ( $R_{\text{инт}}$  возрастает на несколько %). Поэтому их нередко исключают из последующих расчетов на самой начальной стадии. Это общее правило имеет исключение, связанное с эффектом *аномального рассеяния*, которое рассматривается ниже.

### 4.3.2. Аномальное рассеяние

Фаза луча, рассеянного атомом, обычно отличается от фазы первичного луча на  $\pi$ . Однако если длина волны первичного луча близка к краю поглощения одного из элементов, содержащихся в составе кристалла, данное соответствие нарушается и имеет место явление аномального рассеяния. В этом случае внутренние  $K$ -электроны начинают рассеивать с отличной от других электронов разностью фаз, т.е. подобно тому, как рассеивают отдельные атомы в элементарной ячейке. Продолжая далее эту аналогию, можно заключить, что фактор рассеяния такого атома становится комплексной величиной, подобно тому, как на уровне элементарной ячейки было введено понятие комплексной структурной амплитуды. Выражение для атомного фактора рассеяния в этом случае приобретает следующую форму  $f = f_0 + f' + if''$ , где  $f_0$  — обычный фактор рассеяния данного атома, а  $f'$  и  $f''$  — вещественная и мнимая поправки на аномальное рассеяние. Обе поправки сильно зависят от длины волны, но мало от угла  $\theta$ . Это обусловлено тем, что аномальное рассеяние определяется взаимодействием первичного пучка с внутренними  $K$ -электронами, и поэтому разность фаз у волн, рассеиваемых данным относительно малым атомным объемом, не может сильно зависеть от угла. Величи-

ны  $f'$  и  $f''$  для разных излучений приведены в Интернациональных таблицах (т 4, стр 149 150) Вещественная часть общей поправки  $\Delta f$  может быть положительной и отрицательной, а мнимая  $-f''$  – всегда положительна Влияние эффекта аномального рассеяния проявляется в неравенстве величин  $F_{hkl}$  и  $F_{hkl}$ , а также  $I_{hkl}$  и  $I_{hkl}$  Для доказательства развернем формулу структурной амплитуды с учетом комплексной величины атомного фактора рассеяния

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= \sum_j (f_j + f_j + if_j) e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} = \\
 &= \sum_j (f_j + f_j) \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + & (\equiv C') \\
 &+ i \sum_j (f_j + f_j) \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + & (\equiv +iS') \\
 &+ i \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) - & (\equiv +iC) \\
 &- \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) = & (\equiv -S) \\
 &= C' + iS' + iC' - S = (C' - S') + i(S' + C')
 \end{aligned}$$

Интенсивность отражения в этом случае можно записать в следующем виде

$$\begin{aligned}
 I_{hkl} \sim F_{hkl} F_{hkl}^* &= [(C' - S') + i(S' + C')] [(C' - S') - \\
 &- i(S' + C')] = (C' - S')^2 + (S' + C')^2 = (A^+)^2 + (B^+)^2,
 \end{aligned}$$

где  $A^+ = (C' - S')$  и  $B^+ = (S' + C')$

Теперь выразим таким же образом  $F_{-h-k-l}$  и  $I_{-h-k-l}$

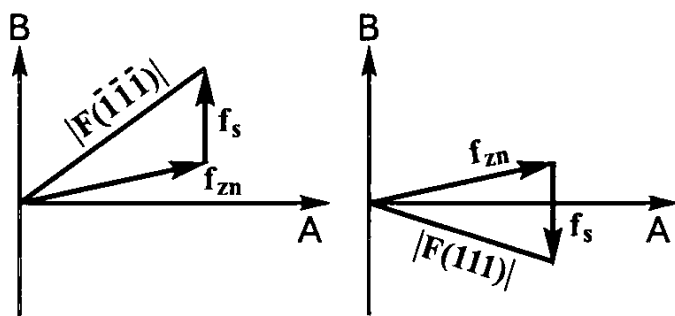
$$\begin{aligned}
 F_{-h-k-l} &= \sum_j (f_j + f_j + if_j) e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} = \\
 &= \sum_j (f_j + f_j) \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) - & (\equiv C') \\
 &- i \sum_j (f_j + f_j) \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + & (\equiv -iS') \\
 &+ i \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + & (\equiv +iC) \\
 &+ \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) = & (\equiv S') \\
 &+ C' - iS' + iC' + S' = (C' + S') + i(-S' + C')
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_{-h-k-l} \sim F_{-h-k-l} F_{-h-k-l}^* &= [(C' + S') + i(-S' + C')] [(C' + S') - i(-S' + C')] = \\
 &= (C' + S')^2 + (-S' + C')^2 = (A^-)^2 + (B^-)^2,
 \end{aligned}$$

где  $A^- = (C' + S')$  и  $B^- = (-S' + C')$

Иллюстрацией неравенства  $I_{hkl} \neq I_{hkl}$  при аномальном рассеянии могут служить рефлексы 111 и  $-1-1-1$  сфалерита  $ZnS$ , зарегистрированные при съемке на  $Au L\alpha$ -излучении, которое испытывает аномальное рассеяние на атомах  $Zn$ . На основе позиций  $Zn(000)$  и  $S(1/4 1/4 1/4)$  в структуре сфалерита структурная амплитуда рефлекса 111 может быть представлена следующим образом  $F(111) = 4(f_{Zn} + f_S \cos 2\pi \cdot 3/4 + if_S \sin 2\pi \cdot 3/4) = 4(f_{Zn} - if_S)$ . Соответственно  $F(-1-1-1) = 4(f_{Zn} + if_S)$ . Приняв, что при аномальном рассеянии вещественная часть структурной амплитуды  $Zn$  равна  $f'_{Zn} = (f_o)_{Zn} + \Delta f'_{Zn}$ , и обозначив мнимую как  $f_{Zn}$ , получаем новые выражения структурных амплитуд, которые ясно указывают на неравенство их квадратов и соответственно интенсивностей рефлексов 111 и  $-1-1-1$   $F(111) = 4[f'_{Zn} + i(f_{Zn} - f_S)]$ ,  $F(-1-1-1) = 4[f_{Zn} + i(f_{Zn} + f_S)]$ . Большее значение  $F(-1-1-1)$  по отношению к  $F(111)$  подтверждается и графически (рис 4 10)

Обоснованное неравенство  $F_{hkl}$  и  $F_{hkl}$  в случае аномального рассеяния, т.е. тем самым отклонение от закона Фриделя позволяет отличить centrosymmetric и ацентричные пространственные группы, принадлежащие одному дифракционному классу. Кроме того, неравенство  $F_{hkl}$  и  $F_{hkl}$  заставляет более творчески осуществлять процедуру усреднения рефлексов. В качестве примера рассмотрим эксперимент, связанный со съемкой одноводной  $Cu$ -соли янтарной кислоты  $Cu(C_4H_4O_4) \cdot H_2O$  на  $Cu K\alpha$ -излучении. Пространственная группа этих кристаллов  $P4_22_12$  (дифракционный класс  $P4/mmm$ ) допускает усреднение интенсивностей рефлексов с индексами  $hkl$  и  $khl$ , т.е. сведение всех отражений в  $1/16$



часть обратного пространства. Однако аномальное рассеяние атомов  $Cu$  заставляет расширить эту область до  $1/8$ , включив в расчет все рефлексы с положительными индексами  $h, k$  и  $l$ .

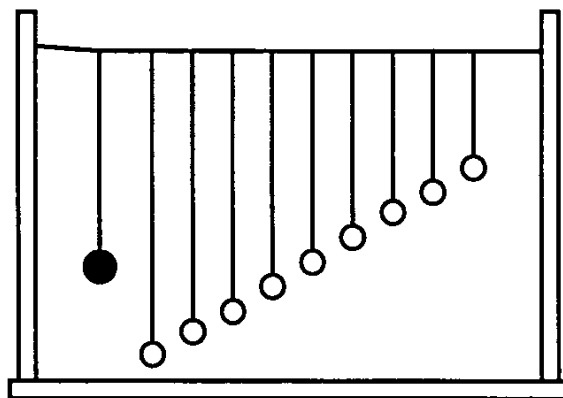
**Рис 4 10 Графическая интерпретация различий в величинах структурных амплитуд рефлексов 111 и  $-1-1-1$  при съемке кристаллов сфалерита на  $Au L\alpha$ -излучении, сопровождающейся аномальным рассеянием на атомах  $Zn$**

Вертикально ориентирована ось, вдоль которой откладывается мнимая компонента структурной амплитуды. Горизонтальная ось содержит вещественные компоненты структурных амплитуд (по Мак Ки)

Рис 4 11 Опыт, иллюстрирующий явление резонанса

Черный шар на конце первого маятника сделан из свинца, остальные – из дерева (по Липсону)

Физической аналогией аномального рассеяния может служить система маятников разной длины (рис 4 11) Пусть черный шарик на рис 4 11 сделан из свинца, а остальные – из дерева Приведем в движение маятник из свинца Тогда маятник, у которого длина будет одинаковой с “главным” маятником из свинца, начнет качаться с большей амплитудой по сравнению со всеми остальными



В рентгеновских экспериментах роль главного маятника играет первичный пучок Обычно частоты колебаний электронов в атомах много меньше по сравнению с частотой первичного пучка, с которой оказываются сопоставимы лишь частоты внутренних  $K$ -электронов у некоторых атомов В результате, как отмечено выше, у этих атомов меняется величина фактора рассеяния и отмечается изменение величин структурных амплитуд по сравнению с этими значениями, полученными при съемке кристалла на другом излучении В 1949 г голландский исследователь Дж Бижвот отметил, что при использовании двух разных излучений, одно из которых предполагает эффект аномального рассеяния относительное изменение интенсивностей составляет около 10% При этом, как будет показано ниже, разница в величинах интенсивности может быть использована для локализации положений атомов, с которыми связан эффект аномального рассеяния Помимо этого различия в величинах,  $F_{hkl}$  и  $F_{hkl}$  могут быть использованы и для определения абсолютной конфигурации структуры, позволяющей обосновать принадлежность кристалла к той или иной энантиморфной модификации (см раздел 4 8 2)

### 4.3.3. Отбраковка отражений

Структурные определения проводятся на основе достаточно точно измеренных интенсивностей отражений Показателем этого может служить отношение интенсивности отражения к фону При этом в монокристалльных дифрактометрах фон оценивается как справа, так и слева от самого отражения Если отношение интенсивности к фону невелико, то за отражение может быть принята флуктуация

фона, и это в дальнейшем может привести к сложностям в определении структуры. Точность оценки интегральной интенсивности каждого отражения характеризуется величиной стандартного отклонения  $\sigma(I)$ . В простейшем случае эта величина оценивается по следующей формуле  $\sigma(I) = (I_p + I_f)^{1/2}$ , где  $I_p$  и  $I_f$  – интенсивность рефлекса и фона соответственно. Более точное выражение для  $\sigma(I)$  предполагает учет некоторых дополнительных параметров

$$\sigma(I) = 50 \text{ SCAN} (CT/TM^2 + 5BG/BT + 9 \cdot 10^7 I_{\text{инт}})^{1/2},$$

где  $CT$  и  $BG$  – интенсивность пика и фона,  $TM$  и  $BT$  – время сканирования пика и фона,  $SCAN$  – угловая ширина пика,  $I_{\text{инт}}$  – интегральная интенсивность рефлекса.

Величины  $\sigma(I)$  и связанные с ними  $\sigma(F)$  определяют весовой множитель  $\omega$  каждого рефлекса, включаемого в уточнение структуры методом наименьших квадратов  $\omega = 1/\sigma^2(F)$ .

Конечно, каждая процедура сбора экспериментальных интенсивностей характеризуется рядом особенностей, но обычно на первом этапе в расчеты, о которых речь будет идти ниже, включаются отражения с  $I > 2\sigma(I)$ . Естественно, что критерий отбраковки может быть в дальнейшем изменен в зависимости от качества эксперимента и сложности структурной задачи.

#### 4.3.4. Поправка на поглощение

При оценке интенсивности конкретного рефлекса необходимо учитывать поглощение первичного и дифрагированного лучей в кристалле. Поглощение зависит от самого материала и расстояния, которое проходит рентгеновская волна внутри него. Рис. 4.12 иллюстрирует, что для рассеиваемого в одном направлении луча эти расстояния для разных областей в кристалле будут отличаться. Влияние поглощения на интенсивность отражения учитывается введением в выражение интенсивности трансмиссионного фактора  $T$  и экстинкции  $E$   $I \sim F^2LPTE$ .

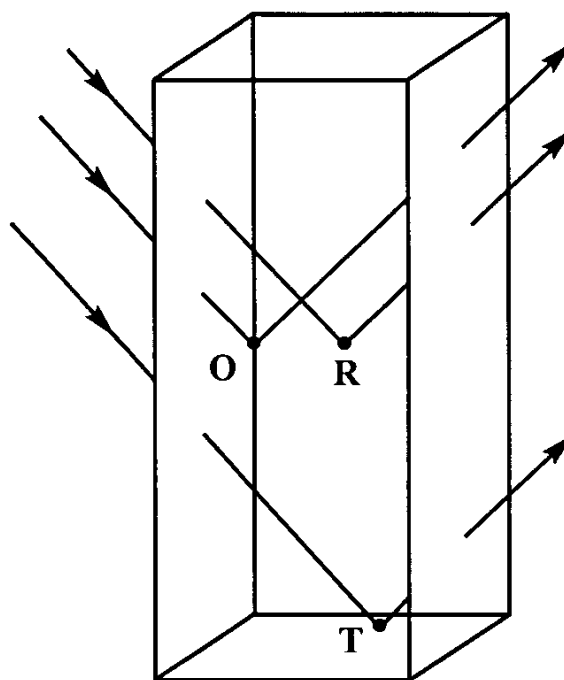
Ранее приведенное выражение  $I/I_0 = e^{-\mu x}$  справедливо по отношению к любому микрообъему кристалла, но описывает процесс поглощения лишь в первом приближении, поскольку толщина образца  $x$  меняется вдоль разных направлений. Если разложить путь, пройденный лучом в кристалле, на две компоненты  $p$  – соответствующую первичному лучу и  $q$  – соответствующую дифрагированному лучу, то трансмиссионный фактор может быть представлен следующей формулой

$$T = 1/V \int_V e^{-\mu(p+q)} dV,$$

предполагающей интегрирование по всему объему кристалла.

**Рис 4 12 При одном угле рассеяния  $2\theta$  пути первичного и дифрагированного лучей различны для различных микрообъемов (O, R, T) и зависят от их положения внутри кристалла (по Джаковаццо и др )**

Если кристалл имеет сферическую форму, то пути первичного и дифрагированного лучей для всех отражений будут одинаковы и поглощение может быть оценено величиной  $\mu r$ , где  $r$  – радиус сферического образца. Линейный коэффициент поглощения  $\mu$  равен сумме атомных коэффициентов поглощения  $\mu_{ат}$ , отнесенной к объему ячейки  $\mu = (\sum \mu_{ат}) / V_{яч}$ . Величины  $\mu_{ат}$  для разных излучений приведены в Интернациональных таблицах (т 4, стр 56-57). Как отмечалось,  $\mu_{ат}$  зависит от

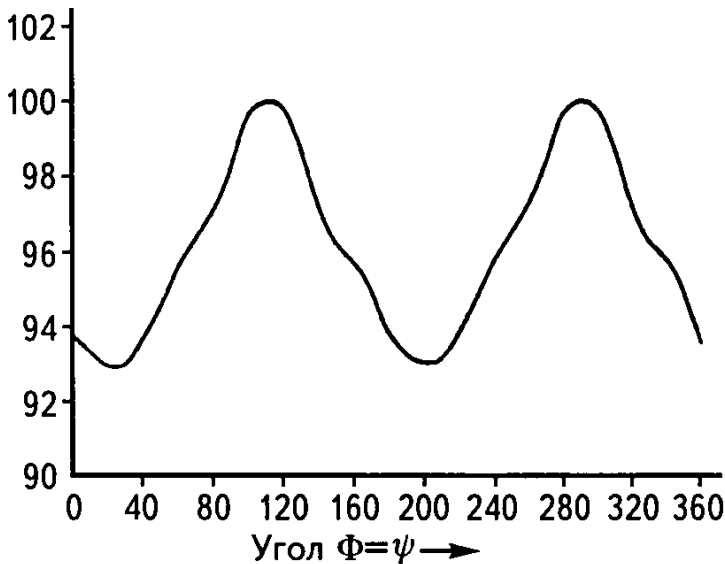


порядкового номера химического элемента и длины волны. Эти величины уменьшаются с уменьшением  $Z$  и уменьшением длины рентгеновской волны. Расчет величины  $\mu$  позволяет скорректировать величины интенсивности отражений на поглощение. Ниже в качестве примера приведен расчет линейного коэффициента поглощения  $\mu$  для *Ge*-аналога волластонита  $\text{CaGeO}_3$  ( $V_{яч} = 432,86 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $\lambda \text{ Mo}$ )  $\mu_{Ca} 1264$ ,  $\mu_{Ge} 7289$ ,  $\mu_O 30,48$ ,  $\mu = (\sum \mu_{ат}) / V_{яч} = 51866,64 / 432,86 = 119,82 \text{ см}^{-1}$ . При  $r = 0,1 \text{ мм}$  величина  $\mu r = \sim 1,2$ .

Оценка поглощения для кристалла неправильной формы основана на вводе в расчет его конфигурации. Один из способов описания огранки предполагает регистрацию углов, при которых падающий на кристалл световой луч отражается от внешних граней. Более формализованный и в настоящее время широко применяемый способ учета поглощения носит название азимутального  $\psi$ -сканирования. В этом случае для нескольких плоскостей, которые последовательно выводятся в отражающее положение, проводится сканирование при повороте вокруг нормали к каждой из них. Изменение интенсивности дифрагированного луча (рис 4 13) связывают с различием поглощения вдоль разных направлений в кристалле, тем самым моделируя форму самого кристалла. Углы  $\chi$  при выборе рефлексов для  $\psi$ -сканирования обычно близки  $90^\circ$  или  $270^\circ$ .

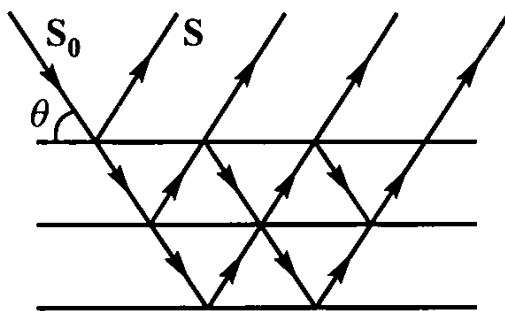
Рис 4 13 **Изменение трансмиссионного фактора (вертикальная шкала) как функция угла поворота вокруг оси  $\Phi = \psi$**

График используется для ведения эмпирической поправки на поглощение (по Джаковаццо и др)



Это условие диктуется необходимостью поворота кристалла по углу  $\phi$  на  $360^\circ$ . Обычно введение поправки на поглощение приводит к снижению  $R$ -фактора. Вместе с тем корректный учет этой важной поправки по-прежнему остается одной из сложных проблем структурного анализа.

Практика показывает, что даже если поглощение рентгеновских волн кристаллом невелико, соответствующую поправку стоит ввести хотя бы для расчета параметра *экстинкции*  $E$ . Это явление вызывает уменьшение интенсивности дифрагированного луча в связи с двумя процессами. Так называемая первичная экстинкция связана с постепенной потерей энергии первичного луча, обусловленной динамическими эффектами внутри каждого сплошного кристаллического блока. Представление об этом дает рис 4 14. Войдя в кристалл, каждая первичная волна может испытать отражение от разных атомных плоскостей. При нечетном числе отражений направление рассеянной волны совпадает с направлением дифрагированного луча, при четном числе отражений направление распространения отраженной волны повторит направление первичного луча. Каждое отражение сдвигает фазу на  $\lambda / 4$ . В результате



у таких волн появляется разность фаз равная  $\pi$ , что приводит к их интерференции и ослаблению интенсивности первичного луча. Тот же процесс вызывает и ослабление дифрагированного луча.

Рис 4 14 **Многokrратное отражение первичного пучка, приводящее к потере интенсивности рассеянного луча**



Более существенная вторичная экстинкция связана с потерей энергии первичным лучом при многократном создании отраженных лучей (см рис 4 14) Иными словами интенсивность первичного луча, отраженного от атомных сеток, расположенных внутри кристалла, оказывается меньше по сравнению с интенсивностью первичного луча, отраженного от поверхностных сеток Величина экстинкции зависит от мозаичности кристалла и оказывается выше для более совершенного кристалла Расчет параметра экстинкции проводится на основе следующего выражения

$$\beta = - \frac{2e^4 \lambda^2}{m^2 c^4 V^2 T \sin 2\theta} \frac{(1 + \cos^4 2\theta)}{(1 + \cos^2 2\theta)} \frac{dT}{d\mu},$$

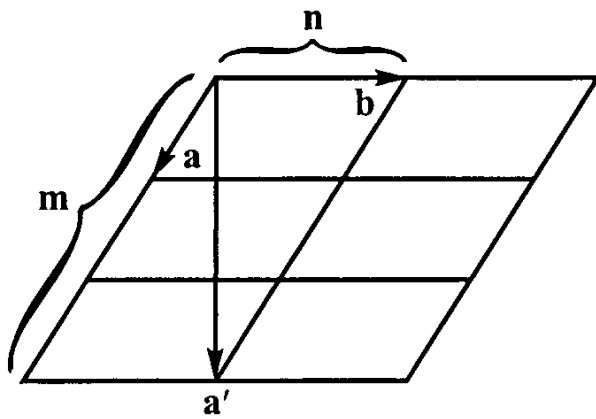
где  $m$  и  $e$  – заряд и масса электрона,  $T$  – трансмиссионный фактор,  $V$  – объем ячейки,  $\mu$  – коэффициент поглощения,  $c$  – скорость света

Влияние экстинкции особенно значительно на интенсивность ярких отражений, регистрируемых на малых углах  $\theta$  в более совершенных кристаллах В мозаичных кристаллах с разориентированными блоками этот эффект не имеет столь большого значения Вторичная экстинкция эквивалентна увеличению линейного коэффициента поглощения Она относительно невелика у небольших кристаллов и может быть выявлена на завершающей стадии уточнения структуры, когда у некоторых сильных рефлексов  $F_o$  окажутся меньше  $F_e$  Поэтому при отсутствии поправки на поглощение невязки между величинами  $F_o$  и  $F_e$  могут оказаться столь значительны, что возникнет необходимость их исключения из дальнейших расчетов, а это вызовет неизбежные трудности для определения атомных позиций

#### 4.3.5. Перестановка осей

Как известно, выбор параметров элементарной ячейки в кристаллографии производится в соответствии с определенными правилами Понятно, что у кристаллов средней и высшей категории этот выбор достаточно однозначен У кристаллов триклинной и ромбической сингоний соотношение между параметрами передается следующим соотношением  $c < a < b$  Для кристаллов моноклинной сингонии при выборе координатной системы действует следующее правило  $a > c$ , а особое направление совпадает с осью  $b$  Однако координатные оси должны быть привязаны к пространственным группам, причем в установках, соответствующих Интернациональным таблицам

Рис 4 15 **Схема перехода к новой оси  $a'$  через ее компоненты в старой координатной системе**

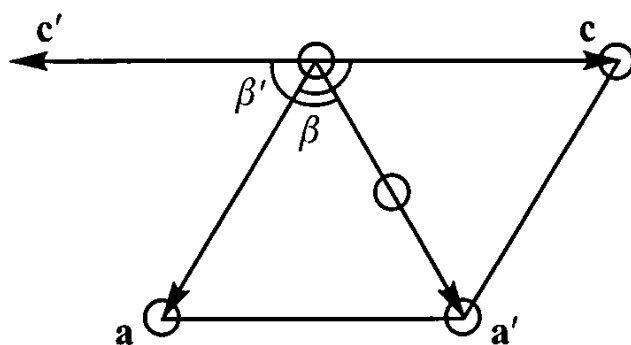


Поэтому нередко после съемки кристалла исследователь сталкивается с необходимостью перейти к новой системе координат (например, для перехода от нестандартной пространственной группы  $Pn$  к стандартной  $Pc$ ) Для этого необходимо прежде всего выразить координаты

новых осей с помощью прежней координатной системы Как показано на рис 4 15, расположенная в плоскости  $(001)$   $a$  ось новой системы может быть выражена через реперные компоненты в старой координатной системе  $ma + nb + 0c$

Теперь рассмотрим матрицу перехода от нестандартной  $I$  ячейки к стандартной  $C$ -ячейке у моноклинных кристаллов Такая необходимость нередко возникает после съемки кристаллов моноклинных пироксенов, у которых короткая диагональ грани  $(101)$  численно близка параметру  $a$  Как следует из рис 4 16, матрица перехода в этом случае принимает вид  $101/0 - 10/0 0 - 1$

Более сложный, но не менее типичный случай связан с переходом от триклинной ячейки с двумя приблизительно равными параметрами, образующими примерно равные углы с третьим, к моноклинной Понятно, что при такой конфигурации два одинаковых ребра элементарной ячейки создадут ромб с двумя взаимно перпендикулярными диагоналями



Одна из них вместе с третьим ребром изначальной ячейки будет лежать в плоскости, перпендикулярной другой диагонали, которая в данном случае станет особым направлением в моноклинной ячейке

Рис 4 16 **Ориентация новых реперных векторов при переходе от  $I$ - к  $C$ -ячейке у моноклинных кристаллов**

## 4.4. Метод “тяжелого атома” в расшифровке кристаллических структур

### 4.4.1. Ряды Фурье и их применение для описания периодической структуры кристаллов

Жан Батист Жозеф Фурье (1768-1830) – один из наиболее известных ученых в области математической физики, избранный иностранным членом Петербургской АН. В качестве советника по науке у Наполеона он участвовал в 1798 г. в Египетской экспедиции. Его основные публикации связаны с весьма актуальной проблемой – применением математических методов для решения практических задач. Особый интерес вызвала у него передача тепла в различных материалах. Ж. Фурье установил, что периодическое прерывистое изменение температуры на конце металлического стержня трансформируется в нем в виде также периодических изменений температуры, но по синусоидальному закону (рис. 4.17). Это навело его на мысль рассматривать прерывистые изменения температуры как совокупность синусоидальных функций, которая получила название ряда Ж. Фурье. В дальнейшем этот подход был распространен на описание любых периодических функций.

Амплитуды совокупности таких синусоидальных функций известны под названием коэффициентов Фурье. Важно отметить, что сдвиг начала координат на  $1/4$  длины волны приводит к замене синусоидальной волны на косинусоидальную, имеющую ту же амплитуду. Если же выбрать начало отсчета в какой-либо промежуточной точке, то каждая волна может рассматриваться как результат суммирования синусоидальной и косинусоидальной составляющих (рис. 4.18).

Сложение косинусоиды и синусоиды с одинаковой длиной волны приводит к синусоиде с той же длиной волны, но с другой точкой начала отсчета, т.е. с другой фазой (см. рис. 4.18).

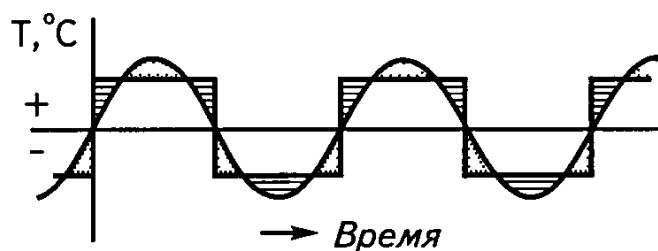
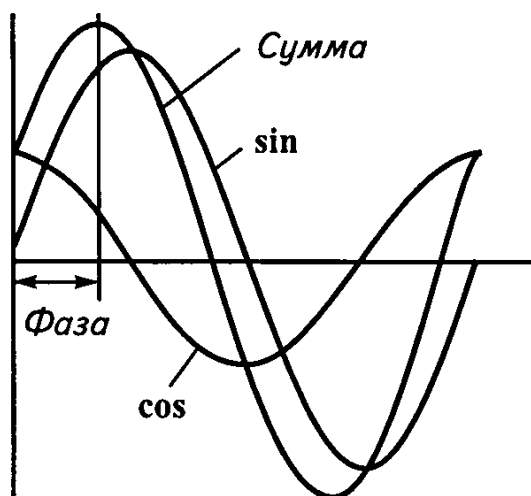


Рис. 4.17 Прерывистое внешнее температурное воздействие на конце стержня фиксируется в нем как синусоидальное

**Рис 4 18 Сумма синусной и косинусной функций представляет собой синусоиду с той же длиной волны  
Выделена фаза результирующей синусоиды**



Величина смещения этой синусоиды от нулевого значения амплитуды называется фазой. Фаза измеряется в градусах или в радианах. Правильность разложения какой-либо функции в ряд Фурье можно проверить графическим сложением соответствующих кривых (синусоид и косинусоид). Этот процесс называется синтезом Фурье, а результат – картой Фурье.

Установленная периодичность строения кристаллов позволила У Г Брэггу в 1915 г высказать идею о применении рядов Фурье для описания атомного распределения в кристаллах. Как часто случается в науке, эта идея значительно опережала научную мысль того времени и, как мы увидим, не была использована в течение почти 20 лет.

В это время У Г Брэгг был приглашен в Королевское общество прочитать лекцию о важных результатах, полученных им со своим сыном в области рентгеновской кристаллографии. Одно из преимуществ подобных лекций, по мнению одного из сотрудников У Г и У Л Брэггов Г Липсона, заключается в том, что в них можно включать достаточно смелые идеи, которые на страницах научных публикаций выглядели бы чрезмерно спекулятивными. В частности, теория электромагнитных волн Дж Максвелла базировалась на идее М Фарадея, которую он высказал в Королевском обществе, где ему пришлось срочно заменить отсутствующего докладчика. М Фарадей был экспериментатор и вряд ли отважился бы на публикацию подобных новаторских теоретических идей.

Итак, У Г Брэгг предположил, что периодичность строения кристаллов допускает применить для описания распределения в них электронной плотности ряды Фурье. В структуре каждый атом удален от трансляционного на величину параметра элементарной ячейки. Периодичность в их расположении позволила рассматривать распределение электронной плотности вдоль линии, соединяющей эти атомы, как результат, изменяющийся по синусоидальному закону. Суммарный эффект такого распределения можно представить в виде ряда Фурье – суммы синусоидальных функций. Каждая волна – результат отражений от системы плоскостей. Ее амплитуда (или

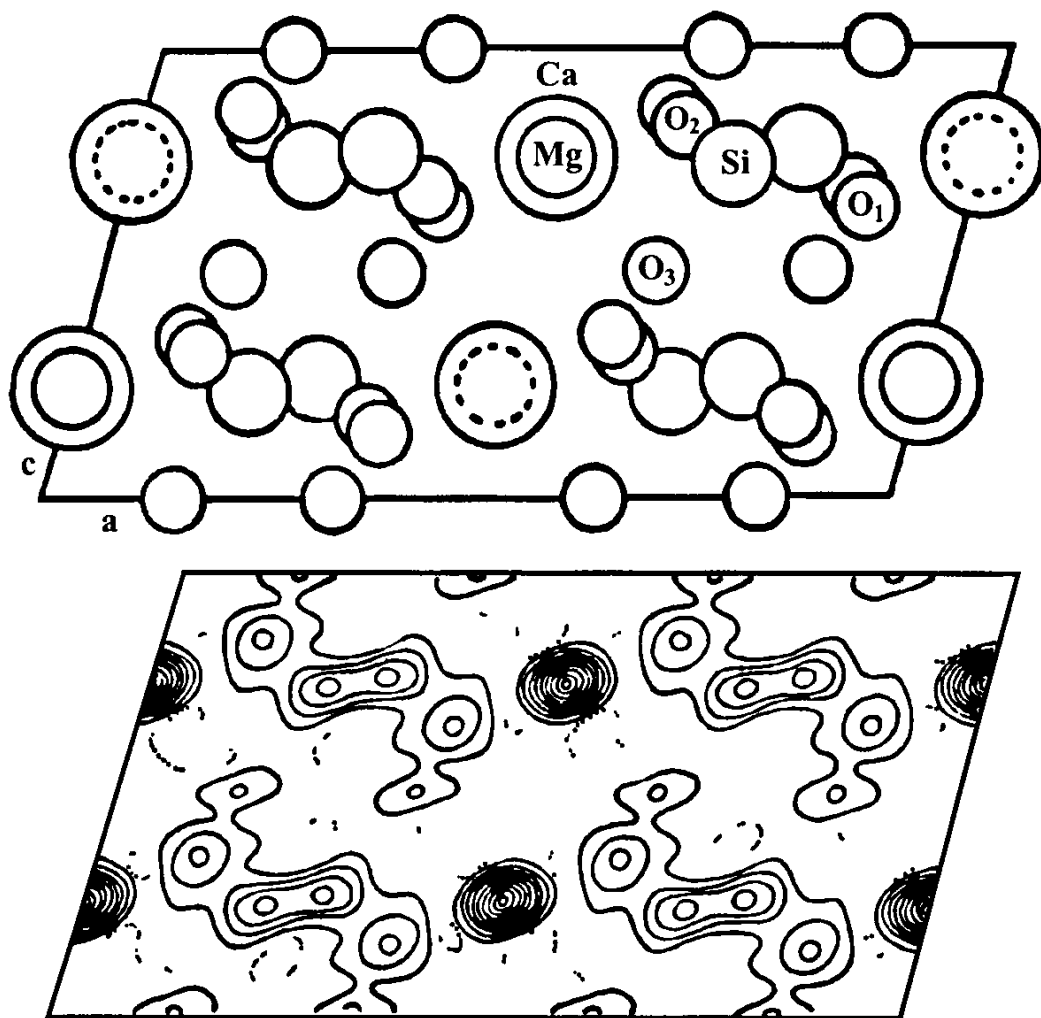
интенсивность) определяется суммой рассеивающих способностей всех атомов вдоль данного направления, т.е. амплитудой волны, рассеиваемой элементарной ячейкой  $F = \sum F_{\text{ат}}$ . Атомная амплитуда имеет знак, который мы не знаем, так как он определяется положением атома, но в общем виде  $F_{\text{ат}}$  в направлении узла обратной решетки  $hkl$  можно представить в форме, предложенной Эйлером  $F_{\text{ат}} = f_j e^{i\varphi}$ , где  $\varphi$  – величина, учитывающая ориентацию отражающей плоскости с индексами  $hkl$  относительно первичного пучка и координаты атома относительно начала координат элементарной ячейки. У Г. Брэгга предложена уже знакомая нам формула этой связи  $\varphi = 2\pi(hx + ky + lz)$ , т.е.  $F_{hkl} = \sum f_j \exp i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ . Обратим внимание, что структурная амплитуда  $F_{hkl}$  является функцией количества электронов у каждого атома. Если мы теперь поменяем места функции ( $F_{hkl}$ ) и аргумента (количества электронов), т.е. произведем преобразование, приводящее к новой функции, которая в математике рассматривается как трансформанта Фурье, то получим выражение для электронной плотности в кристалле

$$\rho(r) = 1/V \sum_{H} F_H \exp i2\pi Hr,$$

где  $H = h, k, l$ , а  $r = x, y, z$ . Коэффициентами этого ряда Фурье будут структурные амплитуды, модули которых известны из эксперимента.

Идея осуществления синтезов Фурье с использованием в качестве коэффициентов структурных амплитуд не разрабатывалась вплоть до 1929 г., когда Брэгг решил экспериментально проверить, стоит ли продолжать работать в этом направлении. В то время он и Дж. Уэст измерили интенсивности на развертках  $0kl$ ,  $hk0$  и  $h0l$  от кристаллов диоксида  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ . Найденные на основе анализа соотношений между интенсивностями координаты атомов Ca и Mg было решено использовать для Фурье суммирования и получить картину электронного распределения, которая могла бы позволить найти позиции атомов кремния и кислорода. Этот результат приведен на рис. 4.19 и, как видно, хорошо согласуется с предложенной для диоксида структурной моделью. Таким образом, У. Л. Брэгг доказал, что вполне разумный результат может быть получен на этой основе. Рассмотрим более подробно логику этих заключений.

На рис. 4.19 видно, что атомы Ca и Mg находятся на осях 2-го порядка в частных позициях. На них приходится значительная часть всех электронов кристалла  $20 + 12 = 32$ . 76 оставшихся электронов принадлежит группировкам  $[\text{SiO}_3]_2$ . Поскольку позиции атомов Ca и Mg в проекции  $h0l$  перекрываются, постольку они дают основной вклад в  $h0l$ -рефлексы. Таким образом фазы этих рефлексов в значительной степени определяются позициями Ca и Mg.



**Рис 4 19 Проекция структуры диопсида вдоль [010] (а)  
 Распределение электронной плотности в проекции на плоскость  
 (010), построенное на основе координат атомов Mg и Ca (б)  
 (по Липсону)**

У Л Брэгг показал, что среди рассчитанных фаз все, кроме одной, согласуются с фазами, рассчитанными на основе позиций Ca и Mg. Это очень важное заключение, которое впоследствии в течение нескольких лет не было оценено в полной мере. Однако У Л Брэгг убедил одного из своих студентов попробовать этот метод при расшифровке структуры квасцов, но метод не позволил расшифровать эту структуру. Структура диопсида в этом плане предстала как загадочный и любопытный пример использования знаков структурных амплитуд, определенных на основе позиций части атомов с большими порядковыми номерами (“тяжелых” атомов). Однако именно эта идея, высказанная У Л Брэггом, положена в основу метода “тяжелого атома”, сыгравшего исключительную роль в развитии структурной кристаллографии.

Как отмечено выше, одна из первых попыток использования этого метода связана с работой Дж М Корка по расшифровке структуры квасцов, предпринятой им в 1927 г в манчестерской лаборатории под руководством У Л Брэгга. Кристаллы квасцов  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  привлекали кристаллографов на протяжении нескольких веков своей огранкой. Для них характерен разнообразный изоморфизм. К может замещаться на другие одновалентные катионы и  $NH_4$ , а Al – на Fe, Cr и S – на Se. Кристаллы кубические с относительно большим ребром элементарной ячейки  $\sim 12 \text{ \AA}$ , пространственной группы  $Ra\bar{3}$  и числом формульных единиц  $Z=4$ . С учетом симметрии, формулы и  $Z=4$  можно определить беспараметрические положения для K и Al, которые в кубической ячейке должны быть аналогичны позициям Na и Cl в структуре NaCl. Положение S с кратностью 8 должно было определяться одним параметром и описываться координатами  $xxx$ . Один из атомов O в группе  $[SO_4]$ , как и S, должен находиться на тройной оси и, таким образом, для характеристики его позиции требовалось определить еще один параметр. Другой атом кислорода должен был находиться в общем положении с кратностью 24 и с координатами  $хуz$  (3 параметра). Две молекулы воды, каждая из которых рассматривается как единый рассеивающий атом, так как рассеивающей способностью H можно пренебречь, также должны находиться в общих положениях. Таким образом, общее число определяемых координатных параметров для всей структуры равно 11.

По теперешним стандартам это очень маленькое число, но в 20-ые годы считали, что при расшифровке кристаллов разделительная линия между наукой и искусством в процессе определения структуры лежит на уровне 6-ти параметров. При большем числе – интуиция и человеческие чувства должны были сыграть решающую роль. Таким образом, приступая к расшифровке, Дж М Корк мог использовать лишь данные о положениях K и Al в структуре, и, следовательно, Фурье-метод должен был помочь в определении позиции других атомов. Было решено построить проекцию структуры на ребро, диагональ грани и телесную диагональ элементарной ячейки. Для этого потребовалось измерить отражения  $h00$ ,  $hh0$  и  $hhh$ . На рис. 4 20 изображена такая проекция на ось  $[111]$ . При этом измерялись рефлексy от кристаллов квасцов различного состава. На рисунке видно, что увеличение порядкового номера одновалентного катиона вызывает увеличение электронной плотности  $\rho$  в начале координат  $180^\circ$  – центр элементарной ячейки  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ . Здесь увеличение высоты пика сопровождается заменой Al на Cr с большим порядковым номером. Градусная оценка трансляций элементарной ячейки сейчас представляется непривычной, но в то время полная трансляция соответствовала  $360^\circ$ .

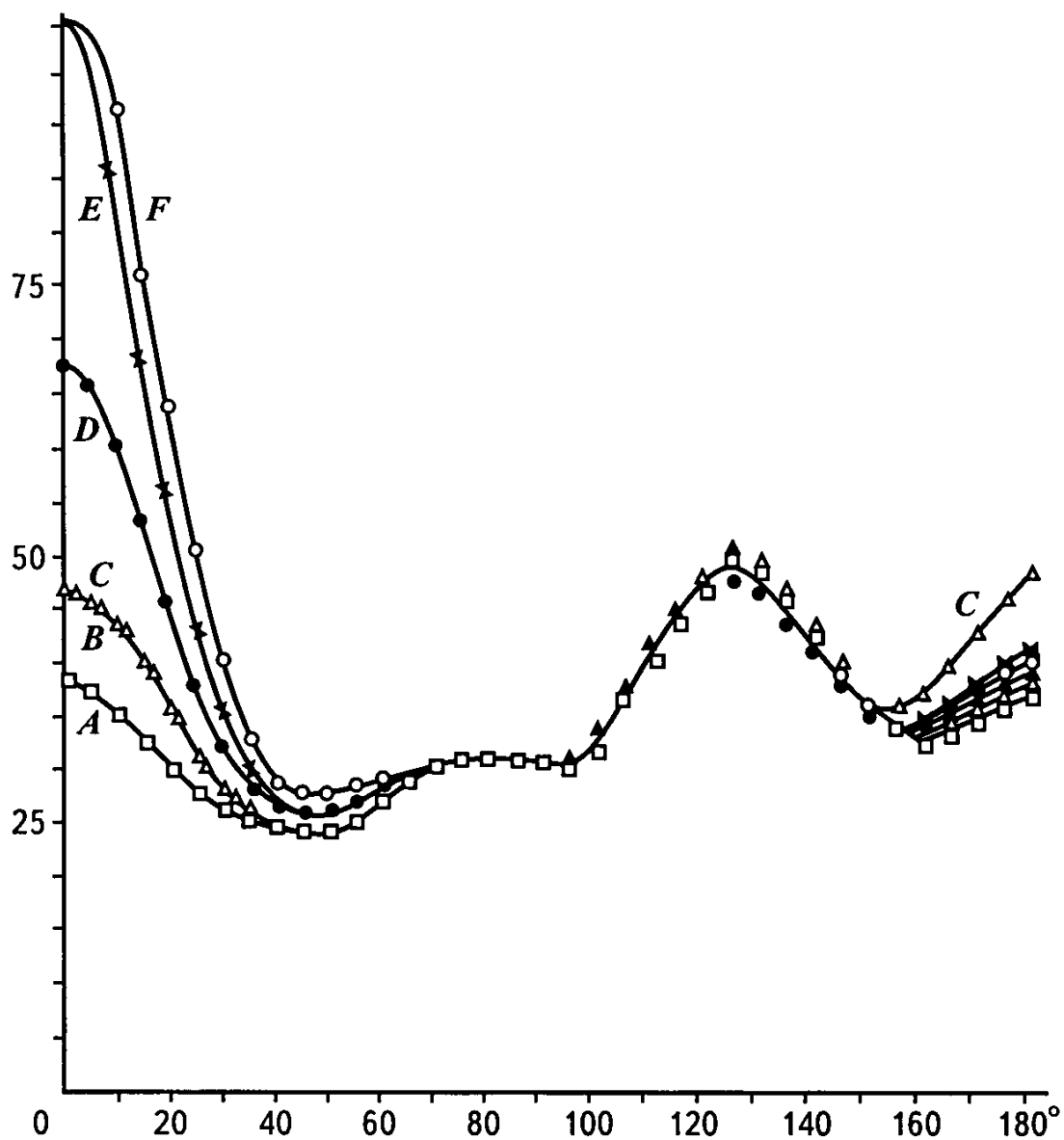


Рис 4 20 **Распределение электронной плотности вдоль [111] (вертикальная шкала) в структуре квасцов разного состава**

*A* –  $\text{NH}_4\text{Al}$  квасцы, *B* –  $\text{K,Al}$  квасцы; *C* –  $\text{K,Cr}$  квасцы, *D* –  $\text{Rb,Al}$  квасцы; *E* –  $\text{Th,Al}$  квасцы; *F* –  $\text{Cs,Al}$  квасцы,  $0^\circ$  на горизонтальной оси соответствует началу координат,  $180^\circ$  – центру элементарной ячейки (по Липсону)

Корк предположил, что самый высокий пик вдоль [111] ( $\sim 120\text{-}130^\circ$ ) соответствует S – более тяжелому среди остальных атомов. Однако это не подтвердилось сопоставлением расчетных и экспериментальных величин структурных амплитуд. Более того, это допущение стало казаться маловероятным, если учесть, что 3 атома O в общем положении вокруг 3-ней оси содержат 24 электрона, тогда как S – только 16. Таким образом, структура осталась незавершенной, и лишь метод изоморфных замещений, о котором речь пойдет ниже, помог решить этот вопрос.



Спустя некоторое время, также избрав в качестве объекта кристаллы квасцов, К Биверс и Г Липсон подтвердили, что атомы К и Al размещаются аналогично атомам Na и Cl в структуре NaCl, т е по закону гранецентрированной ячейки Этим они вносят вклад в рефлексy, у которых все индексы  $hkl$  или только четные, или нечетные Но вся ячейка в структуре не является гранецентрированной, т е атомы К и Al не могут внести вклад в рефлексy со смешанными индексами Так что тяжелые атомы не дают информацию о фазах этих рефлексов

Поэтому К Биверс и Г Липсон решили для сравнения получить набор рефлексов с квасцов, в которых бы атом S был заменен на Se  $KAl(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$  Используя  $hhh$ -рефлексy, они получили соответствующее "протыкание" электронной плотности вдоль  $[111]$ , изображенное на рис 4 21, в результате чего выявился новый пик, который они идентифицировали с позицией Se или S Наоборот, сохранившийся пик, следовательно, с этими атомами не связан, а определяется атомами O или  $H_2O$  Локализовав S (Se), стало возможным рассчитать знаки и других структурных факторов, на основе которых было построено распределение электронной плотности и найдены оставшиеся атомы Этот метод выявления атомных позиций получил название метода изоморфных замещений

Один из сложных объектов, решенных с помощью этого метода – стрихнин В 1949 г в Утрехте были получены наборы с сульфатной и селенатной разностями этих кристаллов, что позволило определить всю структуру В 1950 г Дж М Робертсон и К Биверс (Эдинбург) подтвердили этот результат с гидробромидной группировкой Характерно, что точный состав молекулы стрихнина без структурной расшифровки не был известен До этого времени, исключая NaCl, рентгеновские методы в основном подтверждали то, что химики уже выявляли с использованием других методов

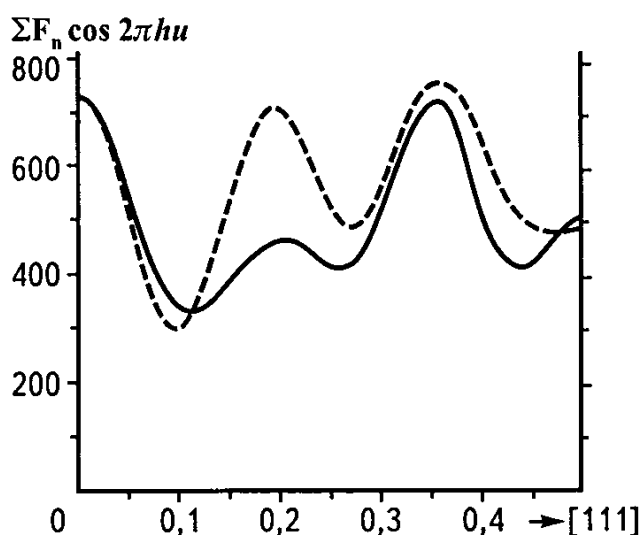


Рис 4 21 Распределение электронной плотности в произвольных единицах (вертикальная шкала) вдоль  $[111]$  в структуре  $KAl(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (пунктир) и  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (сплошная линия) (по Липсону)

Важнейшая задача Фурье-синтезов – определение неизвестной структуры. Одна из таких структур  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в начале 30-х годов представлялась сложной из-за низкой симметрии ( $P\bar{1}$ ) и присутствия атомов, положения которых описываются 33 параметрами. Эти кристаллы были первыми, на которых В Фридрих и П Книпинг продемонстрировали дифракцию рентгеновских лучей. Г Липсон впоследствии отмечал, что для него и его коллеги К А Биверса из Ливерпуля было не слишком расчетливо браться за решение подобной задачи. Определение структуры заняло более года, а сейчас оно служит просто как методический пример для учебного процесса.

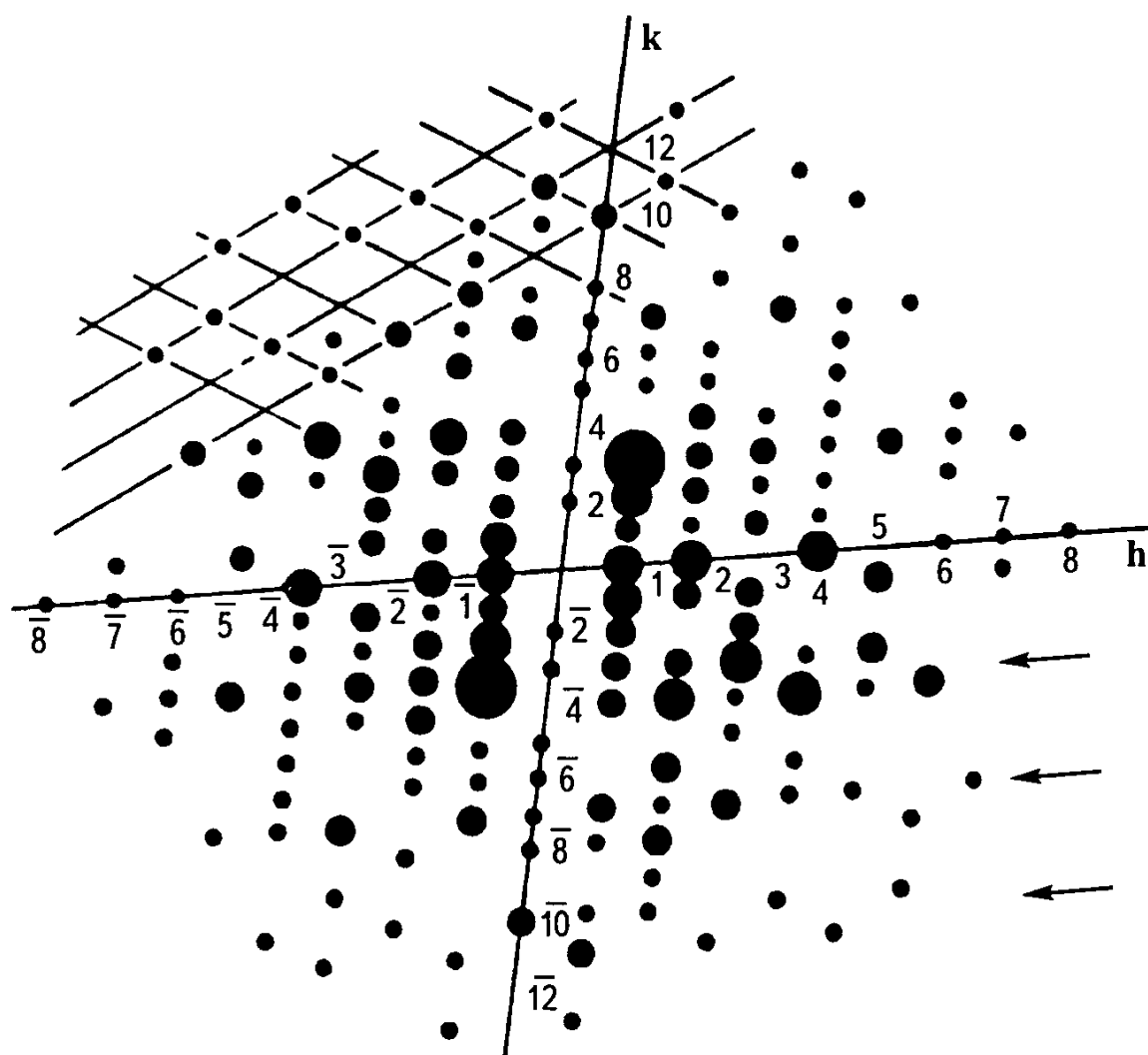
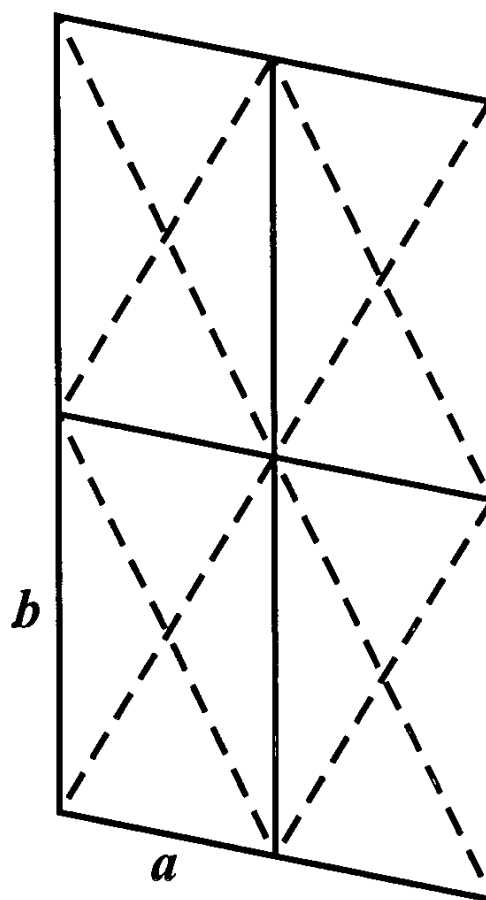


Рис 4 22 Взвешенная сетка обратной решетки кристаллов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Размер кружков соответствует величинам интенсивностей рефлексов. Стрелками в правом нижнем углу помечены ряды с относительно высокой интенсивностью рефлексов; ряды в левом верхнем ряду содержат отражения с четной суммой индексов  $h + k$  (по Липсону)

**Рис. 4 23** Четыре псевдоцентрированные ячейки  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

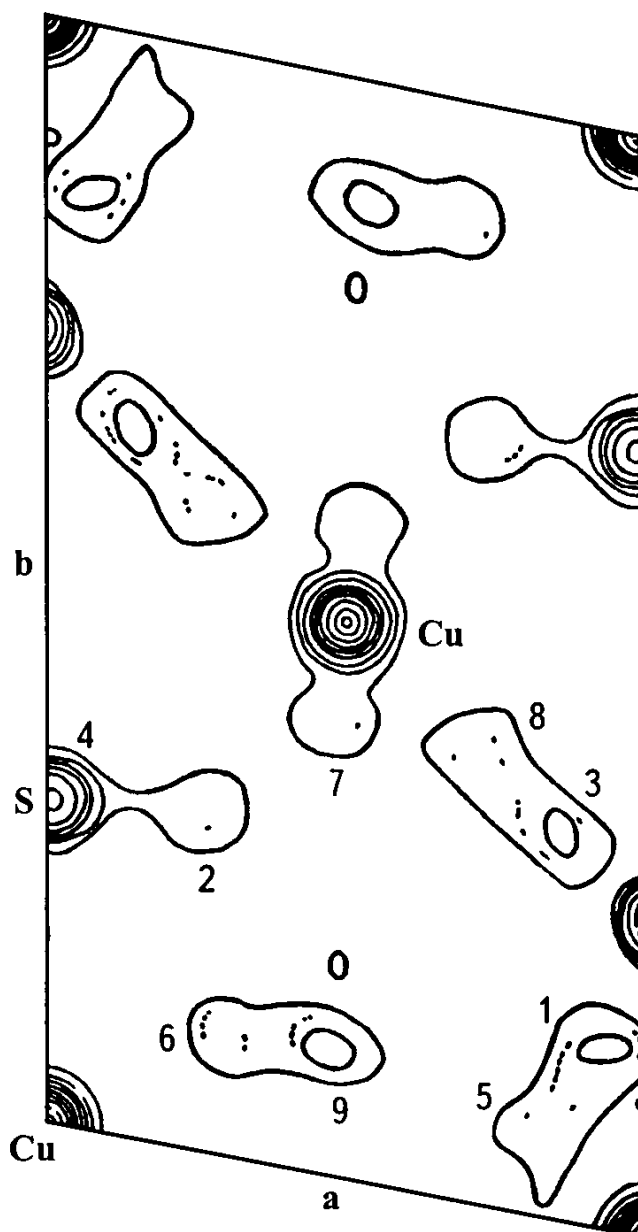
Построение проекции (001) потребовало измерения рефлексов  $hk0$  в манчестерской лаборатории. Величины  $F_{hk0}$  нанесены на соответствующую сетку обратной решетки, где размер черных кружков отражает значения модулей структурных амплитуд  $F$  (рис 4 22). Это изображение носит название взвешенной обратной решетки. Прежде всего, видно, что интенсивности рефлексов с нечетной суммой индексов  $h + k$  очень малы. Это особенно заметно в отношении рефлексов с большими значениями индексов  $h$  и  $k$ . Что это означает? Очевидно то, что ячейка становится псевдоцентрированной (пунктир на рис 4 23) из-за размещения атомов  $\text{Cu}$  в начале координат и в центре грани (001).



Затем было замечено, что среди четных  $h + k$  имелась тенденция к равенству  $F_{hk0}$ , у которых  $k$  одинаковые ( $k = 10$ , например, на рис 4 22). Почти все рефлекссы, у которых  $k = 2$ , малы, а у которых  $k = 3$  и  $4$  – велики. Это обстоятельство достаточно, чтобы заключить, что  $x$  у одного из тяжелых атомов  $= 0$  (т.е. величины структурных амплитуд  $F$  не зависят от  $hx$ ), а  $y = 0,29$  ( $0,29 = 1/3,5$ ). Величина  $3,5$ , указанная в знаменателе, – средний между  $3$  и  $4$  индекс этих ярких отражений. Вспомним, что индексы плоскостей обратно пропорциональны отрезкам, отсекаемым этими плоскостями на координатных осях. Значит атомы  $S$  в этой проекции могли бы вполне иметь координаты  $x = 0$  и  $y = 0,29$ . Это все, что К. А. Биверс и Г. Липсон смогли получить на первом этапе. Они знали, что  $\text{SO}_4$ -группы имеют форму тетраэдра, но они не знали, как расположить эти четыре атома  $\text{O}$  плюс 5 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , т.е. нечетное число легких атомов вокруг центра инверсии в середине проекции. Так возникла идея применения Фурье-метода. Было решено использовать позиции  $\text{Cu}$  и  $S$ -атомов для расчета  $F$ -синтезов (рис 4 24).

Рис 4 24 Синтез электронной плотности  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
в проекции на плоскость (001)

Цифрами помечены считанные с него позиции легких атомов O  
(по Липсону)



Предварительная оценка показала, что это должно было занять 9 месяцев. Однако исследователи нашли способ упростить расчет, применив штрипсы, и время вычислений сократилось в 10 раз. Результат оказался успешным и правильным, что подтвердило идею У Брэгга о расчете знаков  $F$  на основе координат “тяжелых” атомов.

Нахождение позиций “тяжелого” атома методом изоморфных замещений перекликается с поиском этих позиций на основе явления аномального рассеяния. Рассматривая это явление, уже отмечалось, что, используя два разных излучения, можно получить изменения в соотношениях интенсивностей одних и тех же рефлексов. Так, для Na,Rb-тартрата с использованием Zr  $K\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,788 \text{ \AA}$ ) отмечено

аномальное рассеяние на основе  $K$ -электронов Rb, длина волн Де Бройля которых  $0,815 \text{ \AA}$ . По сравнению с Cu  $K\alpha$ -излучением при этом проявилось относительное изменение интенсивностей на 10%. Этот эффект оказалось возможным использовать для выявления позиций отдельных атомов (в данном случае Rb), когда “тяжелый” атом вносит недостаточный вклад в необходимое число структурных амплитуд, а изоморфные соединения не могут быть получены.

#### 4.4.2. Современное состояние работ по нахождению позиций “тяжелого” атома

Итак, было показано, что через два десятилетия после открытия дифракции рентгеновских лучей процесс расшифровки структуры сводился к следующему на основании *предполагаемых* координат части атомов вычислялись значения структурных амплитуд  $F_h$  для некоторой части отражений. Затем найденным из дифракционного эксперимента экспериментальным величинам  $F_h$  придавались фазы (знаки)  $F_h$  и, используя их в качестве коэффициентов рядов Фурье, проводился расчет распределения электронной плотности  $\rho(r)$ , который занимал несколько месяцев. Этим и объясняется, почему в течение этих лет было расшифровано сравнительно малое число структур. Значительный вклад в извлечение структурной информации из измеренных интенсивностей внес в 1934 г. А. Л. Патерсон. Он предложил использовать в качестве коэффициентов рядов Фурье квадраты структурных амплитуд, величины которых непосредственно связаны с измеряемыми интенсивностями

$$P(r) = \sum_h |F_h|^2 \exp(-2\pi i H r)$$

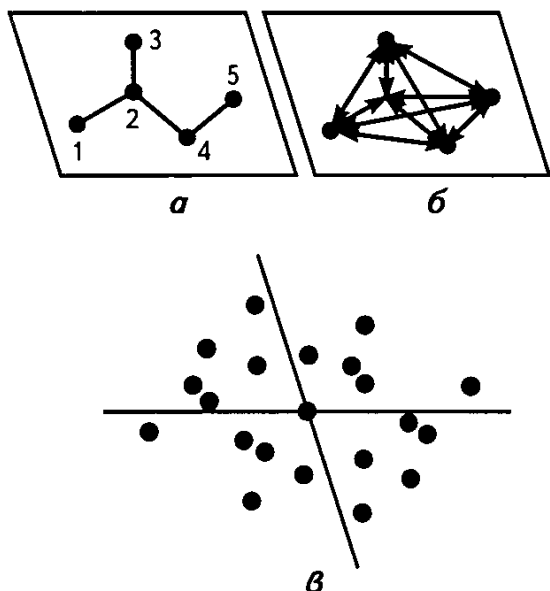
Разрабатывая этот метод расшифровки структур, А. Л. Патерсон использовал экспериментальные данные, относящиеся к кристаллам  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и полученные в 1930 г. Дж. Вестом, а также экспериментальный материал К. А. Биверса и Г. Липсона по структуре  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , о которой речь шла в предыдущем разделе.

#### 4.4.3. Функция Патерсона и ее свойства

Итак функция Патерсона  $P(r)$  имеет максимумы в точках, соответствующих концам векторов, соединяющих между собой атомы в структуре. Высота каждого максимума пропорциональна произведению порядковых номеров атомов, соединяемых соответствующим вектором. Распределение функции Патерсона оказалось очень эффективно для локализации относительно более тяжелых атомов в структуре, у которых порядковые номера  $Z_T$  превышают порядковые номера  $Z_L$  легких атомов. В этом случае на функции Патерсона проявятся три группы векторов, указанные в следующей таблице

Вектор	Высота
Тяжелый атом – тяжелый атом	$Z_T Z_T$ (высокий пик)
Тяжелый атом – легкий атом	$Z_T Z_L$
Легкий атом – легкий атом	$Z_L Z_L$

В основе метода “тяжелого атома” лежит анализ  $P(r)$  и идентификация всех типов указанных пиков. Найденные положения тяжелых атомов могут быть использованы для расчетов знаков теоретических значений структурных амплитуд  $F_H = \sum f_j \exp 2\pi i H r_j$ . В зависимости от рассеивающей способности тяжелых атомов подобный расчет может оказаться эффективным даже для структур, содержащих несколько сотен легких атомов. Этот метод остается одним из основных в расшифровке структур. При этом связь между обычным и векторным пространством аналогична связи между числом и его квадратом. Если имеется группа точек в обычном пространстве, то существует и связанная с ней система точек в векторном пространстве, которое является “квадратом” непрерывно изменяющейся функции электронной плотности в обычном пространстве, т.е.  $N$ -пикам распределения электронной плотности будут соответствовать  $N^2$  пиков в векторном пространстве (рис. 4.25).



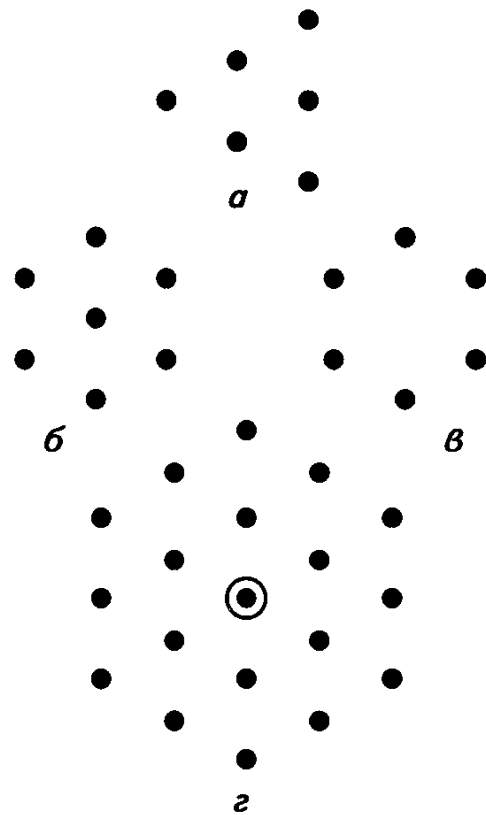
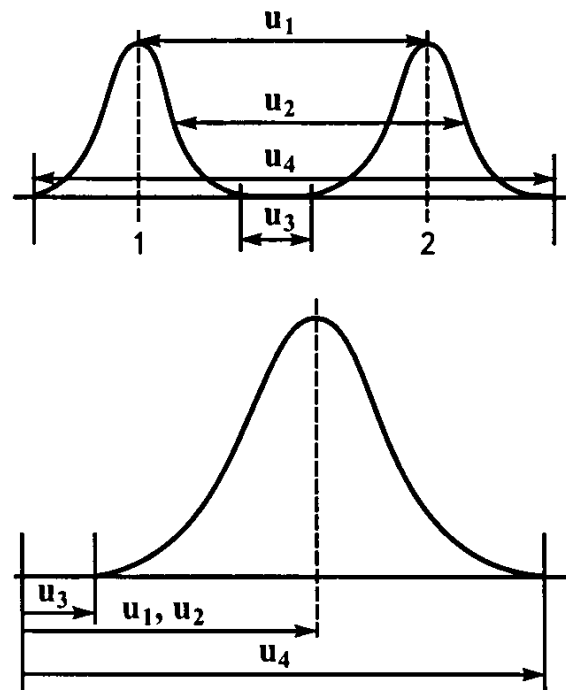
Функция Патерсона имеет ту же периодичность, что и сама структура, а также ту же элементарную ячейку. Трудности использования функции Патерсона определяются тем, что при  $N$ -атомах в независимой части элементарной ячейки число межатомных векторов равно  $N^2$ , из которых  $N$  перекрываются в едином пике в начале координат (эти пики создаются векторами, связывающими атомы с самими собой).

Рис. 4.25. Атомная группировка из 5 атомов (а); б – векторы, связывающие атомы в молекуле на (а), в – функция Патерсона, в которой все векторы отложены от единого начала координат (по Джаковаццо и др.)

**Рис 4 26 Расширение максимумов функции Патерсона по отношению к максимумам электронной плотности (по Джаковаццо и др )**

Таким образом, внутри ячейки распределяется  $N(N-1)$  максимумов. При  $N > 15$  это количество столь велико, что на проекции все максимумы оказываются на уровне общего фона. При использовании трехмерной функции Патерсона число определяемых атомов в независимой части ячейки может стать значительно большим, но также находится в пределах двухзначных чисел. Кроме того, максимумы функции Патерсона отличаются большей шириной по сравнению с максимумами электронной плотности, соответствующими атомным позициям в структуре. Рис 4 26 иллюстрирует, почему ширина максимумов функции Патерсона оказывается примерно вдвое больше, снижая ее разрешающую способность.

Указанному ограничению в использовании функции Патерсона может быть найдена следующая аналогия: чем ближе уровень фона к уровню звукового или светового сигнала, тем последний менее различим и соответственно его труднее усилить. Для решения этой проблемы обычно используется процедура так называемого *обострения* функции Патерсона.



**Рис 4 27 Три варианта расположения точек (а, б и в), которым соответствует одна и та же векторная система**

Другим ограничением, связанным с функцией Патерсона, является неоднозначность выявления на ее основе атомных фрагментов. Иными словами, нескольким вариантам расположения атомов в элементарной ячейке может соответствовать одно и то же расположение в пространстве связывающих их векторов (рис. 4.27)

#### 4.4.4. Обострение функции Патерсона

Этот прием, повышающий разрешающую способность синтезов Патерсона, был предложен самим Патерсоном. При этом экспериментальные значения  $F$  можно преобразовать в такие значения, какими они были бы, если бы кристалл состоял из точечных атомов. Такие значения  $F$  мы будем называть обостренными  $F^s$  (аббревиатура от английского слова sharp). Их использование при расчете  $P(uvw)$  уменьшает начальный пик и увеличивает высоту слабых пиков. Чтобы увидеть, каким образом  $F$  можно превратить в  $F^s$ , сравним  $f$ -кривую нормального и точечного атома.

Предположим, что кристалл состоит из одинаковых атомов, каждый из которых содержит  $Z$  электронов. Структурная амплитуда выразится уравнением

$$F_{hkl} = \sum_j f e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Так как все атомы идентичны, величину  $f$  можно вынести за знак суммы

$$F_{hkl} = f \sum_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Для волны рассеянной точечным атомом величины  $f$  при всех углах рассеяния будут равны  $Z$ . Соответственно

$$F_{hkl}^s = Z \sum_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Разделив правые и левые части обоих уравнений, получим

$$F_{hkl}^s / F_{hkl} = Z / f$$

или

$$F_{hkl}^s = (Z / f) F_{hkl}$$

при условии, что кристалл состоит из одинаковых атомов. Здесь необходимо напомнить, что величина атомного фактора рассеяния меняется в зависимости от  $\sin \theta / \lambda$ . Указывая индексы  $hkl$  данного рефлекса, мы тем самым задаем величину вектора обратной решетки, направленного из начала координат в этот узел. Величина этого векто-



ра равна  $1/d = 2 \sin \theta / \lambda$ . Таким образом, задав индексы  $hkl$ , мы тем самым указываем величину  $\sin \theta / \lambda$ , на основе которой получаем значение атомного фактора рассеяния  $f$ . Теперь посмотрим, что будет с обостренными величинами  $F^s$ , когда кристалл состоит из разных атомов. Д. Харкер и Дж. Каспер показали, что если атомные факторы рассеяния разделить на порядковые номера  $Z$ , то их зависимости от  $\sin \theta / \lambda$  окажутся в значительной степени подобны. Тогда для каждого кристалла можно найти усредненную величину кривых атомного рассеяния  $\hat{f}$ , на основе которой можно считать фактор рассеяния каждого конкретного атома  $f_j = Z_j \hat{f}$ . Подставляем такое приближенное значение в уравнение структурного фактора

$$F_{hkl} = \sum_j Z_j \hat{f} e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} = \hat{f} \sum_j Z_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

С другой стороны, если бы тот же кристалл состоял из точечных атомов, то рассеивающая способность каждого атома была бы равна  $Z$ , а структурная амплитуда была бы равна

$$F_{hkl}^s = \sum_j Z_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Теперь делим обе части обоих уравнений и получаем

$$F_{hkl}^s / F_{hkl} = 1 / \hat{f}_{hkl} \quad \text{или} \quad F_{hkl}^s = F_{hkl} / \hat{f}_{hkl},$$

где  $\hat{f}_{hkl}$  – усредненное значение атомного фактора рассеяния, соответствующее углу рассеяния  $\theta$  для системы плоскостей  $hkl$ .

Построение обостренных синтезов Патерсона особенно продуктивно, когда массив экспериментальных данных содержит много отражений с большими индексами. Дело в том, что обычно при суммировании рядов Фурье, когда делаем расчет функции Патерсона, их слагаемые мало меняются даже при относительно небольших значениях  $hkl$ , так как величины функции атомного фактора рассеяния  $f$  от  $\sin \theta / \lambda$  вначале уменьшаются резко, а затем оказываются более близкими (в математике говорят, что ряд сходится быстро). В итоге снижается разрешающая способность функции Патерсона  $P(uvw)$ . При использовании модели с точечными атомами этого не происходит, а величины усредненного атомного фактора рассеяния  $\hat{f}$  практически не зависят от  $\sin \theta / \lambda$ . Построение обостренных синтезов Патерсона является приближением к этой модели и позволяет повысить их информативность. Различия обычного и обостренного распределений Патерсона иллюстрирует рис. 4.28.

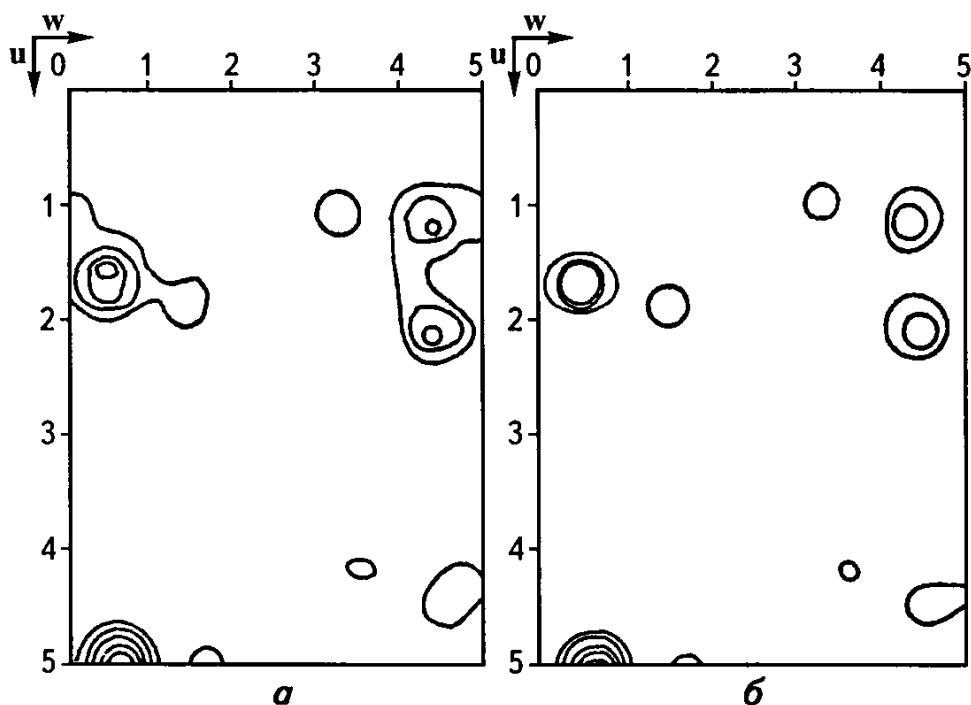


Рис 4 28 Обычный (а) и обостренный (б) синтезы Патерсона (по Джаковаццо и др )

#### 4.4.5. Симметрия функции Патерсона

Зададимся вопросом, как симметрия кристалла связана с симметрией векторной системы. Все межатомные векторы должны выйти из одного начала координат. Через это же начало координат должны пройти и все элементы симметрии, которые в векторной системе теряют трансляционные компоненты. В итоге в отличие от 230 пространственных групп, описывающих симметрию кристалла, симметрия функции Патерсона может быть охарактеризована в рамках одной из 24 centrosymmetric point groups, поскольку каждому вектору с координатами  $uvw$  будет найден сопряженный  $-u-v-w$ . Представление о соотношении между симметрией кристалла и функции Патерсона дает таблица

Пространственная группа кристалла	Симметрия функции Патерсона
Триклинная ячейка ( $P1, P1$ )	$P-1$
Примитивная моноклинная ячейка ( $P2, P2_1, P2_1/c$ )	$P2/m$
Базоцентрированная моноклинная ячейка ( $C2, Cc, C2/c$ )	$C2/m$
Примитивная ромбическая ячейка ( $P2_12_12_1, Pna2_1, Pbca$ )	$Pmmm$

Таким образом, симметрия функции Патерсона всегда содержит центр инверсии. Благодаря этому в выражении

$$P(r) = 1 / V \sum_{H} |F_H|^2 (\cos 2\pi Hr - i \sin 2\pi Hr),$$

где  $r$  – вектор, связывающий пару атомов и имеющий координаты  $uvw$ , а  $H$  – тройка индексов  $hkl$ , окажется, что для отражений от плоскостей  $hkl$  и  $-h-k-l$  будут выполняться равенства  $-|F_H|^2 i \sin 2\pi Hr = |F_H|^2 i \sin 2\pi(-Hr)$ , так как синусная функция нечетная. Таким образом, подобные пары слагаемых взаимно уничтожают друг друга и выражение для функции Патерсона примет вид

$$P(r) = 1 / V \sum_{H} |F_H|^2 \cos 2\pi Hr$$

В 1939 г. Ринч показала, что переход от векторной системы (функции межатомных векторов) к основной системе (структуре) возможен всегда, если в распоряжении имеется полный набор межатомных векторов, связывающих точечные максимумы. Большой вклад в развитие выделения основной системы из векторной внесены работами М. Бюргера. Однако в действительности функция Патерсона – непрерывная с “размазанными”, а подчас неразрешенными пиками, и работы по анализу патерсоновских функций развивались в двух направлениях: 1) выделение на основе локализованных максимумов векторной системы основного структурного мотива или его фрагмента. Эти методы объединяются под общим названием “систематический анализ функции Патерсона”, 2) использование всего рельефа функции межатомных векторов для выделения положений базисных атомов в структуре.

#### **4.4.6. Систематический анализ функции Патерсона, основанный на связи $P(uvw)$ с симметрией кристалла**

С. В. Борисов и Н. В. Белов предложили называть максимумы функции Патерсона, которые соответствуют векторам, связывающим атомы одной правильной системы точек, – пиками связки, а векторам, связывающим атомы разных правильных систем точек, – пиками взаимодействия. Анализ распределения пиков связки посвящен ряд работ Дж. Харкера, который ввел сам термин “пик связки” и установил особенности  $P(r)$  при наличии в кристалле различных элементов симметрии. Общие основы этого подхода рассмотрены ниже.

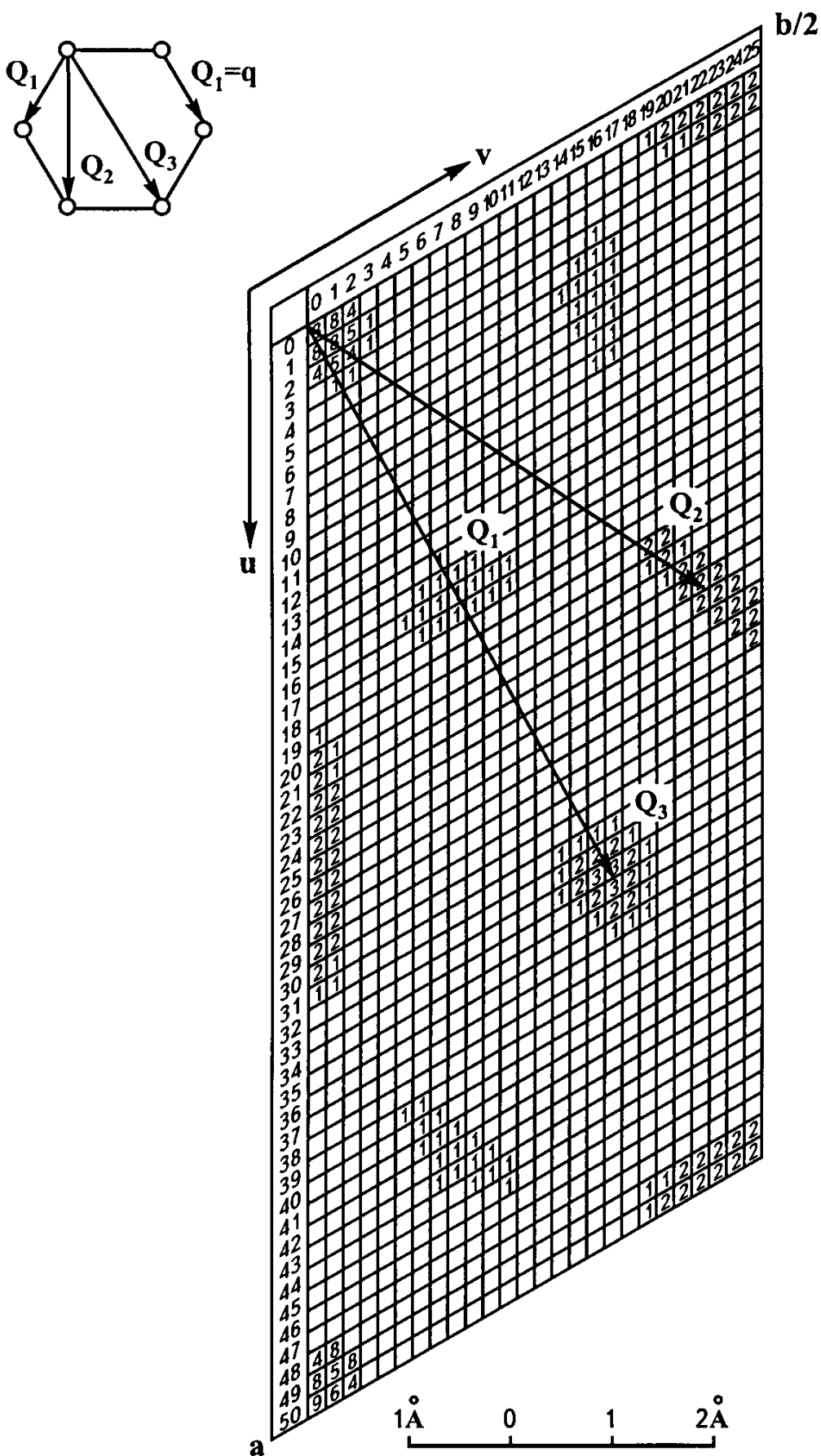


Рис 4 29 Проекция функции Патерсона  $P(uv0)$  Zn-милларита

Распределение пиков при наличии в кристалле шестерной поворотной или винтовой осей определяется теоремой Бутузова – Белова. При этом выявлено основное свойство правильного атомного шестиугольника, определяющее положение одного из шести атомов, – равенство его радиуса  $q$  по величине и направлению вектору  $Q$  из распределения функции Патерсона. Два других расстояния в шестиугольнике – хорда и диаметр – дают еще два вектора, из которых  $Q_2 = q\sqrt{3}$  составляет угол  $30^\circ$  с основным вектором  $q$  и вектор  $Q_3=2q$  продолжает основной вектор  $q$ . Распределение  $P(uvw)$  для гексагональных кристаллов Zn-миларита приведено на рис. 4.29.

В 1964 г. С. В. Борисов разработал метод анализа пиков взаимодействия и восстановления из них координат атомов. Следующим шагом в изучении  $P(r)$  было совместное рассмотрение пиков связи и взаимодействия (работа Мамедова – Белова о тройках пиков при наличии центра инверсии в структуре). Распространение этой теоремы на другие элементы симметрии позволило Э. А. Кузьмину, В. В. Илюхину и В. П. Головачеву выявить в качестве характерной особенности  $P(r)$  расположение пиков в вершинах ромбов. На рис. 4.30 показана основная и векторная системы двух симметрично связанных отрезков. Треугольником обозначен первый атом и его связь, квадратом – второй атом и его связь.

Векторная система (см. рис. 4.30, б) будет состоять из звезды, расположенной около начала координат, которая представляет собой изображение исходного и размноженного отрезков, и двух ромбов. В ромбах объединяются два пика взаимодействия и два пика связи. Однако в процессе исследования кристалла на полученных патерсоновских картах взаимное наложение пиков может привести к их плохому разрешению, что не всегда позволяет выделить ромбы.

Операции симметрии, присущие структуре конкретного кристалла, проявляются в том, что пики функции Патерсона локализуются на определенных плоскостях или осях, имея одну или две одинаковые компоненты.

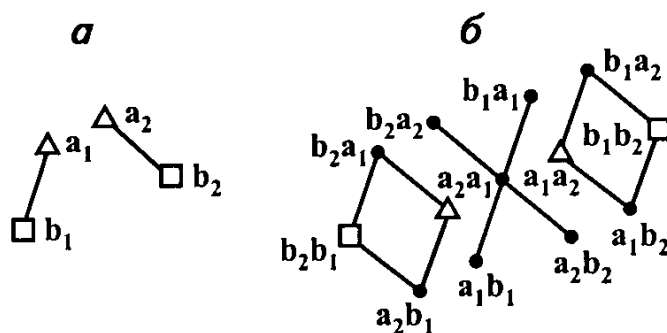


Рис. 4.30 Система из четырех атомов двух сортов ( $a$  и  $b$ ), связанных плоскостью симметрии ( $a$ ), межатомные векторы, связывающие атомы (на рис.  $a$ ) и отложенные от единого начала координат ( $б$ ). Пики связи обозначены треугольниками и квадратами, пики взаимодействия – залитыми кружками.

Поэтому при анализе Патерсоновских синтезов особенно информативными оказываются некоторые сечения или “протыкания”, получившие название Харкеровских

#### 4.4.7. Харкеровские сечения

В 1934 г., когда А. Л. Патерсон познакомил кристаллографов с функцией, носящей его имя, методы, основанные на применении рядов Фурье, были еще слабо распространены в кристаллоструктурном анализе. Одной из устрашающих и затормозивших их использование причин была крайняя утомительность и продолжительность соответствующих расчетов. Однако после того, как в том же году К. А. Биверс и Г. Липсон поместили заметку о штрипсовых расчетах, синтезы функции Патерсона оказались более доступны. Более того, новый метод сделал расчет двумерных рядов Фурье повседневной операцией в практике структурной лаборатории, хотя при суммировании трехмерных рядов объем работы был неизмеримо выше. Таким образом, долгое время в основе структурных расшифровок лежал анализ двумерных проекций функции Патерсона. Их недостаток заключался в перекрытии многих пиков, что приводило к появлению размытых областей и затрудняло интерпретацию распределения межатомных векторов.

На фоне этой обстановки в 1936 г. Д. Харкер показал большую эффективность некоторых двумерных и одномерных сечений через полный трехмерный Патерсоновский синтез. Такие сечения не “страдают” от взаимного наложения пиков, как это бывает на проекциях функции Патерсона. Кроме того, они могут быть выбраны так, чтобы именно внутри них сосредоточились концы векторов между атомами, связанными элементами симметрии.

В качестве иллюстрации рассмотрим два набора правильных систем из атомов 1 и 2, в каждой из которых атомы связаны осью 2, параллельной оси  $c$ .

$$\text{I набор} \quad x_1 y_1 z_1 \quad -x_1 - y_1 z_1$$

$$\text{II набор} \quad x_2 y_2 z_2 \quad -x_2 - y_2 z_2$$

Тогда межатомные векторы также распадутся на два набора

$$\text{I рода} \quad 2x_1 2y_1 0 \quad 2x_1 - 2y_1 0$$

$$2x_2 2y_2 0 \quad 2x_2 - 2y_2 0$$

$$\text{II рода} \quad x_2 - x_1 \quad y_2 - y_1 \quad z_2 - z_1$$

$$x_1 - x_2 \quad y_1 - y_2 \quad z_1 - z_2$$

$$x_2 + x_1 \quad y_2 + y_1 \quad z_2 + z_1$$

$-x_1 - x_2$	$y_1 - y_2$	$z_1 - z_2$
$-x_2 + x_1$	$-y_2 + y_1$	$z_2 - z_1$
$-x_1 + x_2$	$-y_1 + y_2$	$z_1 - z_2$
$-x_2 - x_1$	$-y_2 - y_1$	$z_2 - z_1$
$x_1 + x_2$	$y_1 + y_2$	$z_1 - z_2$

Как видно, все векторы I рода имеют координату  $w = 0$ . Если рассчитать разрез через трехмерный Патерсоновский синтез на уровне  $w = 0$ , то внутри него сосредоточатся концы векторов I рода. Такое сечение трехмерного синтеза Патерсона  $P(uv0)$  информативно при наличии простых поворотных осей. Подобным образом можно рассчитать уровень сечения функции Патерсона при наличии в кристалле винтовой оси. Если ее трансляция равна  $p$ , то целесообразно рассчитать сечение  $P(uvp)$ . Такие сечения, включающие концы векторов I рода, носят названия Харкеровских сечений. Они используются при изучении структур, в симметрию которых входят поворотные или винтовые оси. Ниже приведены рекомендации Д Харкера по выбору таких сечений.

Элемент симметрии кристалла	сечение $P(uvw)$
Оси 2, II осям $a, b, c$	$0vw, u0w, uv0$
Оси 2 <sub>1</sub> , II осям $a, b, c$	$1/2vw, u1/2w, uv1/2$
Оси 3 <sub>1</sub> , 6 <sub>2</sub> , 6 <sub>4</sub> , II оси $c$	$Puv1/3$

Плоскости симметрии, перпендикулярные оси $b$	'протыкание"
$m$	$P0v0$
$a$ скольжение на $a/2$	$P1/2v0$
$n$ скольжение на $(a/2 + c/2)$	$P1/2v1/2$
$d$ скольжение на $(a/4 + c/4)$	$P1/4v1/4$

**Расчеты Харкеровских синтезов** Как отмечено выше, общий вид функции Патерсона, благодаря ее центросимметричности, может быть представлен в следующей форме

$$P(x, y, z) = 1 / V \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

Плоское сечение через этот синтез, перпендикулярное оси  $c$ , мы получим, если в этом выражении  $z$  будет равно некоторой постоянной величине  $p$ , а косинусную часть разложим по формуле

$$\cos(\alpha + \beta) = \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta$$

За  $\alpha$  примем переменную часть аргумента  $2\pi(hx + ky)$ , а за  $\beta$  – постоянную часть  $2\pi lz = 2\pi lp$  Тогда формула для расчета сечения

$$P(xyp) = 1 / V \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \{ \cos 2\pi(hx + ky) \cos 2\pi lp - \sin 2\pi(hx + ky) \sin 2\pi lp \} =$$

$$= 1 / V \sum_h \sum_k \{ [ \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi lp ] \cos 2\pi(hx + ky) - [ \sum_l |F_{hkl}|^2 \sin 2\pi lp ] \sin 2\pi(hx + ky) \}$$

Введем обозначения

$$C_{hk} = \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi lp \text{ и } C'_{hk} = \sum_l |F_{hkl}|^2 \sin 2\pi lp$$

Тогда, если  $p = 0$ , то  $C_{hk} = \sum_l F_{hkl}^2$ , а  $C'_{hk} = 0$  Соответственно сечение Харкера  $P(xy0) = 1 / V \sum_h \sum_k \{ C_{hk} \cos 2\pi(hx + ky) \}$

В общем виде с учетом введенных обозначений сечение Харкера на уровне  $p$  по оси  $z$  будет представлено формулой

$$P(xyp) = 1 / V \sum_h \sum_k \{ C_{hk} \cos 2\pi(hx + ky) - C'_{hk} \sin 2\pi(hx + ky) \}$$

**Харкеровские “протыкания”** Предположим, что луч, проходящий сквозь трехмерную Патерсоновскую функцию, имеет постоянные компоненты  $x_1$  и  $y_1$ , т е он параллелен оси  $z$  Перегруппируем ранее приведенное выражение для Харкеровского сечения следующим образом

$$P(x_1 y_1 z) = 1 / V \sum_l \{ [ \sum_h \sum_k |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hx_1 + ky_1) ] \cos 2\pi lz -$$

$$- [ \sum_h \sum_k |F_{hkl}|^2 \sin 2\pi(hx_1 + ky_1) ] \sin 2\pi lz \}$$

Допустим, что мы хотим получить протыкание функции Патерсона вдоль оси  $00z$  Совершенно очевидно, что в этом случае выражение для  $P(00z)$  примет вид

$$P(00z) = 1 / V \sum_l \{ [ \sum_h \sum_k |F_{hkl}|^2 ] \cos 2\pi lz \}$$

В общем случае, введя обозначения

$$C_l = \sum_h \sum_k |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hx_1 + ky_1)$$

и

$$C'_l = \sum_h \sum_k |F_{hkl}|^2 \sin 2\pi(hx_1 + ky_1),$$



получаем выражение для протыкания функции Патерсона в любой точке осью, параллельной оси  $z$

$$P(x_1, y_1, z) = 1 / V \left\{ \sum_l C_l \cos 2\pi lz - C_l \sin 2\pi lz \right\}$$

#### 4.4.8. Основные понятия о суперпозиционных методах

Под суперпозиционными методами понимается совокупность приемов расшифровки функции  $P(r)$ , в которых она рассматривается как результат наложения векторных систем, соответствующих основным с последовательно помещаемыми в начало координат отдельными атомами. Упомянутая выше работа Д Ринч, в которой речь шла о полных наборах межатомных векторов и соответствующих им основных системах, не нашла применения в практике РСА. Лишь в 1950 г на основе этих идей М Бюргер предложил для выделения основной системы из векторной функции названные функциями суммы, произведения, минимализации и наложения. При этом показано, что наиболее полно выделяется изображение основной системы на распределении функции минимализации ( $M$ -функции). Она строится наложением распределений функции Патерсона, позволяющих выделить основной фрагмент. При этом если в данной точке  $M$ -функции хотя бы на одной из совмещаемых карт отсутствует максимум векторной системы, то считается, что в этой точке атома нет  $M(r)$ , таким образом, является подобием распределения электронной плотности и кристалла. Это обстоятельство позволило В И Симонову в 1961 г предложить метод автоматизированного вычисления фаз (знаков структурных амплитуд), исходя из  $M$ -функции, и построения на этой основе синтеза, представляющего собой первое приближение  $\rho(r)$  кристалла. Расчет, ставший возможным с использованием достаточно больших ЭВМ, разбивается на следующие стадии

1) построение  $P(r)$  и нахождение вектора сдвига  $r_0$ , т е вектора  $2x_2y_2z_2$ ,

2) построение  $M$ -функции  $M(r)$ ,

3) нахождение для каждого отражения теоретического значения структурной амплитуды  $F_{H} = 1 / V \sum M(r) \exp 2\pi i H r$ , это выражение представляет собой трансформанту Фурье, если вспомнить, что  $\rho(r) = 1 / V \sum F_{H} \exp(-2\pi i H r)$

4) найденные знаки структурных амплитуд  $S_H^M$  присваиваются экспериментальным величинам  $|F_{(H)}|$  и вычисляется суперпозиционный синтез  $\rho(r) = 1 / V \sum_H S_H^M |F_H^0| \exp(-2\pi i H r)$

Этим этапам вычисления функции минимализации может быть найдена аналогия на основе следующих графических приемов. Предположим, что на распределении  $P(r)$  найден пик, который можно рассматривать как пик связки, т.е. пик, связывающий атом с самим собой. Это дает право поместить начало координат второй копии  $P(r)$  в этот максимум (рис. 4.31, а)

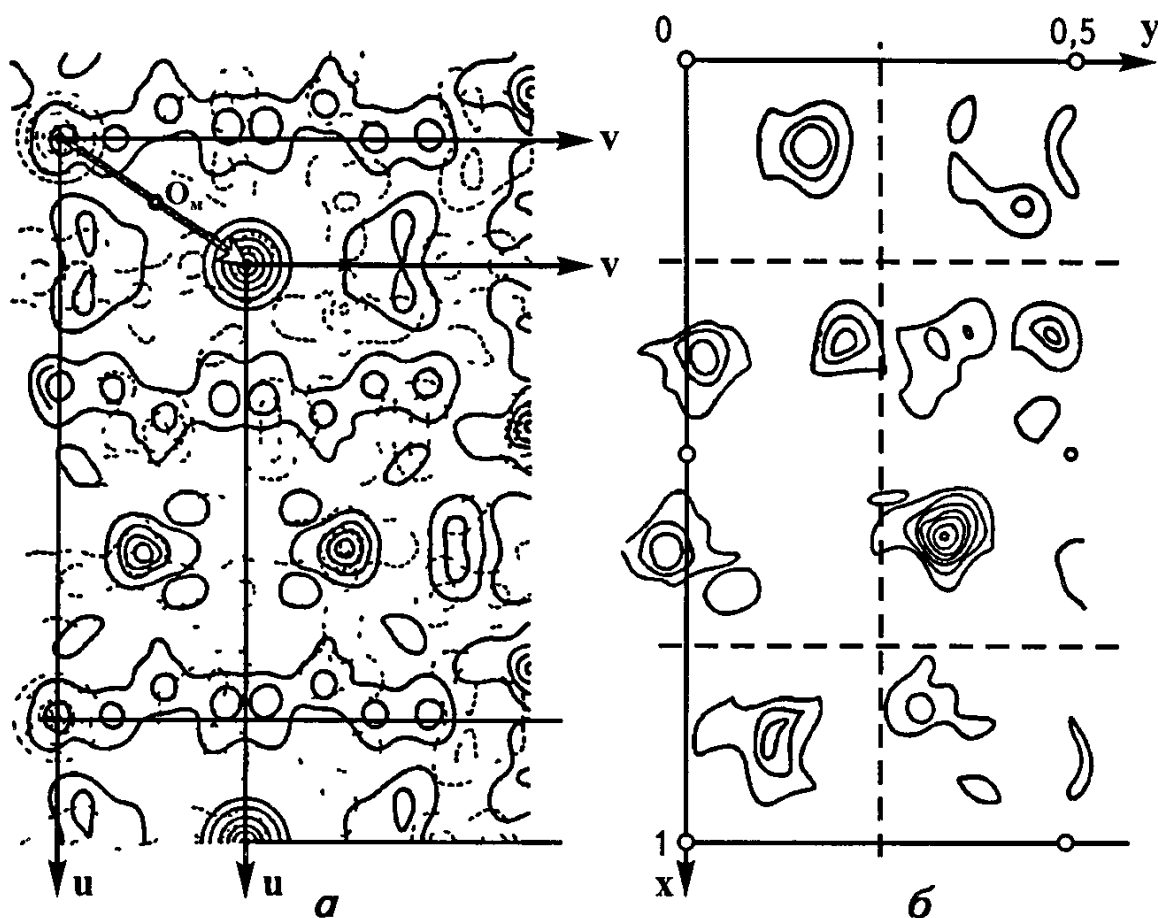


Рис 4.31 **Последовательные этапы выделения основного структурного фрагмента на основе графического метода построения функции минимализации (структура  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_2$ )**

а – наложение двух проекций функции Патерсона со сдвигом на величину вектора связки, обозначенного стрелкой. Сплошные и пунктирные контуры соответствуют областям максимумов функции Патерсона на двух совмещаемых синтезах;  $O_M$  – начало координат на распределении функции минимализации. б – распределение функции минимализации с началом координат в точке  $O_M$  (по Порай Кошицу)

Затем второе распределение достраивается до размеров первого и исключаются все неперекрывающиеся максимумы, а на перекрывающихся берется минимальная высота. Итоговое распределение будет представлять собой  $M$ -функцию, начало координат которой выбирается в  $1/2$  вектора сдвига  $r_0$ . Такой выбор начала координат  $M$  функции определяется тем, что если, например, вектор сдвига соответствует вектору, связывающему центром инверсии два атома, то его величина равна  $2x2y2z$ , или  $1/2$  вектора сдвига, составит  $xuz$ . Таким образом, поместив на половине вектора сдвига начало координат, мы получим выделенный структурный фрагмент (рис. 4.31, б).

#### 4.4.9. О целесообразности использования метода "тяжелого атома"

Итак, найденные по распределению  $P(r)$  координаты тяжелых атомов могут быть использованы для расчета  $F_a$ , знаки которых затем присваиваются  $F_s$ . Знание этих знаков позволяет обратиться к главному "инструменту" структурного анализа – представлению электронной плотности через структурные амплитуды. Выявляемые методом последовательных приближений позиции более легких атомов все более уточняют данные о знаках большего числа структурных факторов, поскольку тяжелые атомы могут давать вклад не во все из них.

Например, как мы видим в случае квасцов, тяжелые атомы определяют знаки рефлексов  $hk0$ ,  $0kl$  и  $h0l$ , у которых сумма индексов только четная. Достоверность каждого приближения проверяется фактором расходимости

$$R = \sum [k|F_s| - |F_a|] / \sum k|F_s|$$

Таким образом, заключительные стадии процесса последовательных приближений относятся, в сущности, не к задаче отыскания структурного мотива, а к задаче уточнения координат атомов.

О целесообразности применения метода тяжелого атома для определения конкретной кристаллической структуры можно судить по некоторым оценочным критериям. При этом следует иметь в виду, что если вклад со стороны тяжелого атома в структурные амплитуды окажется слишком большим, то это означает, что экспериментальные величины структурных амплитуд слишком малоинформативны по отношению к позициям легких атомов, что затруднит их локализацию. Эмпирически было установлено, что оптимальное со-

отношение между порядковыми номерами легких и тяжелых атомов соответствует формуле

$$\sum Z_T^2 / \sum Z_L^2 = 1.$$

При меньших величинах этих отношений интерпретация функции Патерсона становится затруднительной, но точность локализации легких атомов повышается. В качестве примера проанализируем серию соединений  $C_{30}H_{36}O_4X$ , где  $X$  – атомы галогена, рассматриваемые как "тяжелые" по отношению к остальным. При наличии двух молекул в элементарной ячейке

$$\sum Z_L^2 = 2708 \text{ и } \sum Z_T^2 = 578, 2450, 5618$$

для  $X = Cl, Br$  и  $I$  соответственно и величины

$$\sum Z_T^2 / \sum Z_L^2$$

для этих соединений составляют 0,21, 0,90, 2,07. Если допустить, что качество дифракционных данных для всех трех соединений одинаково, то окажется, что  $Cl$ -содержащая разновидность труднее поддастся структурной расшифровке. Вместе с тем точность локализации атомов в этом случае будет выше. Для  $Br$ -содержащего соединения определение структуры пройдет довольно легко, а положения атомов будут найдены с достаточной точностью. Наконец, в случае  $I$ -содержащих кристаллов определение структуры будет совсем легким при относительно невысокой точности локализации атомных позиций.

#### 4.4.10. Пример выявления атомных позиций на основе функции Патерсона

В качестве примера выявления позиций на основе функции Патерсона рассмотрим структуру органического соединения  $C_9H_8N_2O_4S$  (пространственная группа  $P2_1/c$ ). В данном случае роль тяжелого атома играет  $S$  и отношение  $\sum Z_T^2 / \sum Z_L^2 = 0,37$ . Общая правильная система точек включает следующие позиции

- 1)  $x y z$ ,
- 2)  $-x \ 1/2 + y \ 1/2 - z$ ,
- 3)  $-x -y -z$ ,
- 4)  $x \ 1/2 - y \ 1/2 + z$

Присутствие в символе пространственной группы оси  $2_1$  указывает на то, что векторы между связанными ею атомами должны сосредоточиться на Харкеровском сечении  $u \ 1/2 \ w$  и иметь координаты типа  $-2x \ 1/2 \ 1/2 - 2z$  (рис. 4.32,а). Векторы между атомами, связанными плоскостью  $c$ , будут иметь координаты  $0 \ 1/2 - 2y \ 1/2$  (рис. 4.32,б).

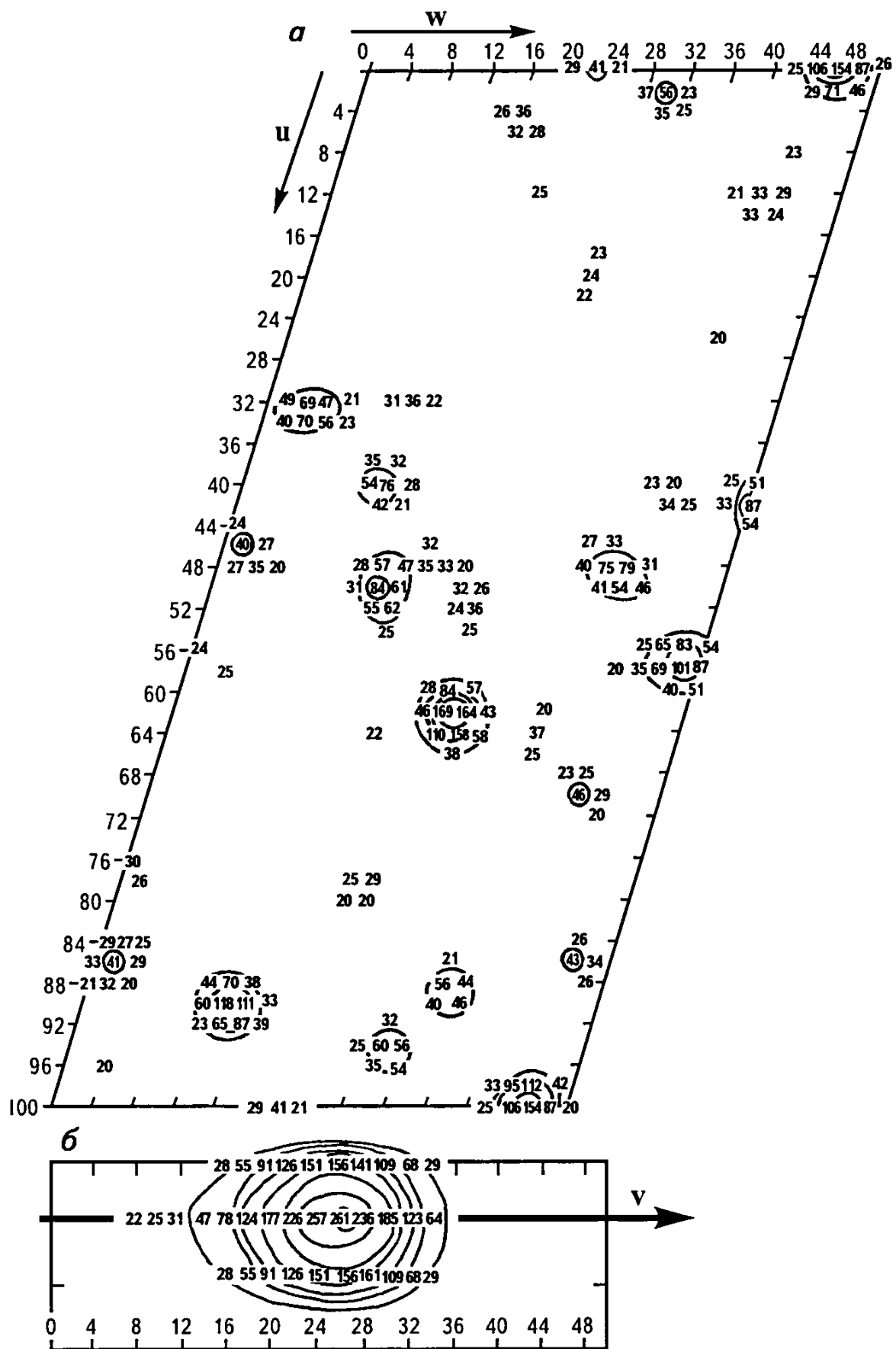


Рис 4.32 Сечение Харкера и  $1/2 w$  (а) и “протыкание” функции Патерсона вдоль  $0 v 1/2$  для кристаллов  $C_9H_8N_2O_4S$  (б)

На рис 4 31,а заметен самый высокий максимум с координатами  $u = 62,2/100$ ,  $v = 1/2$ ,  $w = 26,9/100$  Если допустить, что он соответствует вектору между атомами серы, связанными осью  $2_1$ , то можно рассчитать две координаты этих атомов  $-2x = 0,622 = -0,378$  Тогда  $x = 0,189$ , а  $1/2 - 2z = 0,269$  Отсюда  $2z = 0,231$  и  $z = 0,115$  Помимо этого, на “протыкании” Харкера (см рис 4 32,б) имеется высокий максимум с координатами  $0 v = 25,2/100 1/2$  Если принять, что он соответствует вектору между атомами  $S$ , связанными плоскостью  $s$ , то нетрудно рассчитать координату  $y$  этих атомов  $1/2 - 2y = 0,252$ , откуда  $y = 0,124$  Несмотря на относительно невысокое значение “критерия тяжести” = 0,37, далее оказалось возможно определение позиций всех остальных атомов в структуре Окончательные координаты атомов  $S$ , полученные после уточнения всей модели, составили  $x = 0,188$ ,  $y = 0,1249$  и  $z = 0,1143$ , т е сдвиг по отношению к начальной позиции равен  $0,097\text{Å}$

## 4.5. Электронная плотность

Предложенная У Л Брэггом формула для расчета распределения электронной плотности в элементарной ячейке  $\rho(r) = \frac{1}{V} \sum F_H \exp - 2\pi i H r$

служит основой для локализации атомов циклом последовательных приближений Однако при ее использовании возникает вопрос какая существует связь между комплексной формой этого математического выражения и сугубо реальной величиной электронной плотности в каждом элементарном объеме кристаллической структуры? Для ответа на поставленный вопрос вспомним, что структурная амплитуда может быть представлена в комплексной форме

$$F_H = A_H + iB_H$$

Таким образом, в правой части содержится произведение двух комплексных величин Произведя их умножение, получим

$$\begin{aligned} & A_H \cos 2\pi H r - A_H i \sin 2\pi H r + iB_H \cos 2\pi H r + B_H \sin 2\pi H r + \\ & + A_{\bar{H}} \cos 2\pi \bar{H} r - A_{\bar{H}} i \sin 2\pi \bar{H} r + iB_{\bar{H}} \cos 2\pi \bar{H} r + B_{\bar{H}} \sin 2\pi \bar{H} r = \\ & = A_H \cos 2\pi H r - A_H i \sin 2\pi H r + iB_H \cos 2\pi H r + B_H \sin 2\pi H r + \\ & + A_H \cos 2\pi H r + A_H i \sin 2\pi H r - iB_H \cos 2\pi H r + B_H \sin 2\pi H r = \\ & = 2A_H \cos 2\pi H r + 2B_H \sin 2\pi H r \end{aligned}$$

Иными словами, мы приходим к выражению электронной плотности на основе действительных чисел

#### 4.5.1. Ошибки, связанные с обрывом ряда, при расчете функции электронной плотности

Ошибки при расчете распределения электронной плотности внутри элементарной ячейки связаны с тем, что вместо расчета истинной плотности

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

суммирование рядов Фурье проводится в интервале конечных значений дифракционных индексов. Это ограничение, называемое обрывом ряда, приводит к искажению распределения  $\rho(xyz)$ , к появлению дополнительных максимумов между пиками, соответствующими атомным позициям, которые при этом несколько смещаются. Практически получаемое распределение можно представить следующим образом

$$\rho_{\circ}(xyz) = \rho(xyz) - \Delta\rho_{hkl}(xyz),$$

где  $\rho(xyz)$  – истинное распределение, а  $\Delta\rho_{hkl}(xyz)$  – неучтенная, вносящая некоторое искажение в истинное распределение величина, которая передается следующей формулой

$$\Delta\rho_{hkl}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{\pm H}^{\pm\infty} \sum_{\pm K}^{\pm\infty} \sum_{\pm L}^{\pm\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

Обрыв ряда затрудняет локализацию легких атомов в присутствии тяжелых. Для облегчения этой процедуры можно использовать следующие приемы

- 1) перейти на коротковолновое излучение. При этом возрастает число рефлексов и возрастут величины дифракционных индексов,
- 2) использовать низкотемпературную съемку, при которой атомы испытывают меньшие тепловые колебания и тем самым несколько повышается их рассеивающая способность, что также способствует увеличению числа рефлексов с большими дифракционными индексами,

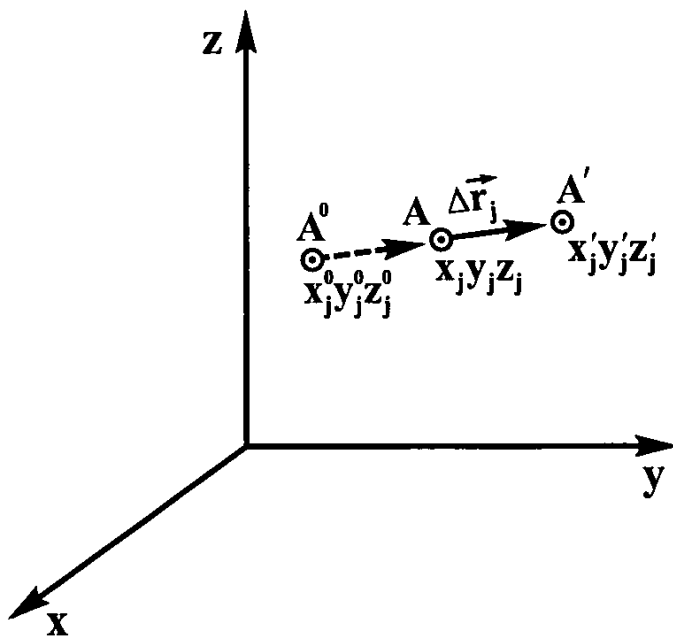
Метод введения поправки на обрыв ряда был предложен А. Д. Бусом. Предположим, что для базисных атомов в некоторой

структуре получена совокупность координат  $x_i y_i z_i$ . Составим новый ряд Фурье, в котором в качестве коэффициентов вместо  $F_s$  будут величины  $F_a$ , вычисленные с использованием координат  $x_i y_i z_i$

$$\rho_a(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-H}^{+H} \sum_{k=-K}^{+K} \sum_{l=-L}^{+L} F_a(hkl) e^{-i2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1)}$$

В итоге получим распределение, максимумы которого будут отличаться от распределения, рассчитанного на основе экспериментальных величин структурных амплитуд. Соответственно и появится новая совокупность координат  $x'_j y'_j z'_j$

Суммирование обоих рядов проведено в одинаковых интервалах  $hkl$ . Если бы суммирование рядов на основе коэффициентов  $F_b$  проводилось в интервалах  $hkl$ , меняющихся от  $\infty$  до  $-\infty$ , то мы получили бы полное совпадение двух рассмотренных распределений  $\rho_s$  и  $\rho_a$ . Очевидно, что разница  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  и  $\Delta z$ , характеризующая искажение теоретически рассчитанного распределения электронной плотности за счет обрыва



ряда, будет равна той же поправке, на которую надо скорректировать координаты базисных атомов, полученные из синтеза  $\rho_s(xyz)$  на основе экспериментальных величин  $F_s$ . В итоге открывается возможность расчета координат  $x_i^0 y_i^0 z_i^0$  (рис 4.33) с поправкой на обрыв ряда

**Рис 4.33 Графическая интерпретация метода Бусса для поправки в расчете электронной плотности, связанной с обрывом ряда**

$A$  – позиция максимума на синтезе электронной плотности  $\rho_s(xyz)$ , построенного на основе  $F_s$ ;  $A$  – позиция максимума на синтезе электронной плотности, построенного на основе  $F_b$  (суммирование в тех же интервалах  $hkl$ , что и при расчете  $\rho_s(xyz)$ ),  $A^0$  – позиция максимума на синтезе электронной плотности с поправкой на обрыв ряда (по Порай Кошицу)



### 4.5.2. Разностные синтезы Патерсона и электронной плотности

Разностные синтезы Патерсона используются при исследовании изоморфных кристаллов. Совместное рассмотрение их патерсоновских синтезов позволяет получить гораздо больше сведений по сравнению с анализом индивидуальных распределений  $P(uvw)$  для каждого кристалла.

Предположим, что химические формулы наших кристаллов со сходными структурами будут  $MABCD$  и  $NABCD$  ( $z = 1$ ). На идеальной Патерсоновской карте должны проявиться следующие пики

В случае  $MABCD$

векторы I рода  $MM$   $AA$   $BB$   $CC$   $DD$ ,

векторы II рода  $MA$   $MB$   $MC$   $MD$ ,  $AB$ ,  $AC$   $AD$   $BC$   $BD$   $CD$  + центросимметричные аналоги

В случае  $NABCD$  функция Патерсона будет содержать следующие векторы

I рода  $NN$   $AA$   $BB$   $CC$   $DD$ ,

II рода  $NA$   $NB$   $NC$   $ND$ ,  $AB$ ,  $AC$   $AD$   $BC$   $BD$   $CD$  + центросимметричные аналоги

Разностный синтез Патерсона, построенный на основе рядов Фурье с коэффициентами  $(F^2 MABCD - F^2 NABCD)$ , эквивалентный вычитанию второго Патерсоновского синтеза из первого, будет содержать значительно меньшее число следующих пиков

$MM$ - $NN$ , позволяющий выделить вектор I рода,

$MA$ - $NA$   $MB$ - $NB$   $MC$ - $NC$   $MD$ - $ND$ , выявляющие положения легких атомов  $ABCD$  по отношению к тяжелым  $M(N)$ , + центросимметричные аналоги. В целом, в случае, структуры, содержащей  $n$  атомов, разностный патерсоновский синтез содержит  $n$  пиков плюс их центросимметричные аналоги, то есть всего  $2n$  типов

Практический расчет осуществляется следующим образом

$$\begin{aligned} \Delta P(uvw) &= P^M(uvw) - P^N(uvw) = \\ &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}^M|^2 e^{-i2\pi(hu+kv+lw)} - \\ &- \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}^N|^2 e^{-i2\pi(hu+kv+lw)} = \\ &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{ |F_{hkl}^M|^2 - |F_{hkl}^N|^2 \} e^{-i2\pi(hu+kv+lw)} \end{aligned}$$

Особенно продуктивно данный прием был использован при определении структуры турмалина  $\text{NaM}_3\text{B}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{31}\text{H}_4$ . В распоряжении авторов было два образца  $M = \text{Mg}$ ,  $M = \text{Fe}$ , и построение разностного синтеза Патерсона способствовало решению этой сложной структуры.

Построение разностных синтезов используется и при расчете распределений электронной плотности, что повышает разрешающую способность этих синтезов и позволяет в ряде случаев определить позиции легких атомов. Обычно вслед за локализацией тяжелых атомов рассчитывается синтез, в котором в качестве коэффициентов рядов Фурье используются величины  $(F_{\Delta} - F_{\text{Тяж}})$ , где  $F_{\text{Тяж}}$  – структурные амплитуды, рассчитанные на основе найденных позиций тяжелых атомов. На завершающих стадиях уточнения в вычитаемые рассчитанные величины структурных амплитуд добавляется и вклад со стороны легких атомов. При этом рассчитываются так называемые нулевые синтезы  $\Delta\rho$ , отсутствие значимых пиков на которых является подтверждением правильности структурной модели.

#### **4.6. Статистика интенсивностей и определение пространственной группы**

Развитие теоретических основ, способствовавших интерпретации функции Патерсона, привело к разработке новых подходов для уточнения представлений о пространственной группе исследуемых кристаллов. Достаточно очевидно, что симметрия синтезов Патерсона должна соответствовать симметрии расположения атомов. При этом выявляются различия в синтезах Патерсона, относящихся к структурам с центром инверсии и к ацентричным, но характеризующимся достаточно близким расположением атомов (рис. 4.34).

В центросимметричном варианте векторы, связывающие атомы из разных правильных систем, будут иметь одинаковые координаты и двойной вес по сравнению с векторами, связывающими атомы одной системы.

В нецентросимметричной системе все векторы имеют одинаковый одинарный вес. Выявленные различия векторных систем, соответствующих достаточно близким основным фрагментам, подводят к идее о том, что коэффициенты рядов Фурье  $|F_H|^2 \sim I_H$ , на основе которых строится функция межатомных векторов, также должны отличаться у этих в целом сходных структур. Те значения  $|F_H|^2$  и  $I_H$  для центросимметричного варианта структуры отличаются от соответствующих величин в ацентричной структуре.

**Рис 4 34 Распределение межатомных векторов  
для centrosимметричного и ацентричного расположения точек**

Черные кружки – ‘нулевые’ векторы; двойные и одинарные кружки – перекрывающиеся и неперекрывающиеся векторы соответственно (по Липсону и Кокрену)

Это позволило Вильсону установить, что доля суммарной интенсивности, рассеиваемой кристаллом и заключенной в интервале от  $I$  до  $dI$  (в долях единицы), для ацентричного и для centrosимметричного кристалла различны. Таким образом, было показано, что для кристалла без центра инверсии отношение среднего значения структурного фактора к средней интенсивности отражения больше, чем для кристалла с центром инверсии

$$|\overline{F}|^2 / I_{cp} = \pi/4 = 0,785 - \text{для ацентричного кристалла,}$$

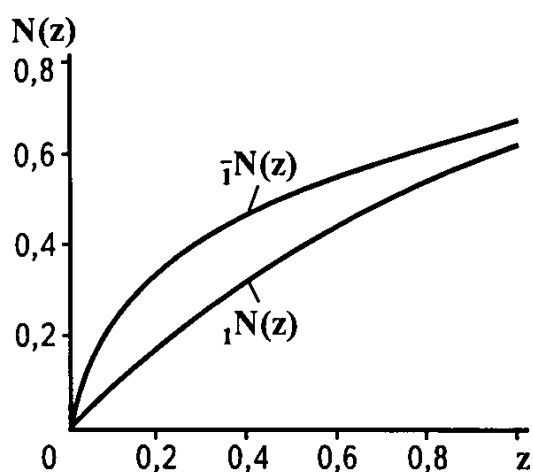
$$|\overline{F}|^2 / I_{cp} = 2/\pi = 0,637 - \text{для centrosимметричного кристалла}$$

Хотя это заметные различия, тем не менее основывать выбор пространственной группы на таком единственном критерии весьма проблематично

Э Хоуэлс, Д Филипс и Д Роджерс разработали способ проверки полного распределения интенсивностей отражений и тем самым определения пространственной группы, используя так называемый  $N(z)$ -тест. В этом методе все рефлексы разбиваются на интервалы по величинам  $\sin \theta$  0,2-0,4, 0,4-0,6 и т.д. При этом предполагается, что при близком расположении (т.е. когда стоит вопрос о centrosимметричности или ацентричности структуры) атомы дают примерно одинаковый вклад в амплитуды рентгеновских лучей, с которыми связаны отражения, принадлежащие одному такому интервалу. Таким образом, вероятность того, что интенсивность конкретного отражения принадлежит интервалу от  $I$  до  $I + dI$ , должна определяться лишь симметрией структуры.



Рис 4 35 Графики зависимости  $N(z)$  от  $z$ , позволяющие обосновать выбор centrosимметричной или ацентричной пространственной группы (по Липсону и Кокрену)



Отмеченная в названии теста величина  $N(z)$  соответствует проценту отражений внутри конкретного интервала  $\sin \theta$  с интенсивностью меньшей или равной  $zI_{cp}$ , где  $z$  — коэффициент, измеряемый в долях единицы, а  $I_{cp}$  — средняя интенсивность отражений данного интервала. Функции  $N(z)$  от  $z$  были просчитаны для серии centrosимметричных и ацентричных структур. При этом было выявлено, что для кристалла без центра инверсии  $N(z) = 1 - \exp(-z)$ , а для centrosимметричного кристалла  $N(z) = \operatorname{erf} \sqrt{1/2z}$ , где  $\operatorname{erf}$  — функция ошибок (рис 4 35)

В табл 4 1 приведены значения интенсивностей дифракционных отражений, полученные при съемке кристаллов дигидрохлорида метатолидина, для которого можно предположить три пространственные группы  $Im$ ,  $I2$  и  $I2/m$ . Зафиксированные рефлексы можно разбить на 5 интервалов по значениям  $\sin \theta / \lambda$ , каждый шириной 0,2. Однако такое подразделение оказалось бы неудовлетворительным, так как интервалы с малыми  $\theta$  содержали бы слишком малое для статистики число значений  $I$ . Поэтому ширина интервалов несколько изменена, и сплошные линии табл 4 1 разделяют рефлексы на 4 группы по значениям  $\sin \theta / \lambda$ : 0-0,2, 0,2-0,6, 0,6-0,8, 0,8-1,0. Первая группа невелика и ее не включаем в расчет, три другие содержат соответственно 35, 30 и 31 рефлекс.

На самом деле эти числа не в полной мере соответствуют количеству рефлексов в данном интервале. В табл 4 1 приведен только один квадрант, тогда как при усреднении надо принимать во внимание все сечения обратной решетки. Этого можно достичь, если приписать вес  $1/2$  каждому пограничному рефлексу типа  $0k0$  или  $00l$ . Среднее значение интенсивности для группы рефлексов с  $\sin \theta / \lambda$  0,2-0,6 будет равно  $22383 / (27 + 8/2) = 722$ . Примем первое значение  $z$  равным 0,1. Тогда значение  $N(0,1)$  получаем, подсчитав число отражений с величиной  $I < 72,2$ . Таких рефлексов 2, однако с учетом высказанных выше соображений их число = 1,5. Таким образом, величина  $N(0,1) = 1,5 / 31 = 0,048 = 4,8\%$

На самом деле эти числа не в полной мере соответствуют количеству рефлексов в данном интервале. В табл 4 1 приведен только один квадрант, тогда как при усреднении надо принимать во внимание все сечения обратной решетки. Этого можно достичь, если приписать вес  $1/2$  каждому пограничному рефлексу типа  $0k0$  или  $00l$ . Среднее значение интенсивности для группы рефлексов с  $\sin \theta / \lambda$  0,2-0,6 будет равно  $22383 / (27 + 8/2) = 722$ . Примем первое значение  $z$  равным 0,1. Тогда значение  $N(0,1)$  получаем, подсчитав число отражений с величиной  $I < 72,2$ . Таких рефлексов 2, однако с учетом высказанных выше соображений их число = 1,5. Таким образом, величина  $N(0,1) = 1,5 / 31 = 0,048 = 4,8\%$

Значения  $I_{okl} \sim |F_{okl}^s|^2$  (дихлорид метатолидина)

$l$	$k$							
	0	1	2	3	4	5	6	7
0			2500		841		1521	
1		1296		144		100		144
2	49		2209		1369		400	
3		64		256		16		0
4	169		1444		529		25	
5		784		144		361		169
6	729		400		144		49	
7		1521		1225		441		256
8	625		324		0		25	
9		841		1024		324		64
10	169		484		361		100	
11		256		225		144		64
12	2809		1444		400		484	
13		841		121		81		64
14	1024		784		841		324	
15		441		16		256		
16	256		841		576		49	
17		100		16		121		
18	36		225		16		16	
19		676		324		400		
20	0		324		169			
21		784		484		100		
22	4		49		25			
23		361		529		121		
24	16		196		36			
25		256		49				
26	169		100		25			
27		9		36				
28	121		121					
29		49						

Величина  $N(0,2)$  рассчитывается на основе количества отражений с величиной  $I \leq 144$ , их 6,5, откуда  $N(0,2)$  для  $I$  интервала  $(0,2-0,6) = 6,5/31 = 0,21 = 21\%$ . Так делается для всех интервалов и далее подсчитывается среднее для всех областей  $\sin \theta / \lambda$  распределение  $N(z)$  от  $z$ , позволяющее построить график и соотнести его со стандартными кривыми, показанными на рис 4 35

Установленные Дж Вилсоном отношения средних значений структурного фактора к средней интенсивности отражений у ацентричных и centrosимметричных кристаллов были дополнены расчетом вероятности присутствия в массиве экспериментальных данных определенных величин структурных амплитуд. Принимая во внимание, что во всех точках элементарной ячейки с равной вероятностью могут располагаться атомы, эти распределения для centrosимметричного и ацентричного кристаллов описываются следующими формулами

$$P(|F|) = (\sqrt{2} / \sqrt{\pi \Sigma}) \times \exp(-|F|^2 / 2\Sigma)$$

(centrosимметричный кристалл),

$$P(|F|) = (2|F| / \Sigma) \times \exp(-|F|^2 / \Sigma)$$

(ацентричный кристалл),

где  $\Sigma = \Sigma f_j^2$

Проблема практического использования этих соотношений связана с тем, что  $\Sigma = \Sigma f_j^2$  не имеет постоянного значения и уменьшается с возрастанием  $\sin \theta / \lambda$ . Эту трудность можно обойти, если вместо структурных амплитуд ввести величины единичных структурных амплитуд  $|U_{||}| = |F_{||}| / \Sigma f_j$  и нормированных структурных амплитуд  $|E_{||}| = |F_{||}| / \sqrt{\langle |F_{||}|^2 \rangle}$ , откуда следует, что  $\langle |E_{||}|^2 \rangle = 1$ . Обе введенные таким образом величины не зависят от угла рассеяния и соответствуют идеализированной структуре с точечными атомами. Распределение нормированных структурных амплитуд для centrosимметричной и ацентричной структур описывается следующими формулами

$$P(|E|) = \sqrt{(2 / \pi)} \exp(-|E|^2 / 2) \text{ и } P(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2) \text{ (рис 4 36)}$$

**Рис 4 36 Зависимость вероятности присутствия в массиве экспериментальных данных определенных величин нормирования структурных амплитуд  $P(|E|)$  от  $|E|$  для centrosymmetric и ацентричных кристаллов (по Джаковаццо и др )**

Изображенные на рисунке кривые сильно различаются у кристаллов с центром инверсии растет число слабых и сильных рефлексов по сравнению с centrosymmetric кристаллами, у которых отчетливо заметен максимум вероятности присутствия отражений с промежуточной интенсивностью

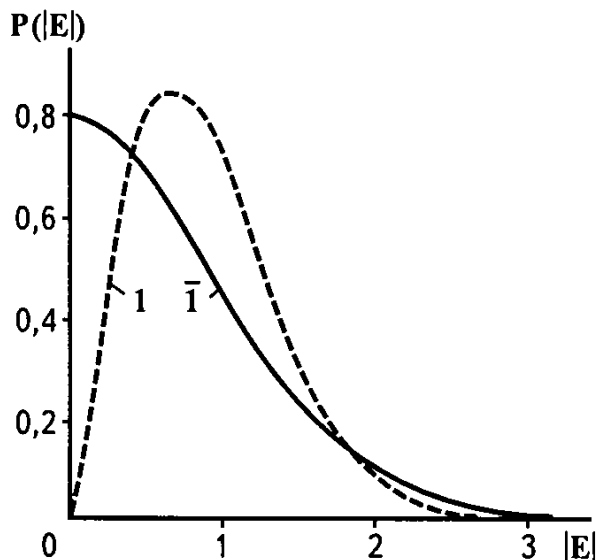


Таблица 4 2

**Статистические критерии для centrosymmetric и ацентричных структур**

	<b>Centrosymmetric</b>	<b>Acentric</b>
$\langle  E ^2 \rangle$	1,000	1,000
$\langle  E ^2 - 1 \rangle$	0,968	0,736
$\langle  E  \rangle$	0,798	0,886
% $ E  > 1,0$	31,7	36,8
% $ E  > 2,0$	4,6	1,8
% $ E  > 1,0$	0,3	0,01

Приведенные формулы позволяют ввести оценочные статистические критерии, опираясь на которые можно более уверенно различить ацентричные и centrosymmetric пространственные группы (табл 4 2)

## 4.7. Прямые методы структурной расшифровки

Как отмечено выше, использование метода “тяжелого атома” вызывает значительные трудности по мере увеличения числа кристаллографически независимых атомов с большими порядковыми номерами. В этом случае более эффективны так называемые “прямые методы” структурной расшифровки. Под названием “прямые методы” объединяется совокупность приемов, позволяющих определять начальные фазы структурных амплитуд, а следовательно, и координаты базисных атомов на основе экспериментально измеренных интенсивностей дифракционных отражений.

В основе этих методов лежат два допущения:

а) значение электронной плотности всегда положительно (на самом деле этими величинами оценивается отрицательный электрический заряд в единице объема),

б) вокруг атомных позиций распределение электронной плотности имеет сферическую форму, т.е. структура состоит из дискретных атомов.

Разработка этих подходов началась с публикации статьи Д Харкера и Дж Каспера, появившейся в 1948 г. в журнале “Acta Crystallographica” № 2. В этой работе было показано, что между начальными фазами и интенсивностями определенных отражений существуют зависимости, обусловленные симметрией кристалла, которые могут быть представлены в форме неравенств. В то время Д Харкер и Дж Каспер, работая в Скенектеди (США), определяли структуру декаборана  $B_{10}H_{14}$ . Как следует из химической формулы, это соединение не содержит тяжелых атомов. Поэтому, как впоследствии шутили эти кристаллографы, “структура не получалась обычными методами, и нам ничего не оставалось сделать, как найти новый подход”.

Вслед за этой публикацией в начале 50-х годов Дж Карле и Г Хауптман на основе принципиально иного и более общего подхода значительно расширили возможности применения прямых методов для определения фаз (знаков) структурных амплитуд. Эти работы были высоко оценены научной общественностью, и в 1985 г. Дж Карле и Г Хауптману была присуждена Нобелевская премия по химии. Третий подход к решению этой проблемы, опубликованный в 1953 г. и связанный с именами Д Сейра, В Захариасена и В Кокрена, предполагает использование вероятностных оценок при выводе соотношений, также позволяющих определять начальные фазы структурных амплитуд.



### 4.7.1. Предварительная иллюстрация прямых методов

Главная задача первого этапа при использовании прямых методов структурной расшифровки – выявление атомных позиций хотя бы части кристаллографически независимых атомов. Поскольку сорта атомов в этом приближении не имеют первостепенного значения, во все расчеты включаются величины единичных структурных амплитуд либо нормированных структурных амплитуд

Единичная структурная амплитуда  $U_{hkl} = F_{hkl} / \sum f_j$ . При максимальном значении  $F_{hkl} = \sum f_j$  получаем максимальное значение  $U_{hkl} = 1$ . Два основных неравенства, полученные Д Харкером и Дж Каспером в 1948 г., позволяют для centrosymmetric структуры связать величины единичных структурных амплитуд с определенными сочетаниями индексов

$$а) 2U_{hkl}^2 \leq 1 + U_{2h2k2l},$$

$$б) U_{hkl}^2 + U_{hkl}^2 + U_{h-h k-k l-l}^2 \leq 1 + 2U_{hkl} U_{hkl} U_{h-h k-k l-l}$$

Рассмотрим, какую информацию, способствующую структурной расшифровке, можно получить на основе лишь этих двух неравенств в случае centrosymmetric структуры алмаза (пространственная группа  $Fd3m$ ). В этом случае  $U_{hkl} = F_{hkl} / N \sum f_c$  и поскольку  $N$  – число атомов  $C$  в элементарной ячейке алмаза равно 8,  $U_{hkl} = F_{hkl} / 8f_c$ . Далее отметим, что есть два способа описания структуры алмаза, которые иллюстрирует рис 4.37. Если поместить атом  $C$  в вершину элементарной ячейки, то координаты одного центра инверсии будут  $1/8, 1/8, 1/8$ , а второго  $5/8, 5/8, 5/8$ . Первый способ описания структуры алмаза предполагает, что начало координат выбирается в первом центре инверсии и координаты всех атомов можно в кратком виде представить как  $\pm (1/8, 1/8, 1/8) + F$

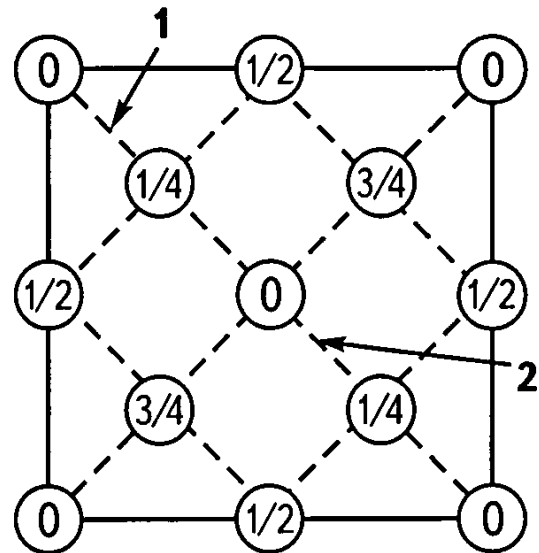


Рис 4.37 Проекция структуры алмаза вдоль а-оси

1 – положение центра инверсии с координатами  $1/8, 1/8, 1/8$  2 – положение центра инверсии с координатами  $5/8, 5/8, 5/8$

Во втором способе начало координат выбирается во втором центре инверсии и атомы характеризуются следующими координатами  $\pm(5/8 \ 5/8 \ 5/8) + F$

Рассчитаем величину структурной амплитуды при первом способе выбора начала координат

$$\begin{aligned} F_{hkl} = f_C \{ & [\cos \pi(h+k+l)/4 + i \sin \pi(h+k+l)/4] + [\cos -\pi(h+k+l)/4 + \\ & + i \sin -\pi(h+k+l)/4] + [\cos \pi(5h+5k+l)/4 + i \sin \pi(5h+5k+l)/4] + \\ & + [\cos \pi(5h+k+5l)/4 + i \sin \pi(5h+k+5l)/4] + [\cos \pi(h+5k+5l)/4 + \\ & + i \sin \pi(h+5k+5l)/4] + [\cos -\pi(5h+5k+l)/4 + i \sin -\pi(5h+5k+l)/4] + \\ & + [\cos -\pi(5h+k+5l)/4 + i \sin -\pi(5h+k+5l)/4] + [\cos -\pi(h+5k+5l)/4 + \\ & + i \sin -\pi(h+5k+5l)/4] \} = 2f_C [\cos \pi(h+k+l)/4 + \cos \pi(5h+5k+l)/4 + \\ & + \cos \pi(5h+k+5l)/4 + \cos \pi(h+5k+5l)/4] \end{aligned}$$

Полученное выражение в общей форме можно представить в следующем виде

$$F_{hkl} = 8f_C \cos 2\pi(h+k+l)/8$$

Обратим внимание, что в соответствии с  $F$ -ячейкой это выражение не равно 0, когда индексы отражений только четные либо только нечетные. Более того, в случае четных индексов их сумма должна быть кратна  $4n$  (этим, в частности, объясняется отсутствие рефлексов 222, 622 и др.) в дифракционной картине алмаза. У отражений с четными индексами величины структурных амплитуд  $F_{hkl} = 8f_C$ , а при нечетных индексах эти величины  $F_{hkl} = 8f_C / \sqrt{2}$ . Соответственно величины единичных структурных амплитуд в обоих случаях будут равны  $U_{hkl} = 1$  (при четных индексах) и  $U_{hkl} = 1/\sqrt{2}$  (при нечетных индексах).

Совершенно аналогично при выборе начала координат в центре инверсии с координатами  $5/8 \ 5/8 \ 5/8$  можно получить в общем виде следующее выражение для структурной амплитуды  $F_{hkl} = 8f_C \cos 2\pi(5h+5k+5l)/8$ . Теперь обратим внимание на то, что у рефлексов с нечетными индексами знак структурной амплитуды будет зависеть от выбора начала координат в первом или во втором центрах инверсии. Например, у рефлекса 111 в первом случае знак структурной амплитуды будет отрицательный, а во втором положительный. Соответственно, если на первом этапе структурного исследования произвольно приписать знак  $F_{hkl}$  с нечетными индексами  $h$ ,  $k$  и  $l$ , то тем самым будет зафиксировано начало координат.

Теперь проанализируем, какую информацию на основе этих теоретических представлений можно получить применительно к задаче структурного исследования

Таблица 4 3

**Определение знаков структурных амплитуд для наиболее ярких отражений алмаза на основе неравенств Харкера – Каспера**

$hkl$	$F_{hkl}$	$U_{hkl}$	Фиксация $i$	Знак из неравенства а)	Знак из неравенства б)
111	$8f/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$			
220	$8f$	1			3) $551 - 331 \rightarrow 220 -$
400	$8f$	1			
331	$8f/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$			2) $440 - (11\bar{1}) \rightarrow 331 +$
422	$8f$	1			
440	$8f$	1		+ (при сравнении с 220)	
533	$8f/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$			
551	$8f/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$			1) $440 - (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \rightarrow 551 -$
642	$8f$	1			
800	$8f$	1		+ (при сравнении с 400)	

В табл. 4 3 приведены данные о некоторых наиболее ярких дифракционных рефлексах алмаза. Применим по отношению к ним два приведенных выше неравенства. Прежде всего отметим, что на основе первого неравенства с учетом величин  $U_{220}$  и  $U_{400}$  получаем, что знаки  $F_{440}$  и  $F_{800}$  должны быть положительны. Теперь применим второе неравенство

1  $U_{440}^2 + U_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}^2 + U_{551}^2 \leq 1 + 2U_{440}U_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}U_{551}$  По закону Фриделя знаки рефлексов 111 и  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  должны совпадать. Сумма квадратов единичных структурных амплитуд в левой части равна 2. Следовательно, в любом случае произведение  $U_{440}U_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}U_{551}$  должно быть положительным, а это возможно, если знак  $U_{551}$  будет отрицательным.

2  $U_{440}^2 + U_{11\bar{1}}^2 + U_{331}^2 \leq 1 + 2U_{440}U_{11\bar{1}}U_{331}$  Знак рефлекса  $11\bar{1}$  должен быть противоположен по отношению к 111 (см. соотношение между структурными амплитудами в Интернациональных таблицах, т. 1, с. 519f). Как и в предыдущем случае, сумма квадратов единичных структурных амплитуд в левой части равна 2.

Следовательно, в любом случае произведение  $U_{440}U_{11\bar{1}}U_{331}$  должно быть положительным, а это возможно, если знак  $U_{331}$  будет положительным.

3  $U_{551}^2 + U_{331}^2 + U_{220}^2 \leq 1 + 2U_{551}U_{331}U_{220}$  Сумма квадратов единичных структурных амплитуд в левой части равна 2. Следовательно, в любом случае произведение  $U_{551}U_{331}U_{220}$  должно быть положительным, а это возможно, если знак  $U_{220}$  будет отрицательным.

Приведенные примеры характеризуют логику, на основе которой можно выявлять соотношения между знаками структурных амплитуд различных отражений, что дает возможность на следующем этапе переходить к расчету синтеза электронной плотности и выявлению атомных позиций.

#### 4.7.2. Неравенства Харкера – Каспера

Как отмечено выше, впервые эти соотношения между величинами единичных структурных амплитуд рефлексов с определенными сочетаниями индексов были опубликованы в журнале *Acta Crystallographica*, выпуск которого начался в 1948 г (*Acta Cryst*, 1, № 2, 70-75). К идее вывода этих соотношений Д Харкера и Дж Каспера подвели следующие соображения:

1 Единичная структурная амплитуда  $U_{H}$  ( $H = hkl$ ) по определению равна

$$U_{H} = F_{H} / \sum_j f_j = \sum_j n_j \exp i 2\pi H r_j,$$

где  $n_j = f_j / \sum_j f_j$  – единичный фактор рассеяния  $j$ -го атома, а  $r_j$  – координаты  $j$ -го атома  $x, y, z$ .

2 Для структуры, которая содержит в элементарной ячейке два одинаковых атома, связанных между собой центром инверсии, выражение для единичной структурной амплитуды примет вид

$$U_{H} = \sum_j n_j \cos \theta_j = \frac{1}{2} \cos \theta_j + \frac{1}{2} \cos \theta_j = \cos \theta_j,$$

где  $\theta_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ . Аналогично получим, что  $U_{2H} = \cos 2\theta_j$ , и на основе известного тригонометрического соотношения запишем

$$U_{H}^2 = \cos^2 \theta_j = (1 + \cos 2\theta_j) / 2$$

Преобразуя далее это выражение, получим

$$2 \cos^2 \theta_j = 1 + \cos 2\theta_j$$

или

$$2U_{H}^2 = 1 + U_{2H}$$

Однако для структур с разнотипными атомами вывод подобных соотношений между величинами единичных структурных амплитуд усложняется. Широкий набор такого рода связей для различных пространственных групп Д Харкер и Дж Каспер вывели на основе хорошо известного в математике неравенства Коши – Шварца

$$[\sum a_j b_j]^2 \leq \sum a_j^2 \sum b_j^2$$

Это неравенство выводится через представления о квадратном трехчлене  $ax^2 + bx + c$ . Для доказательства неравенства рассмотрим выражение  $\sum (a_j t + b_j)^2 = t^2 \sum a_j^2 + 2t \sum a_j b_j + \sum b_j^2$ . Очевидно, что обе части этого равенства положительны. Кроме того, правая часть равенства представляет собой трехчлен, в котором роль  $x$  играет  $t$ . Вспомним, что квадратный трехчлен  $ax^2 + bx + c$  положителен, если его дискриминант отрицателен или равен 0, т.е.  $b^2 - 4ac \leq 0$ . В нашем случае  $b = 2 \sum a_j b_j$ ,  $a = \sum a_j^2$  и  $c = \sum b_j^2$ . Теперь, подставив эти величины в выражение для дискриминанта, получаем неравенство Коши – Шварца

$$[\sum a_j b_j]^2 \leq \sum a_j^2 \sum b_j^2$$

Покажем, как на этой основе можно получить соотношения между величинами единичных структурных амплитуд в случае структур, обладающих центром инверсии и осью 2

1. При наличии в структуре центра инверсии выражение единичной структурной амплитуды примет вид

$$U_{11} = F_{11} / \sum f_j = \sum_j^N n_j \exp i2\pi H r_j = 2 \sum_j^{N/2} n_j \exp i2\pi H r_j = 2 \sum_j^{N/2} n_j \cos \theta_j$$

Примем за  $a_j = 2n_j^{1/2}$ , а за  $b_j = n_j^{1/2} \cos \theta_j$ . Тогда в левой части неравенства Коши – Шварца получим

$$[\sum a_j b_j]^2 = \left[ 2 \sum_j^{N/2} n_j \cos \theta_j \right]^2 = U_{11}^2$$

Правая часть неравенства окажется равной

$$\begin{aligned} \sum a_j^2 \sum b_j^2 &= 4 \sum_j^{N/2} n_j \sum_j^{N/2} n_j \cos^2 \theta_j = \\ &= 4 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \sum_j^{N/2} n_j (1 + \cos 2\theta_j) = \frac{1}{2} + \sum_j^{N/2} n_j \cos 2\theta_j = \frac{1}{2} + \frac{U_{211}}{2} \end{aligned}$$

(обратим внимание, что  $\sum n_j = 1/2$ , поскольку суммирование ведется только по кристаллографически независимым атомам элементарной ячейки) Следовательно,  $2U_{hk}^2 \leq 1 + U_{2hk}$  Это одно из простейших неравенств Харкера – Каспера, справедливое для любой centrosymmetric структуры

2 Теперь рассмотрим вывод неравенств при наличии в кристалле оси 2, параллельной [010] Проведя суммирование лишь по половине атомов в элементарной ячейке с учетом идентичности атомов с координатами  $x, y, z$  и  $-x, y, -z$ , нетрудно получить выражение для единичной структурной амплитуды

$$U_{hkl} = 2 \sum_j^{N/2} n_j (\exp 2\pi i k y_j) \cos 2\pi(hx_j + lz_j)$$

Сразу отметим, что это выражение значительно упрощается для отражений типа  $h0l$   $U_{h0l} = 2 \sum_j^{N/2} n_j \cos 2\pi(hx_j + lz_j)$  Теперь вер-

немся к выражению  $U_{hkl}$  В этом случае в качестве компонент неравенства Коши – Шварца следует принять  $a_j = 2n_j^{1/2} \exp 2\pi i k y_j$ , а за  $b_j = n_j^{1/2} \cos 2\pi(hx_j + lz_j)$  Тогда в левой части неравенства Коши – Шварца получим

$$[\sum a_j b_j]^2 = [\sum 2n_j (\exp 2\pi i k y_j) \cos 2\pi(hx_j + lz_j)]^2 = U_{hkl}^2$$

Теперь рассчитаем правую часть неравенства

$$\sum a_j^2 \sum b_j^2 = 4 \sum n_j [(\cos 2\pi k y_j + i \sin 2\pi k y_j) (\cos 2\pi k y_j - i \sin 2\pi k y_j)]$$

$$\sum n_j \cos^2 2\pi(hx_j + lz_j) = 4 \sum_j^{N/2} n_j [(\cos^2 2\pi k y_j + \sin^2 2\pi k y_j)]$$

$$\sum n_j \cos^2 2\pi(hx_j + lz_j) = 4 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \sum_j^{N/2} n_j [1 + \cos 2\pi(2hx_j + 2lz_j)] =$$

$$= \frac{1}{2} + \sum_j^{N/2} n_j \cos 2\pi(2hx_j + 2lz_j) = \frac{1}{2} [1 + U(2h02l)]$$

Следовательно, в данном случае  $2U_{hkl}^2 \leq 1 + U_{2h02l}$

3 Сходным образом можно получить соотношение между единичными структурными амплитудами при наличии в кристалле зеркальной плоскости  $m$ , перпендикулярной оси  $y$   $2U_{hkl}^2 \leq 1 + U_{02k0}$

В этом случае связанные этой плоскостью атомы имеют координаты  $x, y, z$  и  $x, y, z$  Выражение структурной амплитуды равно

$$\begin{aligned}
F_{hkl} &= \sum_j^{N/2} f_j [\exp i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + \exp i2\pi(hx_j - ky_j + lz_j)] = \\
&= \sum_j^{N/2} f_j \exp i2\pi(hx_j + lz_j) [(\cos 2\pi ky + i \sin 2\pi ky) + \\
&+ (\cos 2\pi ky - i \sin 2\pi ky)] = 2 \sum_j^{N/2} f_j \exp i2\pi(hx_j + lz_j) \cos 2\pi ky
\end{aligned}$$

Соответственно при суммировании по кристаллографически независимым атомам в элементарной ячейке

$$U_{hkl} = 2 \sum_j^{N/2} n_j \exp i2\pi(hx_j + lz_j) \cos 2\pi ky$$

Примем за  $a_j = 2n_j^{1/2} \exp 2\pi i(hx_j + lz_j)$ , а за  $b_j = n_j^{1/2} \cos 2\pi ky$ . Тогда на основании неравенства Коши – Шварца получаем

$$[\sum a_j b_j]^2 = \left[ 2 \sum_j^{N/2} n_j \exp i2\pi(hx_j + lz_j) \cos 2\pi ky \right]^2 = U_{hkl}^2$$

Теперь рассчитаем правую часть неравенства

$$\begin{aligned}
\sum_j a_j^2 \sum_j b_j^2 &= 4 \sum_j^{N/2} n_j [\exp i2\pi(hx_j + lz_j)]^2 \sum_j^{N/2} n_j \cos^2 2\pi ky = \\
&= 4 \frac{1}{2} \sum_j^{N/2} [\cos 2\pi(hx_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + lz_j)] \\
&\quad [\cos 2\pi(hx_j + lz_j) - i \sin 2\pi(hx_j + lz_j)] \\
\sum_j^{N/2} n_j \cos^2 2\pi ky &= \sum_j^{N/2} [\cos^2 2\pi(hx_j + lz_j) + \sin^2 2\pi(hx_j + lz_j)] \\
&= \sum_j^{N/2} n_j [1 + \cos 2\pi 2ky] = \frac{1}{2} [1 + U(02k0)]
\end{aligned}$$

Объединив правую и левые части, выводим приведенное выше неравенство  $2U_{hkl}^2 \leq 1 + U_{02k0}$

Как отмечено выше, возможности выявления соотношений между величинами единичных структурных амплитуд оказались существенно расширены на основе использования детерминанта, справедливость которого была доказана нобелевскими лауреатами Дж Карле и Г Хауптманом

$$\begin{vmatrix} 1 & U(-H_1) & U(-H_2) & U(-H_n) \\ U(H_1) & 1 & U(H_1 - H_2) & U(H_1 - H_n) \\ U(H_n) & U(H_1 - H_n) & & 1 \end{vmatrix} \geq 0$$

Покажем, как на основе этого детерминанта можно получить некоторые новые соотношения между единичными структурными амплитудами. Для этого воспользуемся детерминантом третьего ранга

$$\begin{vmatrix} 1 & U(-H_1) & U(-H_2) \\ U(H_1) & 1 & U(H_1 - H_2) \\ U(H_2) & U(H_1 - H_2) & 1 \end{vmatrix} \geq 0,$$

$$1[1 - U^2(H_1 - H_2)] - U(H_1)[U(H_1) - U(-H_2)U(H_2 - H_1)] + U(H_2)[U(H_1)U(H_1 - H_2) - U(H_2)] = 1 - U^2(H_1 - H_2) - U^2(H_1) + 2U(H_1)U(H_2)U(H_2 - H_1) - U^2(H_2) \geq 0$$

Отсюда следует

$$1 + 2U(H_1)U(H_2)U(H_2 - H_1) \geq U^2(H_1) + U^2(H_2) + U^2(H_1 - H_2)$$

### 4.7.3. Структурный инвариант

Как отмечено выше, задача прямых методов – расчет фаз отдельных отражений на основе величин их структурных амплитуд. В отличие от фаз, модули структурных амплитуд не зависят от выбора начала координат. Поэтому на основе анализа соотношений между величинами модулей структурных амплитуд можно получить информацию о независимых от выбора начала координат фазах лишь некоторых отражений или их сочетаниях. Такие отражения, величины структурных амплитуд которых зависят только от расположения атомов, но не от выбора начала координат, называются *структурным инвариантом*. Именно они служат основой для выявления атомных позиций на начальной стадии прямых методов. Рассмотрим, каким условиям должны соответствовать эти отражения.

Структурная амплитуда отражения с индексами  $hkl = H$  рассчитывается по формуле

$$F(H) = |F(H)|e^{i\alpha_H} = \sum_j f_j e^{2\pi i H r_j}$$



Предположим, что, сдвинув начало координат на  $\Delta r = \Delta x \Delta y \Delta z$ , мы хотим рассчитать значение структурной амплитуды того же рефлекса  $F(H)$ . Новое выражение для структурной амплитуды будет выглядеть следующим образом

$$F'(H) = \sum_j f_j e^{2\pi i H(r_j - \Delta r)} = F(H) e^{-2\pi i \Delta r H} = |F(H)| e^{i(\alpha_H + \Delta \alpha_H)},$$

где  $\Delta \alpha_H = -2\pi \Delta r H = 2\pi(h\Delta x + k\Delta y + l\Delta z)$ , а  $|F(H)|$  – амплитудное значение структурной амплитуды данного рефлекса

Теперь рассмотрим тройное произведение

$$F(H_1) F(H_2) F(H_3) = |F(H_1)| |F(H_2)| |F(H_3)| e^{i(\alpha_{H_1} + \alpha_{H_2} + \alpha_{H_3})}$$

Изменив начало координат на  $\Delta r$ , получаем

$$F'(H_1) F'(H_2) F'(H_3) = F(H_1) F(H_2) F(H_3) e^{-2\pi i (H_1 + H_2 + H_3) \Delta r}$$

Обдумаем, при каком условии может соблюдаться равенство обоих тройных произведений  $F'(H_1) F'(H_2) F'(H_3)$  и  $F(H_1) F(H_2) F(H_3)$ . Очевидно, что это условие будет выполняться, если сумма индексов  $H_1 + H_2 + H_3$  окажется равной 0

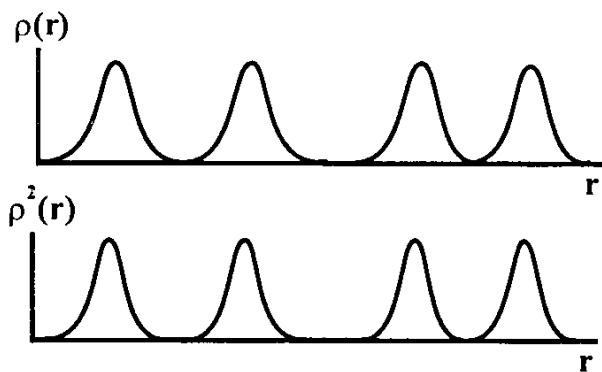
В этом случае показатель степени  $-2\pi i [(H_1 + H_2 + H_3) \Delta r] = 0$  и  $e^0 = 1$ , т.е.  $F'(H_1) F'(H_2) F'(H_3) = F(H_1) F(H_2) F(H_3)$ . Следовательно, произведение структурных амплитуд рефлексов с индексами  $H_1$ ,  $H_2$  и  $(H_1 + H_2)$  – структурный инвариант

#### 4.7.4. Равенство Сейра

В основе подхода Д Сейра к определению знаков структурных амплитуд прямыми методами лежит идея о том, что, если структура образована изолированными атомами с примерно одинаковыми порядковыми номерами, то функция электронной плотности  $\rho(r)$  и ее квадрат  $\rho^2(r)$  должны быть достаточно близки и иметь максимумы в одинаковых позициях (рис. 4.38). При этом максимумы  $\rho^2(r)$  будут более узкие и высокие. Коэффициентами рядов Фурье при расчете функции электронной плотности  $\rho(r)$  являются величины  $(1/V)F_H$ . Если структура содержит лишь одинаковые атомы, то структурные амплитуды могут быть представлены в виде

$$F_H = f_j \sum_j \exp 2\pi i H r_j$$

Рис 4 38 Сопоставление одномерных распределений функций электронной плотности  $\rho(r)$  и ее квадрата  $\rho^2(r)$  для структуры, содержащей атомы одного сорта



Гипотетическая структурная амплитуда при расчете функции  $\rho^2(r)$  для структуры с одним типом атомов выражается следующей формулой

$$G_H = g_j \sum \exp 2\pi i H r_j,$$

где  $g_j$  – фактор рассеяния “квадратичного” атома. Отметим, что коэффициенты рядов Фурье функции  $\rho^2(r)$  равны

$$(1/V)G_H \text{ и } \rho^2(r) = \frac{1}{V} \sum_H G_H \exp - 2\pi i H r$$

Помимо этого,

$$\rho^2(r) = \rho(r) \rho(r) = \frac{1}{V^2} \sum_H \sum_{H'} F_H F_{H'} \exp - 2\pi i (H' + H'') r$$

Введем обозначение  $H = H' + H''$ . Тогда

$$H = H' + H'' \text{ и } \rho^2(r) = \frac{1}{V^2} \sum_H \sum_{H'} F_H F_{H-H'} \exp - 2\pi i H r$$

Теперь, если в выражениях  $G_H$  и  $F_H$  выразить  $\exp 2\pi i H r_j$  через другие компоненты уравнений, то окажется, что  $G_H = g_j F_H / f_j$ , а  $\rho^2(r) = \frac{1}{V} \sum_H (g_j / f_j) F_H \exp - 2\pi i H r$ . Сопоставив оба выражения для  $\rho^2(r)$ , получим

$$g_j F_H / f_j = \frac{1}{V} \sum_H F_H F_{H-H},$$

или окончательно

$$F_H = \text{const} \sum_H F_H F_{H-H}$$

На первый взгляд возможность использования этого равенства представляется весьма проблематичной. Вместе с тем для ярких рефлексов  $H$ ,  $H'$  и  $H - H'$  произведение  $F_H F_{H-H'}$  – наиболее значимая часть суммы структурных амплитуд, которая должна определить величину  $F_H$ , а следовательно, и ее фазу. Иными словами,

$$F_H \sim F_H F_{H-H},$$

что предполагает равенство вещественных и мнимых компонент в обеих частях равенства равенство вещественных компонент означает, что  $|F_{II}| \sim |F_{II}| |F_{II-II}|$ , равенство мнимых компонент означает, что

$$e^{i\alpha_{II}} \sim e^{i\alpha_{II}} e^{i\alpha_{II-II}} = e^{i(\alpha_{II} + \alpha_{II-II})},$$

откуда

$$\alpha_{II} \sim \alpha_{II} + \alpha_{II-II}$$

Приняв во внимание, что  $\alpha_{II} = -\alpha_{-II}$ , так как  $2\pi Hr = -2\pi(-H)r$ , получаем соотношение, связывающее фазы отражений, которые ранее входили в выражение для структурного инварианта

$$\alpha_{-II} + \alpha_{II} + \alpha_{II-II} \sim 0$$

При этом по отношению к centrosymmetric структуре справедливо равенство  $S_{II} \sim S_{II} S_{II-II}$ , где  $S$  соответствует знаку структурной амплитуды. Учитывая, что  $S_{II} = S_{-II}$ , получим соотношение между знаками рефлексов, входящих в выражение для структурного инварианта  $S_{II} S_{II} S_{II-II} \sim 1$ , которое справедливо для ярких рефлексов с относительно большими величинами модулей структурных амплитуд  $|F_{II}|$  или модулей нормированных структурных амплитуд  $|E_{II}|$

#### 4.7.5. Зависимость знаков структурных амплитуд от выбора начала координат в элементарной ячейке

Как уже отмечалось, при наличии в структуре центра инверсии все структурные амплитуды вещественные. Прimitives триклинная ячейка содержит 8 центров инверсии (рис 4.39). Зададимся вопросом, зависят ли знаки структурных амплитуд от того, в каком из них находится начало координат? При этом предполагается, что координаты атомов уже известны.

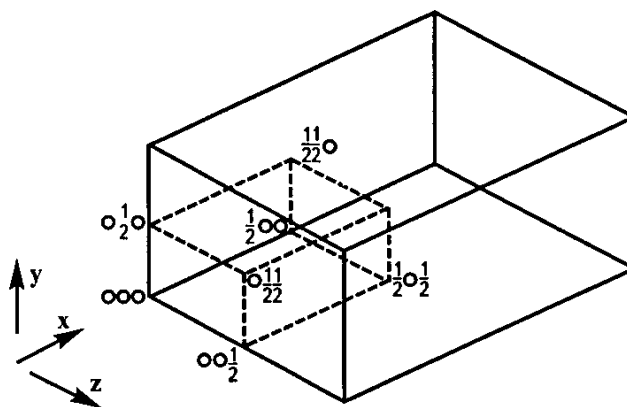


Рис 4.39 Восемь возможных способов выбора начала координат в одном из восьми центров инверсии в триклинной ячейке с пространственной группой P-1 (по Партэ)

Если в качестве начала координат выбрали точку с координатами 000, то структурная амплитуда равна

$$F_{hkl} = 2 \sum_j^{N/2} f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

Теперь перенесем начало координат в точку с координатами 0,5 0 0. Координаты  $x$  всех атомов изменятся на  $1/2$  и станут равными

$$x'_j = x_j - 1/2$$

Следовательно, структурная амплитуда того же отражения будет равна

$$F_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi[h(x_j - \frac{1}{2}) + ky_j + lz_j] =$$

$$2 \sum_1^{N/2} f_j \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \pi h]$$

Таким образом, если  $h = 2n$ , то

$$F_{hkl} = F'_{hkl}$$

и если  $h = 2n + 1$ , то

$$F'_{hkl} = -F_{hkl}$$

Следовательно, знаки отражений с нечетными  $h$  зависят от выбора начала координат, т.е. тем самым они его определяют. Аналогичный вывод касается переноса начала координат вдоль других осей.

Типы рефлексов с различной четностью ( $ч$  – четный индекс,  $н$  – нечетный индекс), знаки которых определяют положение начала координат в группе  $P-1$ , приведены в следующей таблице (да – перенос начала координат в этот центр влияет на знак  $F$  у рефлексов данного типа, нет ( $н$ ) – перенос начала координат в этот центр не влияет на знак  $F$  у рефлексов данного типа)

Таблица

	ччч	ччн	чнч	чнн	нчч	нчн	ннч	ннн
0 0 0	н	н	н	н	н	н	н	н
0 0 1/2	н	да	н	да	н	да	н	да
0 1/2 0	н	н	да	да	н	н	да	да
0 1/2 1/2	н	да	да	н	н	да	да	н
1/2 0 0	н	н	н	н	да	да	да	да
1/2 0 1/2	н	да	н	да	да	н	да	н
1/2 1/2 0	н	н	да	да	да	да	н	н
1/2 1/2 1/2	н	да	да	н	да	н	н	да

Как видно из таблицы, однозначное определение начала координат предполагает задание знака трем выбранным рефлексам

Отражение с нечетным индексом  $h$  указывает, что начало координат может быть либо в  $1/2 0 0$ , либо в  $1/2 0 1/2$ , либо в  $1/2 1/2 0$ , либо в  $1/2 1/2 1/2$ . Чтобы дальше конкретизировать начало координат, мы можем выбрать рефлекс с нечетным  $l$ . Знак этого рефлекса определяет то, что вместо четырех центров инверсии мы допускаем начало координат лишь в двух  $1/2 0 1/2$  и  $1/2 1/2 1/2$ . Наконец, знак отражения с нечетным  $k$  определит, что начало координат выбираем в  $1/2 1/2 1/2$ , т.е. задавая знак  $F_{hkl}$  с определенной комбинацией индексов, мы указываем на фиксацию начала координат, от выбора которого не зависит знак  $F_{hkl}$  с четными индексами. Проводя эту процедуру, можно выбрать рефлексы с одним, двумя или тремя нечетными индексами. Например, рефлекс “ннч” определяет следующие центры инверсии  $0 1/2 0$ ,  $0 1/2 1/2$ ,  $1/2 0 0$  и  $1/2 0 1/2$ . Добавлять второй рефлекс этого типа (четности) бессмысленно, поскольку он должен определить координаты центра инверсии, по крайней мере, по двум осям.

## 4.8. Уточнение структуры

Основная идея уточнения структуры связана с постепенным приближением вычисленных значений структурных амплитуд к экспериментальным. При этом, как отмечено выше, количественным критерием правильности структурной модели служит фактор недоверности

$$R = \sum (|F_o| - |F_b|) / \sum |F_o|$$

или весовой

$$R_w = \left\{ \sum w(|F_o| - |F_b|)^2 / \sum w|F_o|^2 \right\}^{1/2}$$

Наряду с этим критерием для оценки корректности определенной структуры используется  $S$ -фактор ("goodness of fit")

$$S = \left[ \sum w(|F_o| - |F_b|)^2 / (m - n) \right]^{1/2}$$

В приведенных выражениях  $F_o$  и  $F_b$  – экспериментальные и вычисленные значения структурных амплитуд,  $w$  – весовой множитель конкретного отражения,  $m$  – число участвующих в уточнении рефлексов, а  $n$  – число уточняемых параметров. Величина  $S$ -фактора, меньшая 3, является показателем достаточно удовлетворительного уточнения структуры. В общем случае число уточняемых параметров равно  $9N + 1$ , где  $N$  – число независимых атомов в структуре. При этом число уточняемых параметров включает координаты базисных (независимых) атомов, их анизотропные тепловые поправки, а также коэффициент приведения к абсолютной шкале структурных факторов. Это число может возрасти при уточнении коэффициентов заселенности конкретных атомных позиций, параметров экстинкции, параметра энантиоморфности и некоторых других величин. В процессе уточнения определяется минимум функции  $Q = \sum w(|F_o| - |F_b|)^2$ , который означает, что ее производная по каждому уточняемому параметру равна 0. Таким образом, если в общем случае уточняется  $P$  независимых параметров, то создается система из  $P$  уравнений и ведется поиск минимума для каждого из них. Поскольку экспериментальные величины  $|F_o|$  содержат экспериментальные погрешности, постольку понятно желание исследователя иметь число включаемых в уточнение рефлексов значительно большее по сравнению с числом уточняемых параметров. Обычная практика предполагает, что число отражений примерно в 10 раз должно превзойти число уточняемых параметров. Рассмотрим особенности процедуры уточнения некоторых структурных параметров.

### 4.8.1. Температурный фактор

Как отмечено в разделе 3 8, результатом тепловых колебаний атомов является некоторое размазывание электронной плотности, изменение рассеивающей способности атома и уменьшение интенсивности рассеянного луча, особенно на больших углах  $\theta$ . При этом фиксируется рост вычисленных значений структурных амплитуд по сравнению с экспериментальными. С этим эффектом связана необходимость коррекции вычисленных значений структурных амплитуд  $F_B$  на величину  $\exp[-B_{\text{общ}} (\sin^2 \theta)/\lambda^2]$ , в которой, чтобы приблизить значения  $F_{II}^B$  и  $F_{II}^3$ , общая температурная поправка  $B_{\text{общ}} > 0$ . Кроме того, в разделе 3 8 было дано понятие об индивидуальной тепловой поправке каждого атома  $B_j$ , связанной с его среднеквадратичным отклонением от своего равновесного положения ( $B_j = 8\pi^2 U_j$ ). Величины  $B_j$  позволяют найти соответствие между теоретическими и экспериментальными величинами атомного фактора рассеяния

$$f_s = f_B e^{-B_j(\sin^2 \theta/\lambda^2)}$$

В большинстве учебников коррекция структурной амплитуды  $F_{II}^B$ , проявляющаяся в ее умножении на величину  $e^{-B_{\text{общ}}(\sin^2 \theta/\lambda^2)}$ , дается без вывода. Рассмотрим, на чем основана правомерность этой аппроксимации. Приведенное ранее выражение структурной амплитуды соответствует ее величине при 0K  $F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i l r_j}$ . При температуре T

K атомы сместятся из своих равновесных положений на величину  $\Delta r_j$ , и выражение структурной амплитуды преобразуется следующим образом

$${}^T F_{hkl} = \sum_j f_{j(hkl)} e^{2\pi i l (r_j + \Delta r_j)} = \sum_j f_j e^{2\pi i l r_j} e^{2\pi i l \Delta r_j}$$

Проблема заключается в том, что  $\Delta r_j$  изменяется не только во времени, но и при переходе от одной ячейки к другой в каждый конкретный момент времени. При этом следует иметь в виду, что время, в течение которого система атомных плоскостей находится в отражающем положении, много больше по сравнению с периодом атомных тепловых колебаний

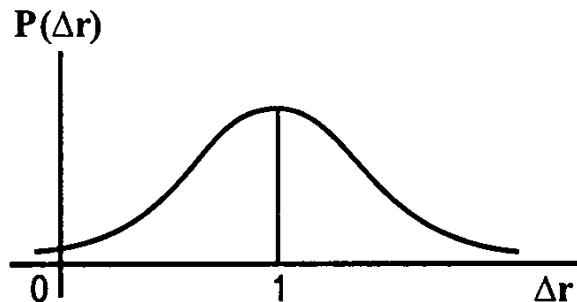


Рис 4 40 Вероятность  $P(r)$  нахождения атома на удалении от равновесного (точка 1)

Следовательно, при оценке  ${}^T F_{hkl}$  речь идет о некотором усредненном значении, которое содержит в качестве множителя величину температурного фактора  $T_j$ , связанного со смещениями каждого атома  ${}^T F_{hkl} = \sum f_j e^{2\pi i H r} T_j$ , рассчитываемую на основе усредненных во времени атомных смещений по отношению к их равновесным позициям. Смещение атома на расстояние  $\Delta r_j$  от своего равновесного положения зависит от следующих параметров: оно обратно пропорционально атомной массе и силам межатомных связей и прямо пропорционально температуре. В общем случае вероятность локализации атома в точке  $r$  ( $P(r)$ ), находящейся на некотором удалении от его равновесного положения, зависит от направления и соответственно является величиной анизотропной (рис. 4.40). Если рассматривать ее в изотропном приближении, то это должно означать, что тепловые атомные смещения описываются сферой, а их вероятность подчиняется нормальному закону и описывается функцией Гаусса  $P(r) = (2\pi)^{-1/2} U^{-1/2} \exp[-(r)^2 / 2U]$  (см. рис. 4.40).

Нормальное распределение атомных смещений (приближение гармонического осциллятора) предполагает, что атомный температурный фактор рассчитывается по формуле

$$T_j = e^{\overline{2\pi i H^T \Delta r_j}} = e^{1/2(2\pi i |H| \sqrt{U_j})^2},$$

где  $U_j = \langle \Delta r_j^2 \rangle$  – среднеквадратичное смещение  $j$ -го атома из равновесного положения. По определению вектор обратной решетки, задаваемый индексами дифракции  $H = hkl$ , равен  $1/d$ . Отсюда следует, что в показателе степени множитель  $|H| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ . Подставив эту величину в выражение температурного фактора, корректирующего величину структурной амплитуды, получим

$$T_j = e^{\frac{1}{2} 4\pi^2 (-1) 4U_j \sin^2 \theta / \lambda^2} = e^{-8\pi^2 U_j \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

Величину  $B_j = 8\pi^2 U_j$  называют коэффициентом Дебая – Валлера, численно  $B_j = 78,9 U_j$ . Соответственно  $T_j = e^{-B_j (\sin^2 \theta / \lambda^2)}$ . При коррекции интенсивностей на тепловые колебания атомов в выражении  $T_j$  в показатель степени добавляется 2:  $T_j = e^{-2B (\sin^2 \theta / \lambda^2)}$ . Коэффициент Дебая – Валлера, как и  $U_j$ , растет с увеличением температуры. В большинстве неорганических кристаллов обычные величины  $\Delta r_j$  составляют 0,05-0,20 Å, а  $B_j$  соответственно 0,20-3,16 Å<sup>2</sup>. При  $\Delta r = \sim 0,01$  Å,  $B \sim 1$  Å<sup>2</sup>. У органических соединений эти параметры выше.



$\Delta r_j$  могут достигать  $0,5 \text{ \AA}$ , а  $B_j - 20 \text{ \AA}^2$ . Изменения электронной плотности под влиянием температуры у органических кристаллов столь значительно влияют на их рассеивающую способность, что уже при комнатной температуре все рефлексы на углах  $\theta > 30^\circ$  обычно имеют 0 ю интенсивность

При введении в расчет анизотропных тепловых колебаний множитель  $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$  в выражении структурного фактора заменяется на

$$\exp[1 / 4(\beta_{11} h^2 a^{*2} + \beta_{22} k^2 b^{*2} + \beta_{33} l^2 c^{*2} + 2\beta_{12} hka^* b^* \cos \gamma^* + 2\beta_{13} hla^* c^* \cos \beta^* + 2\beta_{23} klb^* c^* \cos \alpha^*)],$$

где  $\beta$  – компоненты центросимметричного тензора второго порядка, определяющие форму эллипсоида тепловых колебаний данного атома. Анизотропные тепловые поправки для каждого атома можно давать в форме эквивалентных им изотропных температурных атомных смещений  $B_{i,q} = 4 / 3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$ , где  $a_i$  и  $a_j$  – параметры ячейки,

а  $i$  и  $j$  пробегает значения от 1 до 3. Для атомов в частных положениях есть ограничения, определяющие равенство конкретных коэффициентов тепловых колебаний в зависимости от локальной симметрии. Эти соотношения приведены в VI томе Интернациональных таблиц на стр. 324-328. Увеличение эллипсоидов атомных тепловых колебаний в структуре кристаллов бензойной кислоты  $C_6H_5COOH$  при их нагреве показано на рис. 4.41. При температуре 175 К заметно значительное усиление тепловых колебаний протона, участвующего в группе ОН, приводящее к усилению водородных связей между молекулами и образованию димеров.

При уточнении атомных тепловых поправок следует иметь в виду, что их величины коррелируют со степенью заселенности соответствующих позиций. Относительное увеличение величин атомных тепловых поправок указывает на значительное превышение  $f_{\text{выч}}$  по сравнению с  $f_{\text{эксп}}$ , а это, в свою очередь, означает, что в данной позиции должен находиться более легкий атом или что эта позиция заселена частично, как говорят структурщики, “статистически”. Наоборот, появление заниженных тепловых поправок (в том числе и отрицательных) свидетельствует о том, что в данной позиции должен находиться более тяжелый атом. Тактика уточнения тепловых параметров определяется зависимостью кривых атомного рассеяния от величин  $\sin \theta / \lambda$ . Эти зависимости для валентных (внешних) и внутренних электронов достаточно сильно различаются (рис. 4.42). У всех атомов кривые рассеяния для внутренних электронов значительно более близки

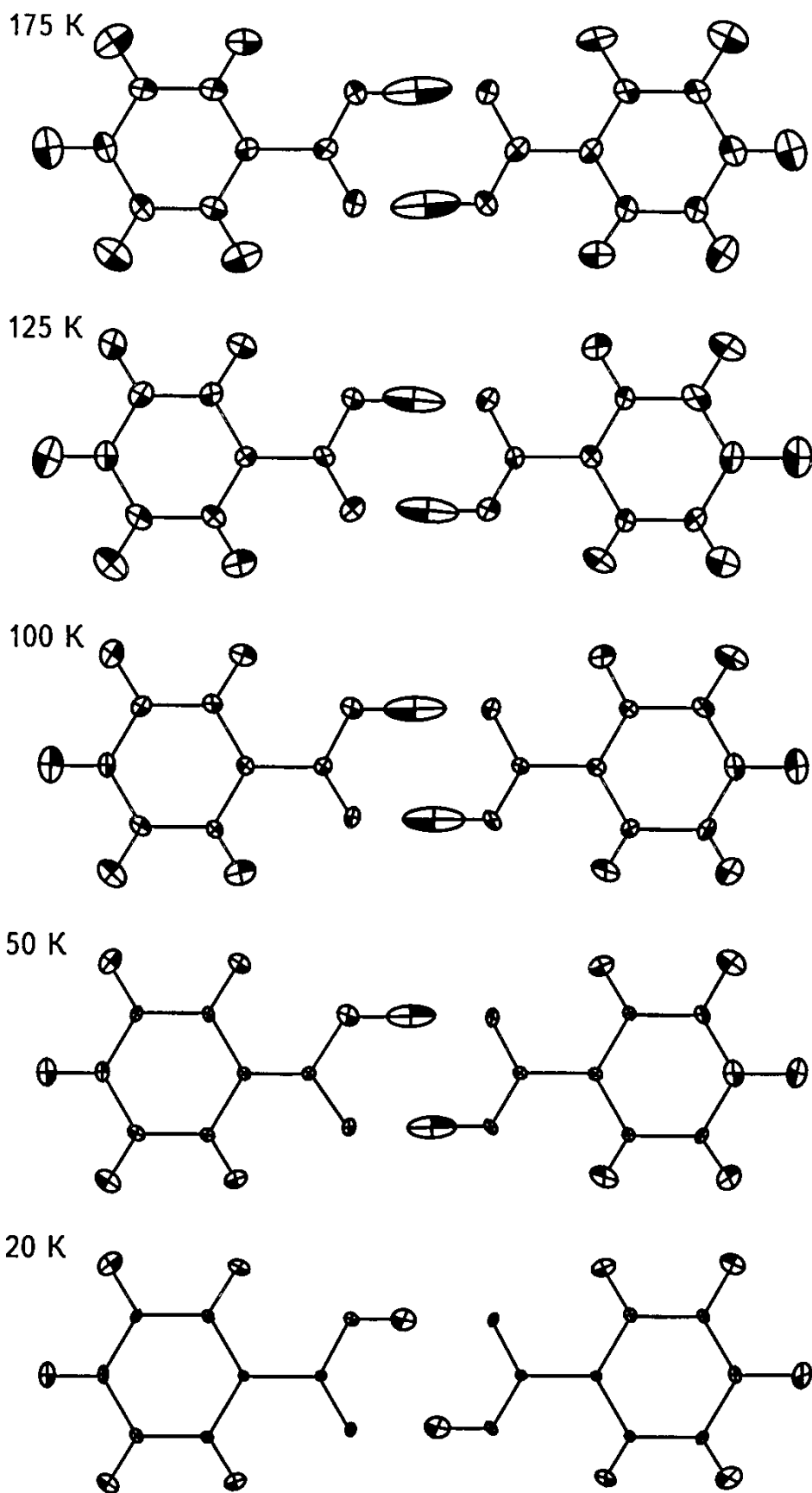
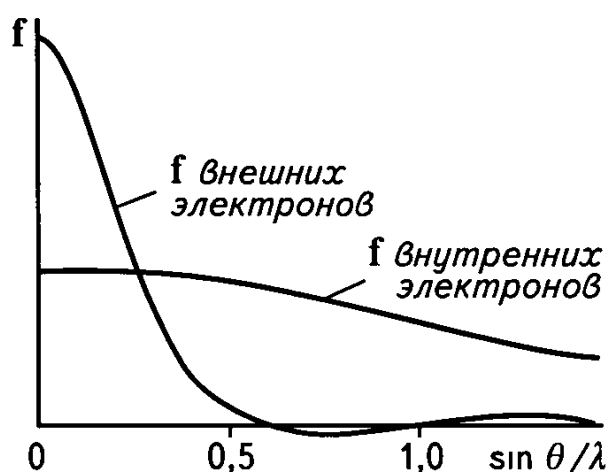


Рис 4 41 Анизотропные тепловые колебания атомов в структуре кристаллов бензойной кислоты (по Вилсону)

Рис 4 42 Различие вкладов в атомный фактор рассеяния со стороны внешних и внутренних (приближенных к ядру) электронов (по Джаковаццо и др )

Поэтому при определении типа атома в данной позиции или характера изоморфных замещений лучше использовать рефлексы, получаемые при величинах  $\sin \theta / \lambda < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Наоборот, тепловые колебания атомов в большей степени проявляются в вариациях на больших углах кривых рассеяния внутренних (приближенных к ядру) электронов. Поэтому уточнение этих параметров обычно проводят, привлекая рефлексы с величинами  $\sin \theta / \lambda > 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ .



Поэтому уточнение этих параметров обычно проводят, привлекая рефлексы с величинами  $\sin \theta / \lambda > 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ .

С учетом тепловых поправок проводится и коррекция межатомных расстояний. Например, относительно жесткие расстояния в  $\text{SiO}_4$ -тетраэдрах рассчитываются по формуле  $d(\text{Si-O})_{\text{cp}} = 1,6220 - 0,0075 B(\text{O})_{\text{cp}}$ , где  $d(\text{Si-O})_{\text{cp}}$  – средние расстояния в  $\text{SiO}_4$  тетраэдрах, а  $B(\text{O})_{\text{cp}}$  – средние величины изотропных тепловых поправок у атомов O. Скорректированные таким образом величины позволяют найти более точную пропорцию катионов, изоморфно замещающих друг друга, а также правильно выбрать координационный полиэдр.

Рассматривая особенности уточнения тепловых параметров, следует отметить, что ряд современных программных комплексов (например, JANA) допускает возможность учета так называемого ангармонизма тепловых колебаний атомов. Это означает, что ядро и электронное облако, т.е. центры положительных и отрицательных зарядов, под влиянием температуры колеблются (смещаются) с разными амплитудами. Обоснованием для введения поправок на ангармонизм тепловых колебаний иногда может оказаться расщепление единой атомной позиции на две близко расположенные подпозиции с разным коэффициентом заселенности (рис 4 43,а). Однако уточнение структуры с введением поправки на ангармонизм тепловых колебаний очищает разностный синтез электронной плотности и позволяет отдать предпочтение одной из них (рис 4 43,б).

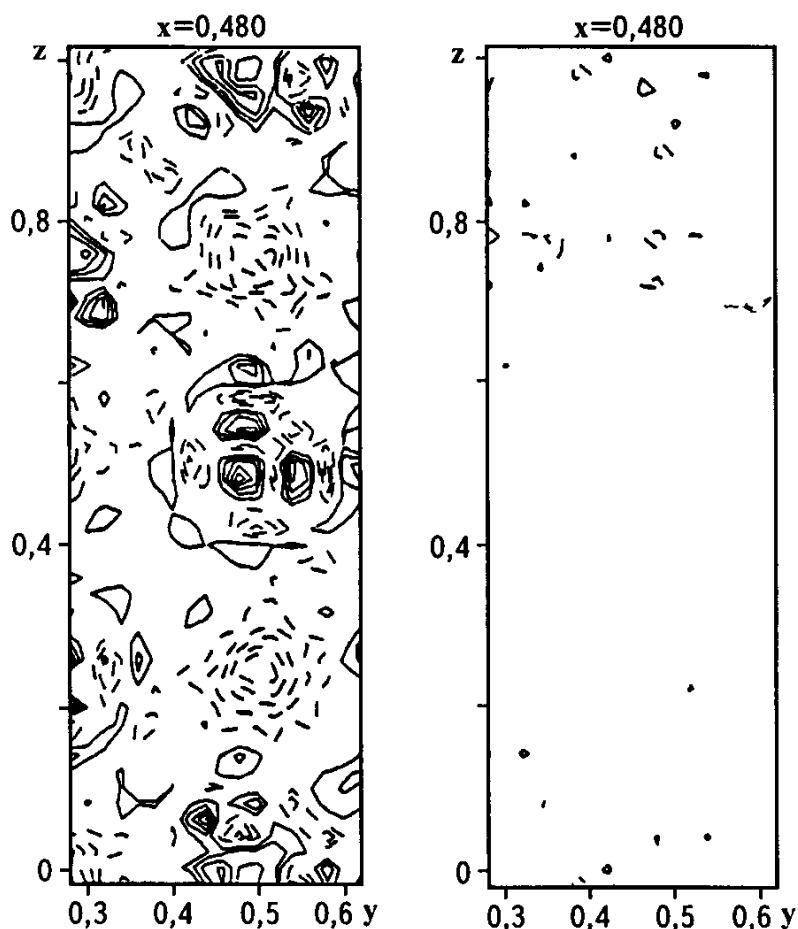


Рис 4.43 Нулевые синтезы электронной плотности на завершающей стадии уточнения структуры люнсита  $(\text{Ca}, \text{Sb}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Na}, \text{Mn}, \text{I})_2(\text{Sb}^{5+}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{OH})$

*a* – сечение  $\Delta\rho(xyz)$  на уровне  $x = 0,480$  после уточнения структуры в анизотропном приближении при допущении об изоморфизме между А катионами  $(\text{Ca}, \text{Sb}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Na}, \text{Mn}, \text{I})$  и В катионами  $(\text{Sb}^{5+}, \text{Ti})$ , выявляются остаточные максимумы вокруг А позиций, допускающие возможность раздельного расположения в структуре катионов Ca и  $\text{Sb}^{3+}$ ; *б* – введение поправки на ангармонизм тепловых колебаний полностью очистило синтез  $\Delta\rho(xyz)$  от остаточных максимумов

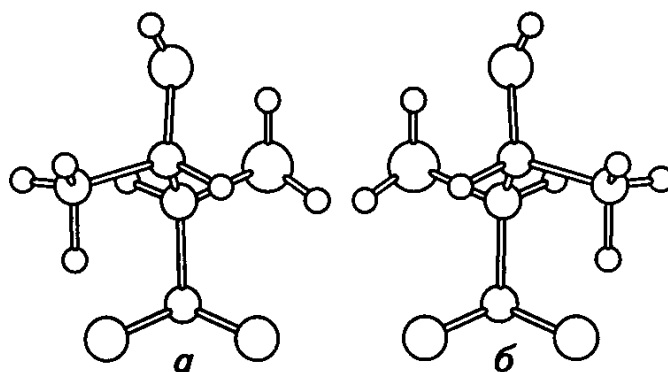
#### 4.8.2. Выявление энантиоморфных модификаций или уточнение абсолютной конфигурации структуры

Завершающая стадия определения полярных (ацентричных структур) предполагает уточнение их так называемой абсолютной конфигурации. Как известно, некоторые полярные кристаллы могут

быть образованы либо правыми, либо левыми молекулами (рис 4 44), а способ их расположения соответствует правым или левым осям (например, оси  $Z_1$  и  $Z_2$  в структуре кварца)

Само явление, с которым связано появление подобного структурного и морфологического дуализма кристаллов с одинаковым химическим составом, получило название энантиоморфизма, а правые и левые их модификации называются энантиоморфами или энантиомерами. Совмещение энантиомеров невозможно с помощью поворотов или поступательных движений в пространстве, а достигается лишь после отражения одного из них в зеркальной плоскости (или инверсии в точке). Способность структурных элементов не совмещаться с их зеркально связанными отображениями называется хиральностью. Обычные химические методы анализа не позволяют сделать заключение об истинной конфигурации структурных элементов в такого рода структурах. Лишь рентгеновский эксперимент, полученный на излучении, вызывающем аномальное рассеяние, которое сопровождается появлением различающихся структурных амплитуд у рефлексов  $F_{hkl}$  и  $F_{\bar{h}\bar{k}l}$ , позволяет в ходе уточнения сделать вывод об абсолютной конфигурации структуры. Первое определение такого рода было выполнено Бижвотом на кристаллах NaRb-тартрата. Использование  $Zr K\alpha$  – излучения, сопровождающегося аномальным рассеянием на атомах Rb, позволило установить правую конфигурацию элементов этой структуры.

Тестом на правильность определения абсолютной конфигурации структурных элементов при использовании эксперимента, полученного на излучении, предполагающем аномальное рассеяние, могут быть отношения  $|F_h^a|/|F_{\bar{h}}^a|$  и  $|F_h^b|/|F_{\bar{h}}^b|$ , где  $F^a$  и  $F^b$  – экспериментальные и вычисленные значения структурных амплитуд. Расчет этих отношений проводится на основе рефлексов с наиболее значимой разницей в величинах модулей структурных амплитуд. Величины первого отношения, превышающие 1, а второго – меньшие 1, указывают на неправильно выбранную конфигурацию.



**Рис 4 44 Две молекулы, конфигурации которых дают представление о правых и левых энантиоморфных формах (по Липсону)**

В этом случае необходимо изменить знак всех атомных координат на противоположный

Если эффект аномального рассеяния невелик, то определение абсолютной конфигурации структуры может быть проведено с привлечением всех рефлексов на основе метода, предложенного Д Роджерсом и Г Флаком В этом случае теоретические величины структурных факторов рассчитываются по формуле

$$|F_{h\bar{k}}|^2 = (1 - x)|F_h|^2 + x|F_{\bar{h}}|^2,$$

где  $x$  – так называемый параметр хиральности (в программных комплексах SHELX он называется параметром Флака) При уточнении этого параметра достигается лучшее соответствие вычисленных и экспериментальных величин структурных амплитуд Величина  $x \sim 0$  подтверждает правильность проверяемой модели, а при  $x \sim 1$  знак атомных координат должен быть изменен на противоположный Расчет составляющих структурную амплитуду слагаемых проводится на основе следующих выражений

$$F_h = \sum f_j \exp i 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$F_{\bar{h}} = \sum f_j \exp i 2\pi (h\bar{x}_j + k\bar{y}_j + l\bar{z}_j)$$

### **4.8.3. Расчет локального баланса валентных усилий**

Завершающая стадия уточнения структуры обычно сопровождается расчетом локального баланса валентных усилий на анионах Расчет базируется на втором правиле Л Полинга, обосновывающем необходимость достижения “локальной компенсации валентностей в устойчивых структурах” В настоящее время установлено, что это правило применимо не только по отношению к ионным соединениям, но и к большинству неорганических структур, формирование которых соотнобразуется с классическими представлениями о валентности

В процессе расчета главная задача связана с оценкой вклада конкретного катиона ( $s$ ) в насыщение валентностей анионов с учетом межатомных расстояний По Л Полингу, отношение валентности катиона ( $V_c$ ) к его координационному числу ( $Q_c$ )  $s = V_c/Q_c$  называется прочностью электростатической связи В настоящее время этот параметр чаще называется валентным усилием В классической трактовке второго правила Полинга предполагается, что валентные усилия катиона распределяются в пределах его координационной сферы равномерно вне зависимости от расстояний катион – анион Баланс валентных усилий, расчет которого строится на основе этих представлений, принято называть формальным

Расчет локального баланса валентностей включает следующие этапы  
определение константы  $k$ , индивидуальной для каждого полиэдра

$$k = V_c / \sum (1 / r_i^n),$$

где  $r_i$  – конкретные расстояния катион – анион в данном полиэдре, а значение показателя степени  $n$ , зависящее от электроотрицательности центрального атома, находится по табл 4 4,

Таблица 4 4

**Значения  $n$  для некоторых элементов периодической системы**

$n$	Элементы (центральные атомы)
2	Cs
2,5	Na, K, Rb, Ba
3	Li, Ca, Sr, Ce, La
3,5	Pr-Dy, Y
4	Mg, Sc, Ho Lu, Zr
5	Be, Al <sup>[6]</sup> , Ti, Nb, Ta, Fe <sup>[6]</sup> , Mn
6	Cd, Zn, B <sup>[4]</sup> , Al <sup>[4]</sup> , Si, Ge, Fe <sup>[4]</sup>
7	Hg, B <sup>[3]</sup> , C, P, As

определение валентного усилия ( $V_i$ ), передаваемого катионом конкретному аниону, входящему в его координационную сферу и удаленному на расстояние  $r_i$ :  $V_i = k / r_i^n$ ,

расчет суммы валентных усилий катионов, передаваемых конкретному аниону, которая должна быть равна валентности аниона

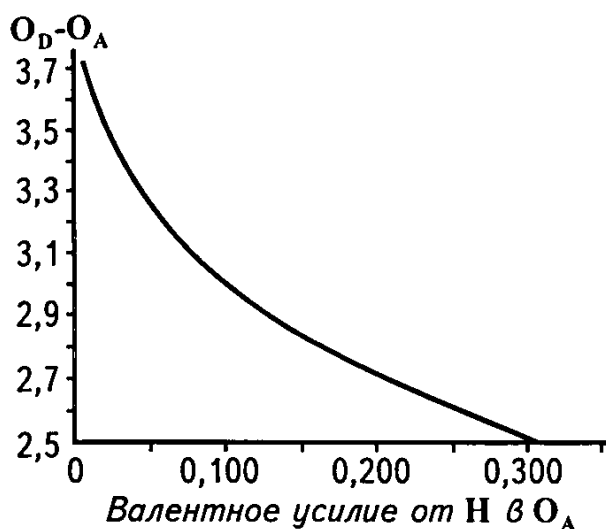
В качестве примера в табл 4 5 дан расчет локального баланса валентностей для структуры  $\text{CaGeO}_3$  (Ge-аналог волластонита)

Таблица 4 5

**Локальный баланс валентностей для структуры  $\text{CaGeO}_3$**

	Ca1	Ca2	Ca3	Ge1	Ge2	Ge3	$\Sigma$	$\Delta$
O1	0,274	0,291	0,323			1,109	1,997	0,003
O2	0 290	0,312	0,374			1,109	2,085	0,085
O3	0,356		0,353, 0,302	1,023			2,034	0,034
O4		0,366	0,350; 0,298		1,019		2,033	0 033
O5	0,373	0,340		1,140			1,853	0,147
O6	0,380	0,357			1,093		1,830	0,170
O7	0,329			0 886		0,912	2,127	0,127
O8		0 333			0,901	0,873	2,107	0,107
O9				0,951	0 988		1,939	0,061

Рис 4 45 График зависимости валентного усилия, передаваемого акцепторному аниону кислорода ( $O_A$ ) от протона, участвующего в образовании  $H$ -связей между донорным  $O_D$  и  $O_A$



Правильность структурной модели подтверждается оценкой “критерия качества”

$$D = (\Sigma\Delta) / \Sigma(V_a),$$

где  $\Delta$  – разность между суммой валентных усилий, передаваемых от катионов к данному аниону, а  $V_a$  – валентность аниона. Для хорошо уточненных структур величина  $D$  не превышает 0,05

Следует отметить, что величина суммы валентных усилий, передаваемых конкретному аниону, часто указывает на его тип. В частности, на этом основано разделение анионов  $O$ ,  $OH$  и молекул  $H_2O$ , которые обладают весьма близкой рассеивающей способностью (содержат 8, 9 и 10 электронов соответственно) и по дифракционным данным практически неразличимы. Сумма  $V_i$ , равная  $\sim 2$ , свидетельствует, что в данной позиции находится анион  $O^2-$ . Эта же сумма, равная  $\sim 1$ , указывает на присутствие  $OH$  или  $F$ , а близкая 0 – на молекулу  $H_2O$ . Кроме того, расчет баланса валентных усилий служит также обоснованием наличия водородных связей в структуре. При относительно коротких (2,5-3,6 Å) расстояниях между двумя атомами  $O$ , один из которых принадлежит молекуле  $H_2O$  или группе  $OH$ , между ними может возникнуть водородная связь. При этом протон будет создавать два валентных усилия, одно из которых (большее) будет направлено в сторону так называемого донорного атома  $O_D$ , с которым он был изначально связан, а второе – в сторону так называемого акцепторного атома  $O_A$ . Сумма обоих валентных усилий будет равна 1. Увеличение валентного усилия, передаваемого  $O_A$  при сокращении расстояний  $O_D - O_A$ , показано на рис 4 45



## 4.9. Диффузное рассеяние и его роль в исследовании структурных дефектов

Дифракционная картина, содержащая четкие рефлексы в узлах обратной решетки, свойственна лишь совершенным кристаллам с жестко фиксированными в своих позициях атомами, периодичность в расположении которых соответствует трансляциям в элементарной ячейке. Однако в структуре есть еще один вид периодичности. Как отмечено выше, тепловые колебания атомов отражаются в величинах их тепловых поправок. Вместе с тем приведенные выше формулы этих поправок не учитывают еще одну составляющую теплового движения. Дело в том, что тепловые колебания атомов в структуре взаимно связаны. Эти связанные колебания образуют систему акустических волн-фононов, которая характеризуется так называемым фононным спектром. Длины волн-фононов кратны периодам элементарной ячейки. При этом максимумы рассеяния этих волн располагаются вокруг узлов обратной решетки и представляют собой размытые диффузные области (галло) (рис. 4.46). Интенсивность диффузного рассеяния на несколько порядков слабее интенсивности брэгговских рефлексов. К подобному виду дифракционной картины приводят и нарушения периодичности в расположении атомов в структуре. Использование позиционно-чувствительных детекторов, позволяющих оценить интенсивность дифрагированных лучей в различных проекциях обратной решетки, дает возможность связать особенности дифракционной картины с конкретным типом структурной разупорядоченности. Рассмотрим некоторые теоретические предпосылки подобного анализа.

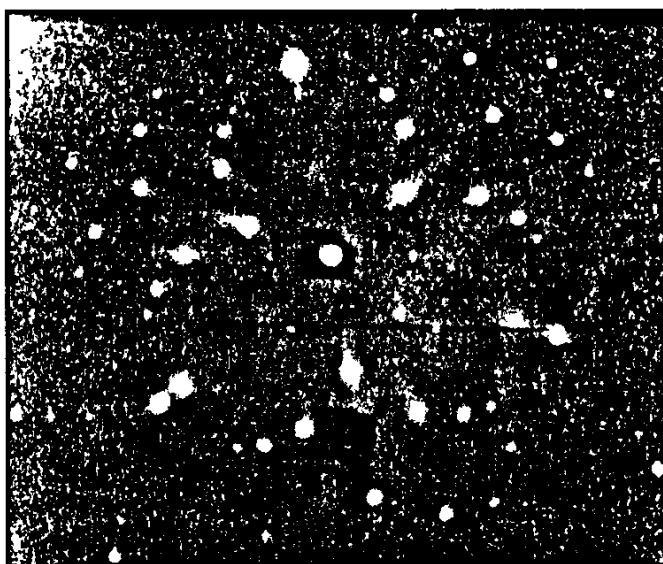


Рис. 4.46 Рентгенограмма кристалла пентаэритрита с тепловыми диффузными максимумами (фото Е. В. Колонцовой)

1 Предположим, что структура построена из квадратных молекул, расположенных в узлах кубической примитивной ячейки, и каждый атом испытывает неупорядоченные тепловые колебания так, как это показано на рис 4 47,а Смоделированное изображение квадранта обратной решетки изображено на рис 4 47,б Диффузное рассеяние окажется в этом случае достаточно монотонным, с некоторым уменьшением интенсивности вблизи начала координат обратной решетки и увеличением интенсивности с ростом индексов отражений

Расчет структурной амплитуды от такого разупорядоченного кристалла в первом приближении проводится по формуле

$$F(H) = \sum \langle f_j \rangle \exp(2\pi i H \langle r_j \rangle) + \sum (f_j - \langle f_j \rangle) \exp(2\pi i H \langle r_j \rangle) + \sum \langle f_j \rangle \exp[2\pi i H (r_j - \langle r_j \rangle)] + \sum (f_j - \langle f_j \rangle) \exp[2\pi i H (r_j - \langle r_j \rangle)],$$

где  $\langle f_j \rangle$  и  $\langle r_j \rangle$  – средние величины фактора рассеяния и позиционных координат всех атомов Суммирование проводится по всем атомам, и под  $f_j$  и  $r_j$  подразумеваются фактор рассеяния и координаты текущего атома Если структура содержит лишь атомы одного сорта, то  $(f_j - \langle f_j \rangle) = 0$  Тогда вклад в диффузное рассеяние будет определяться лишь третьим слагаемым, величина которого будет тем больше, чем больше разность фаз  $H(r_j - \langle r_j \rangle)$  Отметим, что вблизи начала координат обратной решетки величины  $H$  невелики и соответственно диффузное рассеяние в этой области также мало

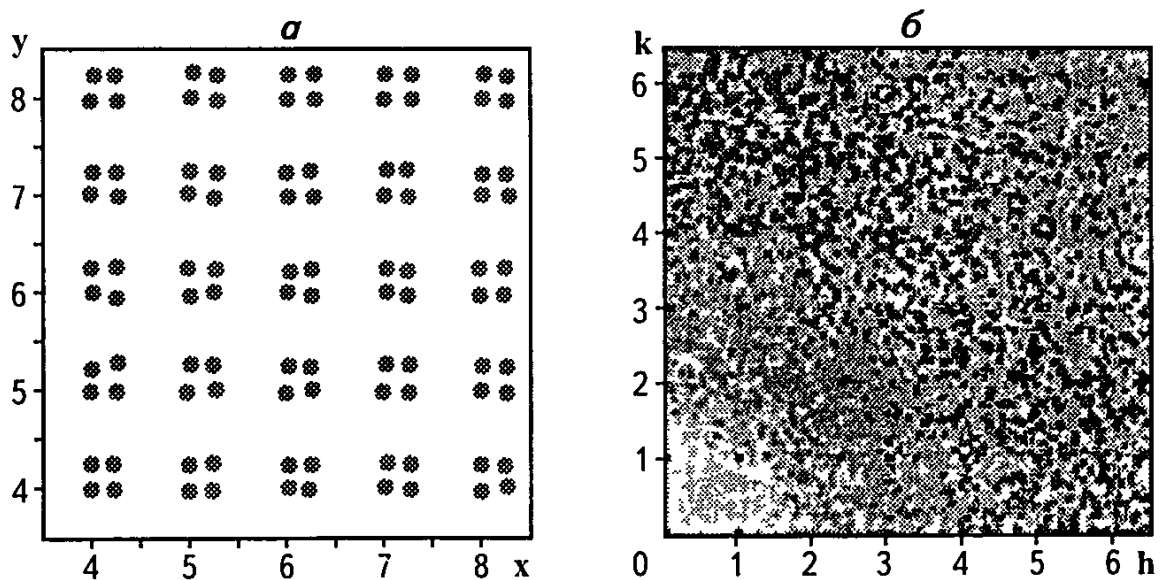


Рис 4 47 Разупорядоченное смещение атомов в молекулах, расположенных в узлах кубической ячейки (а) Квадрант обратной решетки с ослаблением интенсивности диффузного рассеяния вблизи начала координат и увеличением интенсивности диффузного рассеяния с ростом индексов отражений (б) (по Р Неддеру)

2 Следующий пример предполагает, что атомы, объединенные в молекулы, образуют жесткий квадрат, но молекулы испытывают тепловые колебания и их центры могут менять взаимную ориентацию (рис 4 48,а) Интенсивность диффузного рассеяния в этом случае меняется немонотонно и также растет с увеличением индексов  $H$  (рис 4 48,б)

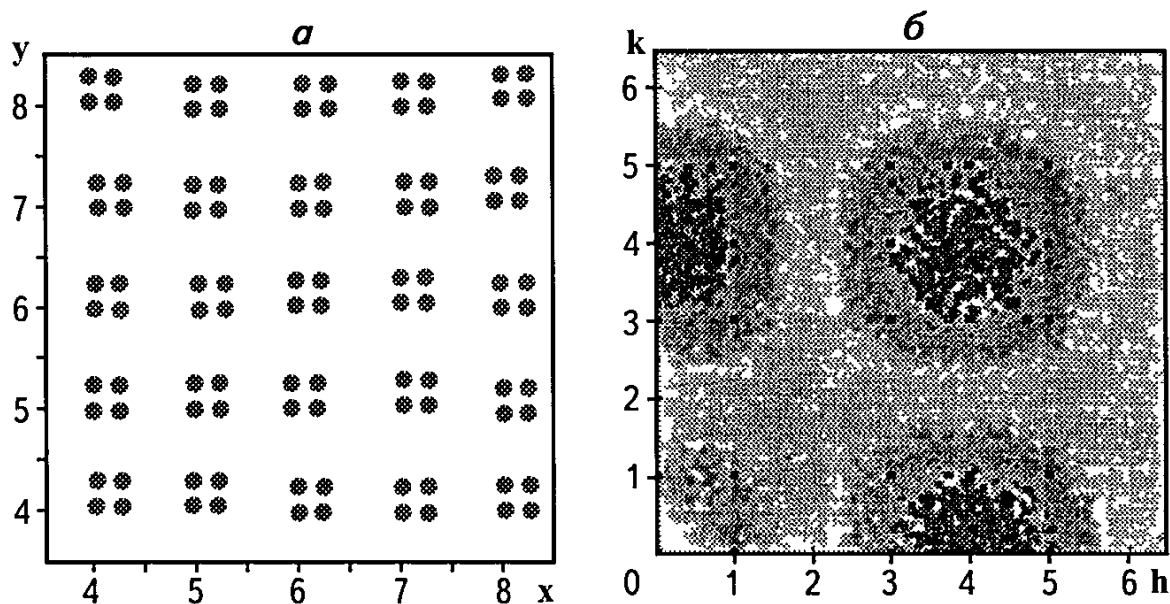


Рис 4 48 **Нерегулярные тепловые колебания молекул, построенных из четырех атомов (а), и соответствующая картина диффузного рассеяния (б) (по Неддеру)**

3 Этот пример предполагает рассмотрение позиционного разупорядочения (рис 4 49) Как и в предыдущих случаях, кристалл содержит квадратные молекулы, но 50% всех атомов замещается на вакансии (рис 4 49,а) Рис 4 49,б характеризует интенсивность диффузного рассеяния Как и в первом случае, оно изменяется монотонно, но наблюдается более высокая интенсивность в области, примыкающей к началу координат Для объяснения снова обратимся к формуле структурной амплитуды

$$F(H) = \sum \langle f_j \rangle \exp(2\pi i H \langle r_j \rangle) + \sum (f_j - \langle f_j \rangle) \exp(2\pi i H \langle r_j \rangle) + \sum \langle f_j \rangle \exp[2\pi i H (r_j - \langle r_j \rangle)] + \sum (f_j - \langle f_j \rangle) \exp[2\pi i H (r_j - \langle r_j \rangle)]$$

Первое слагаемое определяет амплитуду брэгговского рефлекса Отметим, что разность  $r_j - \langle r_j \rangle = 0$  для всех атомов Учитывая характер изменения атомного фактора рассеяния, нетрудно понять, что разность  $f_j - \langle f_j \rangle$  во втором слагаемом будет наибольшей для рефлексов на малых углах, т е вблизи начала координат обратной решетки

Эта особенность дифракционной картины будет выдерживаться лишь в случае рентгеновских лучей. Как известно, при дифракции нейтронов атомный фактор рассеяния не зависит от угла рассеяния, и в этом случае интенсивность диффузного рассеяния не меняется по мере удаления от начала координат обратной решетки.

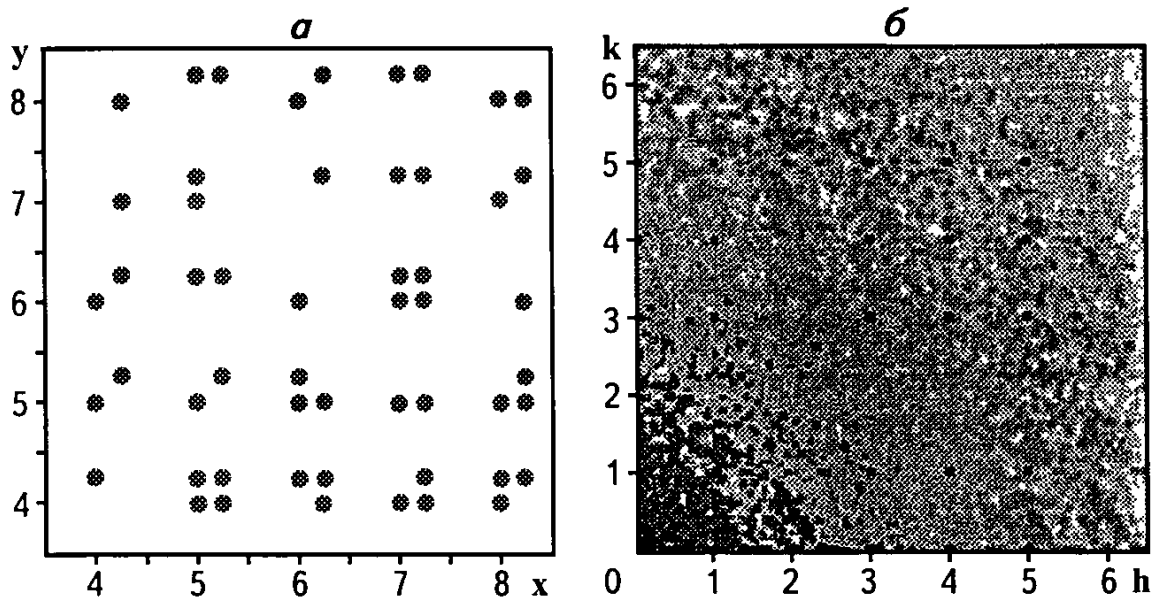


Рис 4 49 Позиционное разупорядочение атомов в квадратных молекулах (50% атомов замещены на вакансии) (а) и соответствующая картина диффузного рассеяния (б) (по Неддеру)

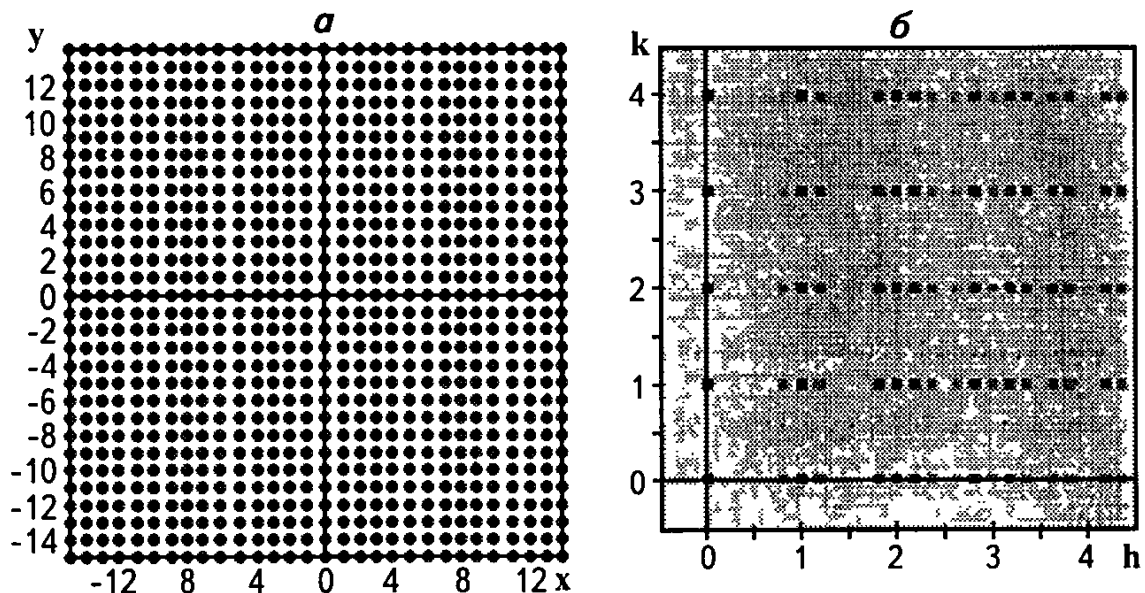


Рис 4 50 Регулярное нарушение дальнего порядка вдоль оси [100] с увеличением расстояний между атомными рядами (а) и соответствующая картина обратной решетки, сопровождающаяся появлением спутных рефлексов (б) (по Неддеру)

4 Теперь смоделируем дифракционную картину при регулярном нарушении дальнего порядка (увеличении расстояний между атомными рядами на  $0,5 \text{ \AA} = 0,1$  элементарной ячейки) вдоль направления оси  $x$  через 5,2 элементарных ячеек (рис 4 50,а) Рис 4 50,б воспроизводит квадрант обратной решетки

Как видим, появляются сателлитные рефлексy с индексами  $0,19\ 00$  вдоль оси  $h$  обратной решетки Их интенсивность зависит от амплитуды смещения Наоборот, сателлитные отражения вдоль  $k$ -оси обратной решетки погашены, поскольку в этом случае произведение  $H(y_j - \langle y_j \rangle) = 0$ , и вдоль этой оси в прямой решетке нет никаких отклонений от основной (базисной) структуры

Рассмотренные примеры иллюстрируют подход, на основе которого интерпретируются дифракционные картины, связанные с диффузным рассеянием кристаллов Более подробный анализ этих зависимостей содержится на сайте с адресом <http://www.uni-wuerzburg.de/mineralogie/crystal/teaching/teaching.html>

## Вопросы и задачи к части IV

- 1 Плотность меди  $8,96 \text{ г/см}^3$  Определите радиус атома Cu
- 2 Плотность галита  $2,168 \text{ г/см}^3$  Рассчитайте параметр элементарной ячейки галита NaCl

3 Галогенид аммония  $\text{NH}_4\text{X}$  при комнатной температуре характеризуется структурой типа CsCl с параметром ячейки  $a = 4,059 \text{ \AA}$  При  $138^\circ\text{C}$  он трансформируется в структуру типа NaCl с параметром ячейки  $a = 6,867 \text{ \AA}$

Зная, что плотность модификации, устойчивой при комнатной температуре, равна  $2,431 \text{ г/см}^3$ , определите это вещество

Рассчитайте межплоскостные расстояния первых четырех рефлексов для каждой модификации

Оцените разницу (в %) мольных объемов обеих модификаций, игнорируя эффект теплового расширения

Приняв радиус сферического катиона  $\text{NH}_4^+ = 1,50 \text{ \AA}$  и полагая, что между катионами и анионами имеется непосредственный контакт, рассчитайте радиус аниона для каждой модификации Находятся ли анионы в непосредственном контакте в каждой модификации?

4 Монтичелит,  $\text{CaMgSiO}_4$  со структурой оливина и анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  в верхней мантии трансформируются в Ca,Mg-гранат. Обоснуйте этот переход расчетом мольных объемов, если известно, что мольный объем анортита  $100,7 \text{ см}^3$ , параметр элементарной ячейки граната  $11,45 \text{ \AA}$ , параметры элементарной ячейки монтичеллита  $a = 4,82$ ,  $b = 11,08$ ,  $c = 6,37 \text{ \AA}$

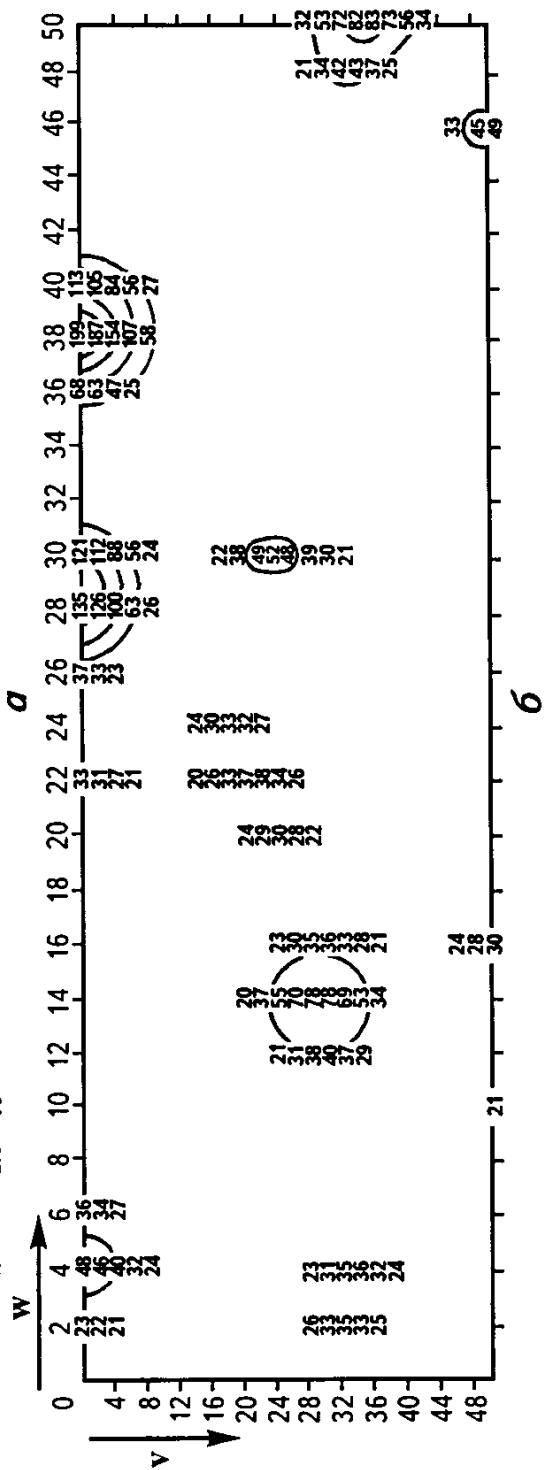
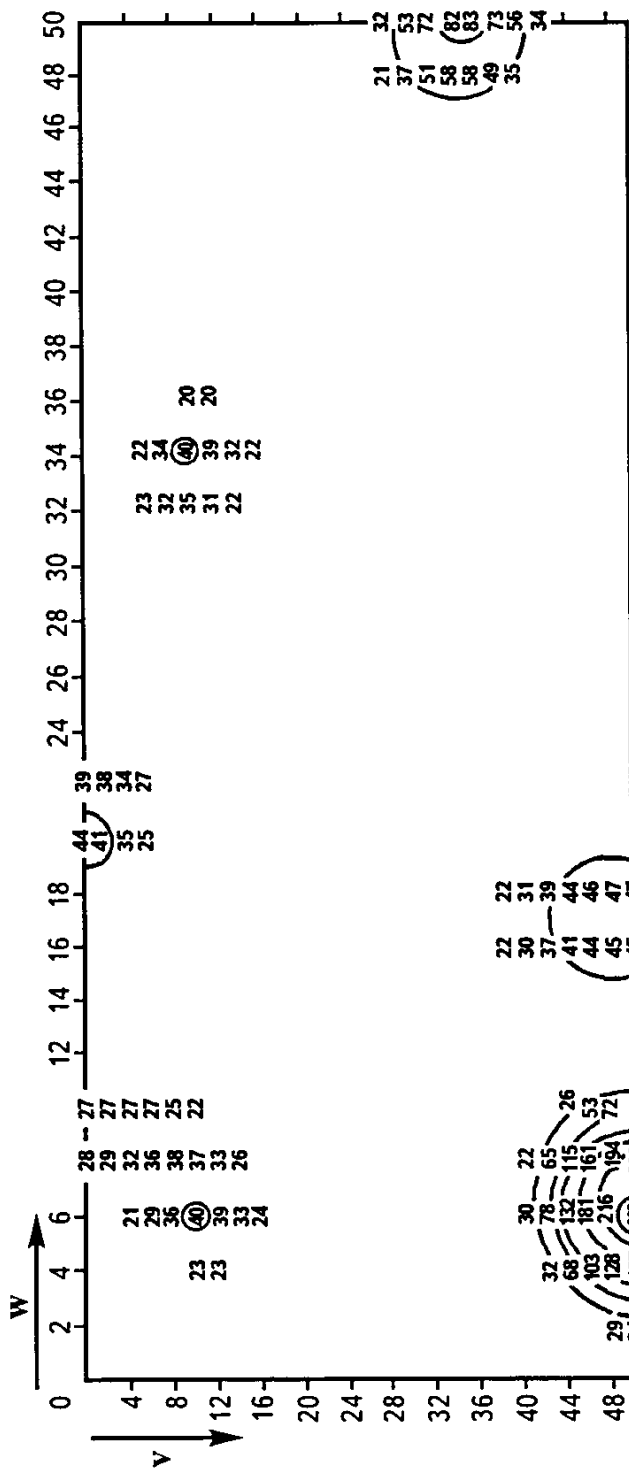
5 Объясните, почему отражение 111 на порошковой рентгенограмме KCl имеет нулевую интенсивность, а на рентгенограмме KF это отражение оказывается достаточно ярким

6 Кубический кристалл с параметром ячейки  $a = 5,60 \text{ \AA}$  установлен в монокристалльном дифрактометре так, что направление распространения первичного пучка соответствует  $[\bar{1}00]$ . Съемка проводится на медном излучении ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Рассчитайте, насколько надо повернуть кристалл вокруг оси  $\omega$ , чтобы зарегистрировать рефлекс с индексом 460. Определите углы между первичным и дифрагированными лучами и ребрами элементарных ячеек. Обоснуйте выполнение условий Лауэ по отношению ко всем трем координатным осям кристалла

7 Параметр кубической элементарной ячейки LiF  $a = 4,026 \text{ \AA}$ . Кристалл установлен в дифрактометре таким образом, что ось  $c$   $[001]$  параллельна оси вращения и перпендикулярна плоскости, в которой лежат первичный и дифрагированные лучи. Изначально плоскость  $(100)$  кристалла перпендикулярна первичному пучку, который параллелен  $[\bar{1}00]$ . На какой угол следует повернуть кристалл, чтобы получить отражение 420 при съемке на Cu  $K\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ )? Какой угол составит дифрагированный луч по отношению к первичному?

8 Параметр кубической элементарной ячейки  $\text{CaF}_2$   $a = 4,026 \text{ \AA}$ . Кристалл установлен в дифрактометре таким образом, что ось  $c$   $[001]$  параллельна оси вращения и перпендикулярна плоскости, в которой лежат первичный и дифрагированные лучи. Изначально плоскость  $(110)$  кристалла перпендикулярна первичному пучку. На какой угол следует повернуть кристалл, чтобы получить отражение 240 при съемке на Cu  $K\alpha$  – излучении ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ )? Какой угол составят первичный и дифрагированный лучи по отношению к осям ячейки?

9 Гетит  $\text{FeOON}$  характеризуется ромбической ячейкой. При съемке этого минерала на дифрактометре выявлена ячейка с параметрами обратной решетки  $a^* \sim b^* \sim 0,239$ ,  $c^* \sim 0,184$  и углами  $^* 90^\circ$ ,  $^* 90^\circ$  и  $^* 152,4^\circ$ . Съемка проведена на Mo  $K\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0,7108 \text{ \AA}$ )



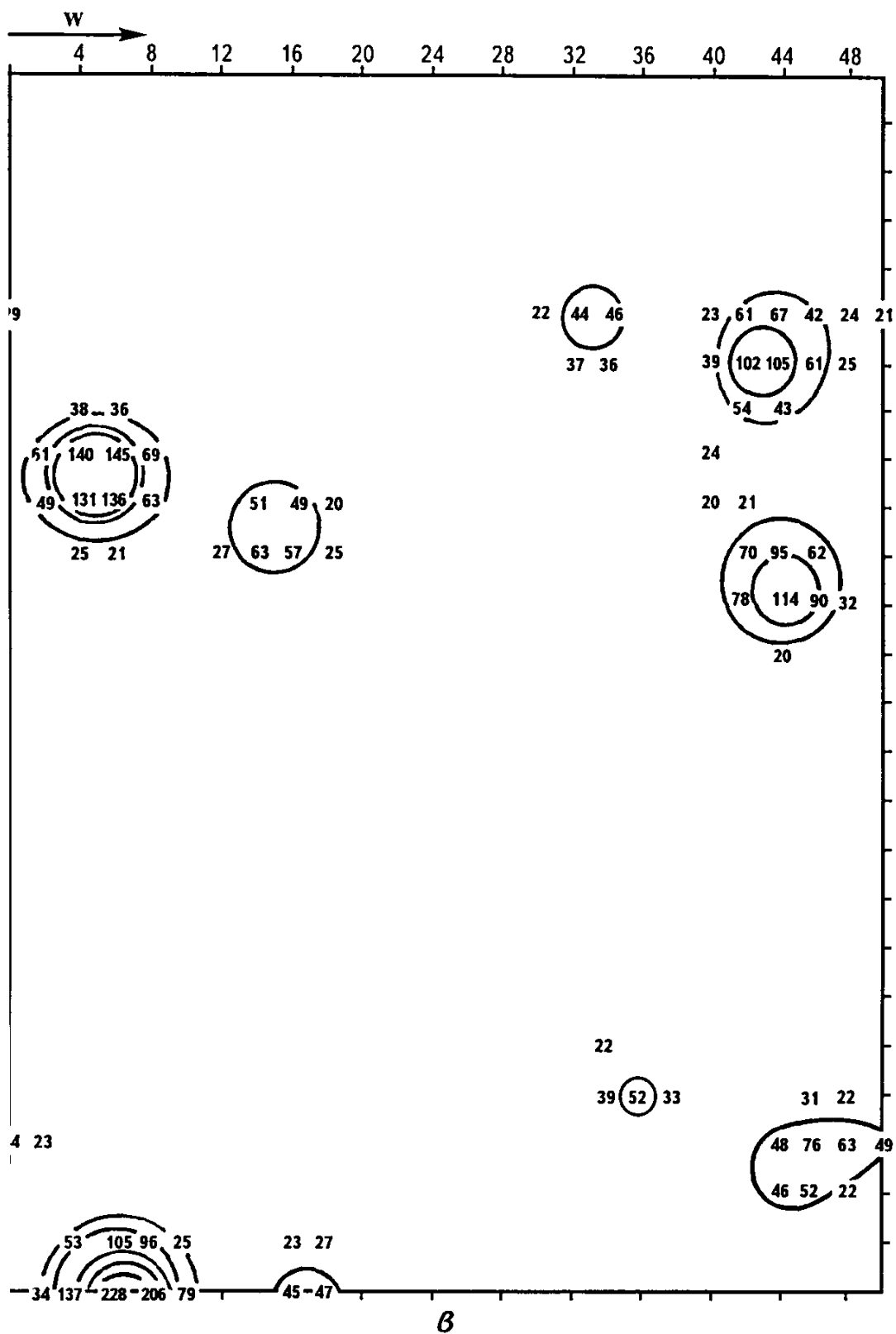


Рис 4 51 Три проекции функции Патерсона (задача 14)

снить появление этих трансляций и найти связь (матрицу пере-) этих параметров с истинными параметрами прямой решетки, орой  $c < a < b$



10 При съемке ангидрита  $\text{CuSO}_4$  на  $\text{Cu } K\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) выявлена моноклинная  $I$  ячейка с параметрами  $a^* = 0,248$ ,  $b^* = 0,221$ ,  $c^* = 0,372$ ,  $\beta^* = 41,8^\circ$ . Найдите переход от этой моноклинной ячейки к стандартной ромбической  $C$  ячейке и определите ее параметры.

11 Пирохлор  $(\text{Na,Ca})_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_7$  характеризуется кубической  $F$ -ячейкой с параметром  $10,4 \text{ \AA}$ . При съемке этого минерала на дифрактометре выявлена ячейка с параметрами  $a \sim b \sim c \sim 7,36 \text{ \AA}$  и углами  $60^\circ$ ,  $120^\circ$  и  $120^\circ$ . Объясните появление этих трансляций и найдите связь (матрицу перехода) малых параметров с большими, свойственными кубической ячейке.

12 Кристалл характеризуется пространственной группой  $P12_1/c1$ . Электронно-зондовый анализ выявил в его составе присутствие Pb и P. На функции Патерсона выявлены наиболее высокие максимумы со следующими координатами: 1)  $0,600 \ 1/2 \ 0,300$ , 2)  $0 \ 0,400 \ 1/2$ . Какую информацию можно получить о структуре?

13 Кристалл характеризуется пространственной группой  $P112_1/a$ . Электронно-зондовый анализ выявил в его составе присутствие Zr и Si. На функции Патерсона выявлены наиболее высокие максимумы со следующими координатами: 1)  $1/2 \ 0 \ 0,600$ , 2)  $0,280 \ 0,770 \ 1/2$ . Какую информацию можно получить о структуре?

14 На рис. 4.51 представлены харкеровские сечения функции Патерсона  $1/2 \ v \ w$ ,  $u \ v \ 1/2$  и  $u \ 1/2 \ w$  кристалла органического соединения, содержащего в качестве тяжелого атома S. Найдите позицию этого атома в структуре, если известна пространственная группа  $P2_12_12_1$ .

15 Начало координат в структуре CsCl можно поместить в одном из 8 центров инверсии. При этом координаты атомов будут меняться следующим образом:

Таблица

	1	2	3	4	5	6	7	8
Cs	0 0 0	0,5 0 0	0 0,5 0	0 0 0,5	0,5 0,5 0,5	0 0,5 0,5	0,5 0 0,5	0,5 0,5 0
Cl	0,5 0,5 0,5	0 0,5 0,5	0,5 0 0,5	0,5 0,5 0	0 0 0	0,5 0 0	0 0,5 0	0 0 0,5

Для каждого варианта рассчитайте  $F_{100}$  и  $F_{200}$ . Какие рефлексы можно считать структурным инвариантом и почему?

16. Ниже приведены наиболее значимые величины нормированных структурных амплитуд  $E$ , полученные от centrosymmetric кристалла. Три из них с произвольно выбранными знаками использованы для фиксации начала координат. Пользуясь знаковым соотношением из тройных произведений, сделайте все возможные заключения о знаках  $E$  остальных рефлексов.

$hkl$	507	2 32	7 16	211	413	241
$E$	2,4	2,6	3,1	2,5	2,0	2,6
$s$	+	+	+			

## ЧАСТЬ V.

### НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛОВ

#### 5.1. Использование синхротронного излучения

Исключительно интересная область в современных науках о Земле, где кристаллография неразрывно переплетается с геологией, связана с открытием новых минералов. Именно эти исследования в последние годы способствовали расширению научных представлений о формах концентрации химических элементов в земной коре.

Открытие новых минералов тесно связано с совершенствованием техники рентгеновских экспериментов. Как известно, в природе установлено около 4000 минералов, и это число ежегодно увеличивается на 50-60 минеральных видов (рис 5 1). Однако около 20% минералов остаются структурно неисследованными из-за малых размеров или несовершенства образуемых ими кристаллов. И здесь в последние годы отмечен значительный прогресс благодаря использованию синхротронного излучения.

Как известно, 85 лет назад, во время 'брэгговской' эры, для первых структурных определений галита и алмаза использовались кристаллы размером от 1 см до нескольких мм.

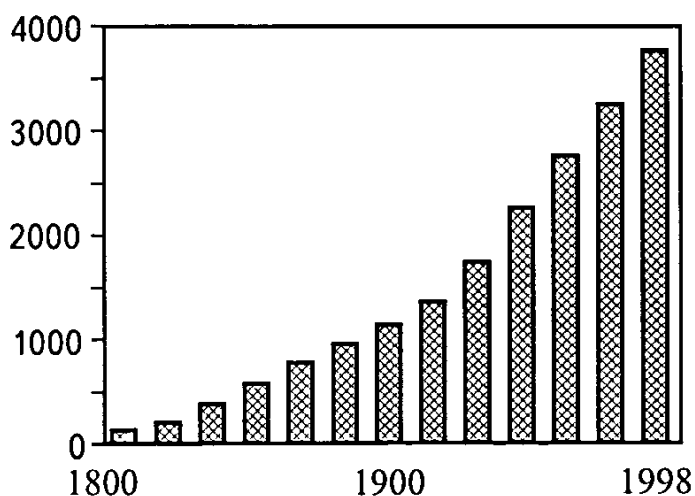
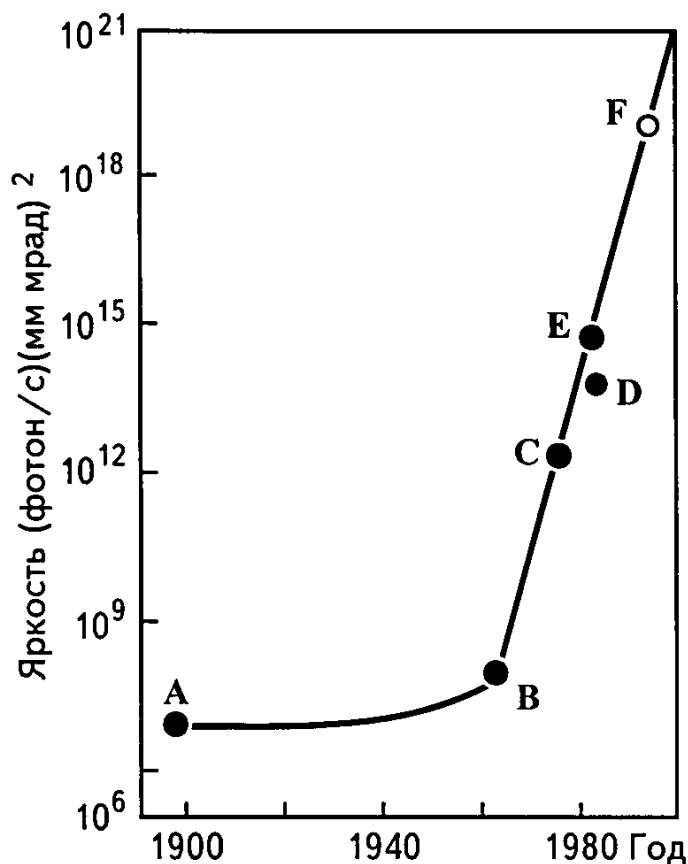


Рис 5 1 **Возрастание числа минеральных видов в течение XIX и XX вв**

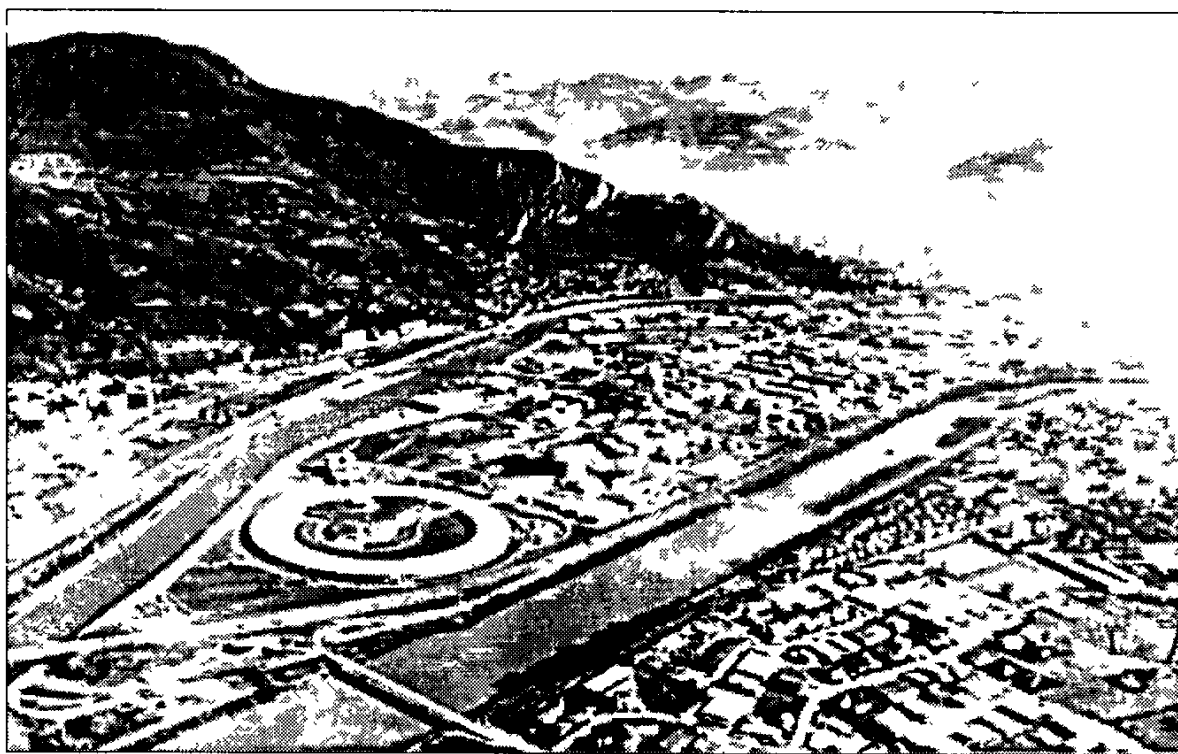
**Рис 5 2 Увеличение яркости излучения рентгеновских источников в течение XX в**

*A* – рентгеновские трубки; *B* – трубки с вращающимся анодом; *C* – синхротрон Стэнфордского университета, США, *D* – Национальный синхротронный источник в Брукхэйвене, США, *E* – модернизированный синхротрон в Стэнфорде; *F* – высокомошный (6 ГэВ) синхротрон (К Джаковаццо и др )

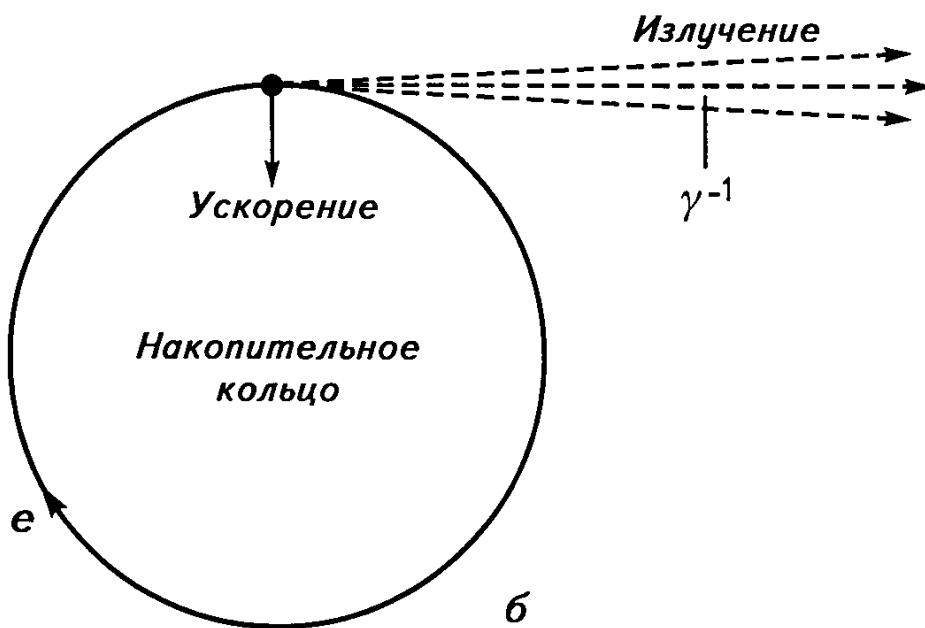


В 1920-1930 гг (эра У Тэйлора и Л Полинга) исследователи перешли к изучению кристаллов размером менее 1 мм, что оказалось возможно благодаря изобретению трубок с так называемым "горячим" катодом С 1960 г прогресс в развитии программного обеспечения в сочетании с использованием более мощных рентгеновских аппаратов позволил сократить размер исследуемых кристаллов до сотых долей мм С 1970 г мы являемся свидетелями исключительного расширения

возможностей рентгеновского эксперимента, связанного с использованием мощного синхротронного излучения По яркости излучения эти установки превосходят рентгеновские трубки в сотни и даже тысячи раз (рис 5 2) Основное различие между двумя источниками X-лучей заключается в том, что в рентгеновской трубке электроны при соударении с анодом на скорости 10 км/с теряют свою энергию, почти полностью превращая ее в тепло, тогда как в синхротроне энергия электрона практически полностью переходит в электромагнитное излучение Это достигается благодаря торможению системой электромагнитов заряженных частиц (электронов или позитронов), пролетающих внутри ускорителя, длина окружности которого достигает нескольких сотен метров (рис 5 3,а) В частности, размер синхротрона в Аргоннской национальной лаборатории США составляет 1104 м



*a*

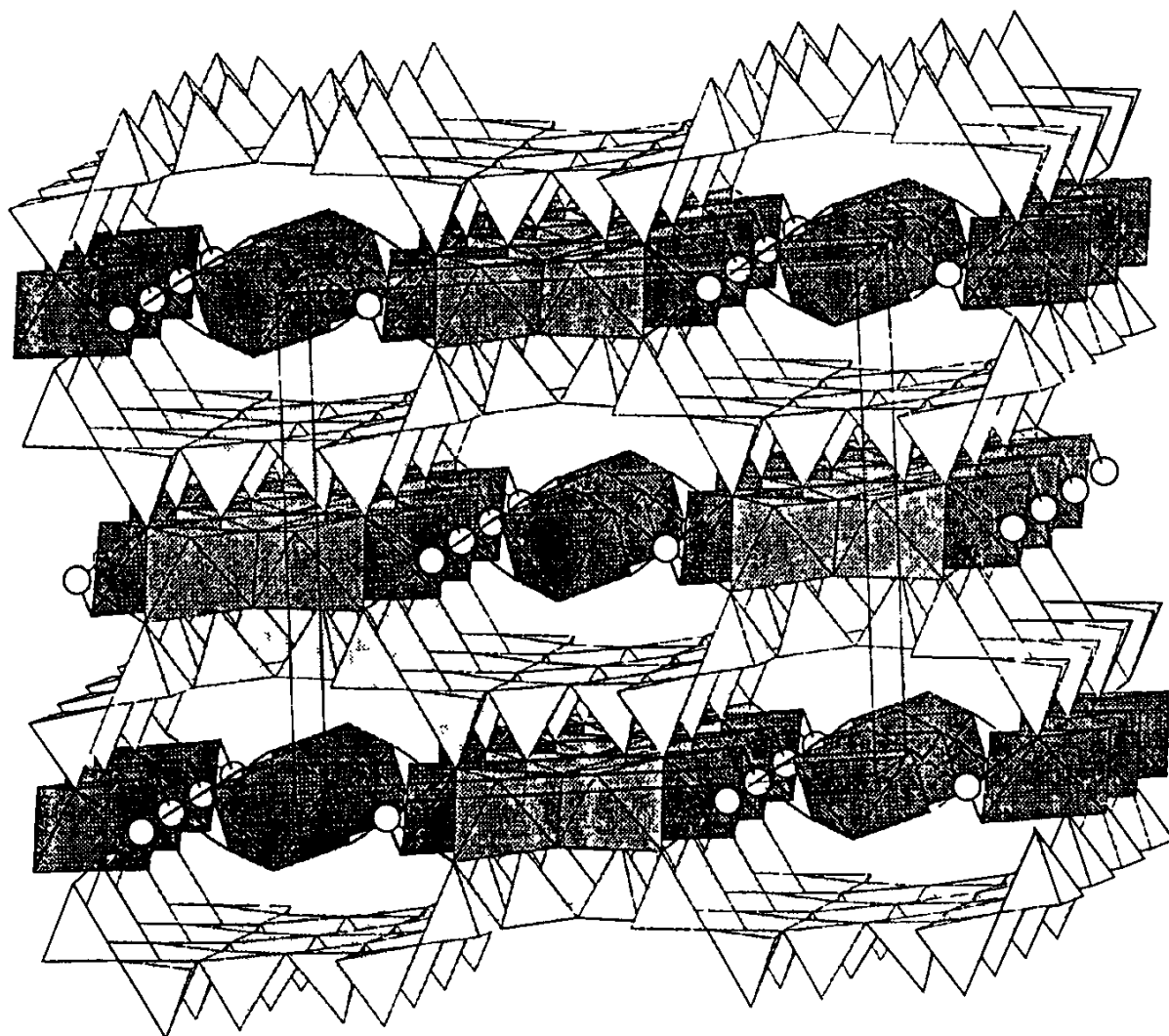


*б*

**Рис 5 3 Общий вид синхротрона в Европейском центре синхротронного излучения, Гренобль (а)  
Схематическое изображение синхротронного источника рентгеновских лучей (б)**

Большая интенсивность и малая расходимость пучка синхротронного излучения весьма полезны при структурных исследованиях очень мелких кристаллов. Именно таким путем была получена четкая дифракционная картина от монокристалла флюорита с ребром около 0,006 мм. С помощью достаточно мощной (3 кВт) рентге-

новской трубки аналогичную картину удалось получить от кристалла флюорита с объемом почти в 1000 раз большим. Расходимость генерируемого в синхротроне луча оказывается на два порядка меньше по сравнению с обычной рентгеновской установкой. Угол полураствора конуса пучка освещающих кристалл лучей (рис 5 3,б) оценивается величиной релятивистского фактора  $\gamma^{-1}$ , связанного со скоростью вращения электрона ( $V$ ) в синхротроне  $\gamma^{-1} = \sqrt{1 - (V/c)^2}$ , где  $c$  – скорость света. Соответственно с этой же величиной связана и энергия электрона ( $E$ )  $E = \gamma mc^2$ , где  $m$  – масса электрона.

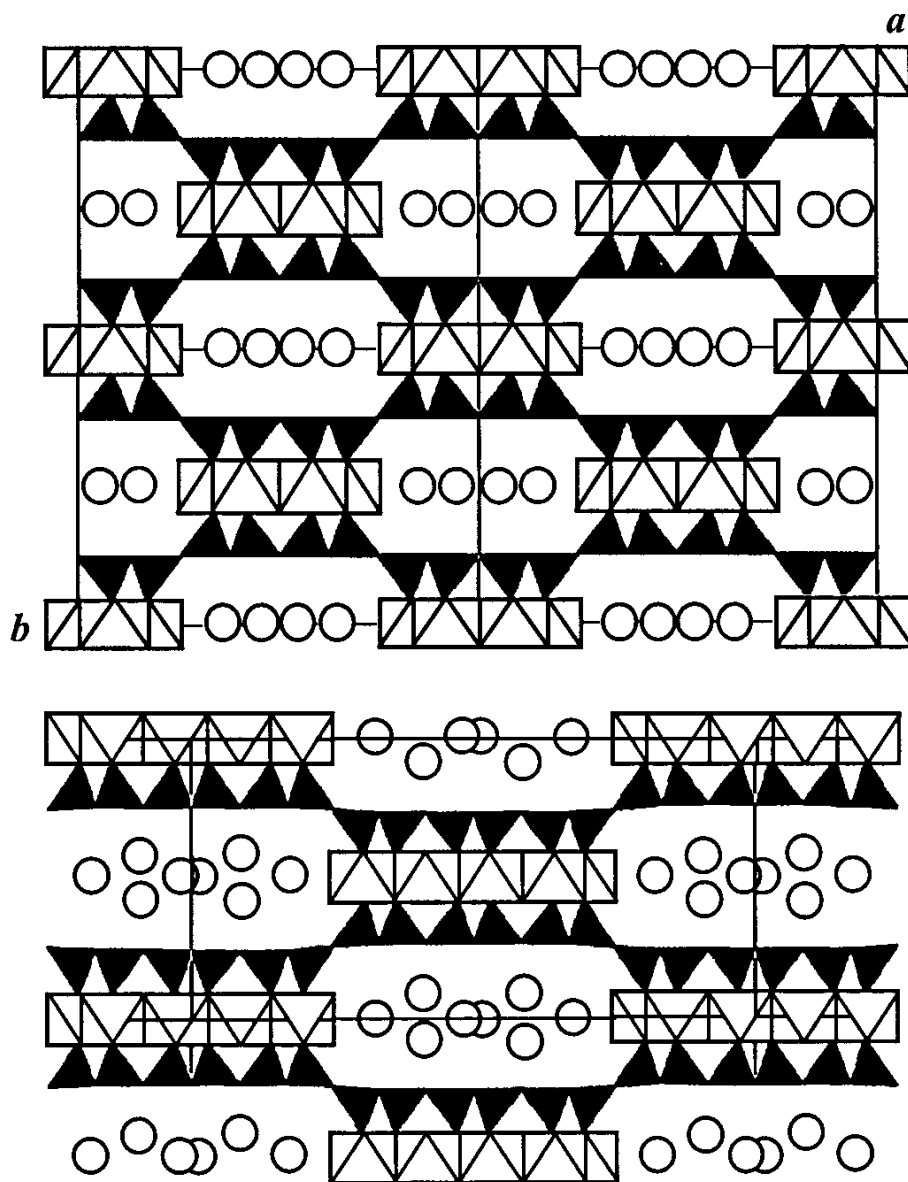


**Рис 5 4 Объемное изображение структуры раита**

Ленты Mn и Na октаэдров (темно серый цвет) зажаты между слоями из (Si O) тетраэдров (светло серый цвет) белые кружки – атомы Ti

Новые возможности связанные с использованием синхротронного излучения, позволили недавно расшифровать структуру раита – силиката со сложным составом –  $\text{Na}_3\text{Mn}_3\text{Ti}_{0.25}[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Этот гидратированный Na, Мп-силикат был открыт в 1973 г в пегматитовой жиле Юбилейная, в пределах Ловозерского щелочного массива на Кольском полуострове. Название минералу дано в честь международной экспедиции, возглавлявшейся норвежским путешественником Т Хейердалом на плоту "Ра". Структурное исследование выполнено на игольчатом кристалле раита с диаметром ~0,003 мм (диаметр человеческого волоса ~0,06 мм)



**Рис 5.5 Структура палыгорскита (а) и сепиолита (б) с выделенными октаэдрическими лентами, зажатými между кремнекислородными слоями**

В структуре сепиолита заметно расширение модулей по сравнению со структурой палыгорскита в полостях смешанных каркасов обеих структур расположены молекулы воды

Сбор экспериментальных данных проведен в Европейском центре синхротронных исследований, Гренобль, Франция. Дифракционная картина зарегистрирована при 73 разных ориентациях кристалла с использованием позиционно-чувствительного детектора. Оказалось, что в основе структуры раита каркас из кремнекислородных слоев, контактирующих с лентами из Mn- и Na-октаэдров (рис 5 4). Туннели образующегося каркаса частично заселены Na-октаэдрами.

Тетраэдрические кремнекислородные слои характеризуются так называемой инверсией, проявляющейся в смене ориентации у тетраэдров в соседних выделяющихся в слое лентах из двух пироксеновых цепочек (см рис 2 41,а). Такие же тетраэдрические слои ранее были установлены в структуре палыгорскита  $Mg_5[Si_8O_{20}](OH)_2 \cdot 8H_2O$ , тогда как в слоях другого водного Mg-силиката – сепиолита  $Mg_8[Si_{12}O_{30}](OH)_4 \cdot 12H_2O$ , смена ориентации в тетраэдрических слоях осуществляется через три цепочки (см рис 2 41,б). Структура раита может служить иллюстрацией ряда новых кристаллохимических концепций. В 1997 г практически одновременно с опубликованием структуры раита группа исследователей во главе с проф. Дж. Феррарисом (Университет Турина) предложила структурную модель нового щелочного силиката-калиферсита  $K_5Fe_7^{3+}[Si_{20}O_{50}](OH)_6 \cdot 12H_2O$ , открытого также на Кольском полуострове. Чрезвычайно интересным представляется чередование в этой структуре блоков (модулей) раита – палыгорскита и сепиолита (рис 5 5). Это кристаллохимическое явление, предполагающее рассмотрение структурных серий в виде сочетания в разных отношениях однотипных блоков, получило название *полисоматизм* и в последние годы все чаще выявляется при исследовании структур минералов. Таким образом, если обозначить структурные модули палыгорскита символом (P), а сепиолита – (S), то обозначение построенной из них структуры калиферсита соответствует символу  $P_1S_1$ . Этот минералогический ряд может служить иллюстрацией нового подхода к анализу кристаллических структур, предполагающего рассмотрение их модулярных аспектов и позволяющего расширить теоретические основы для структурной систематики минералов и предсказания еще не исследованных структурных типов.



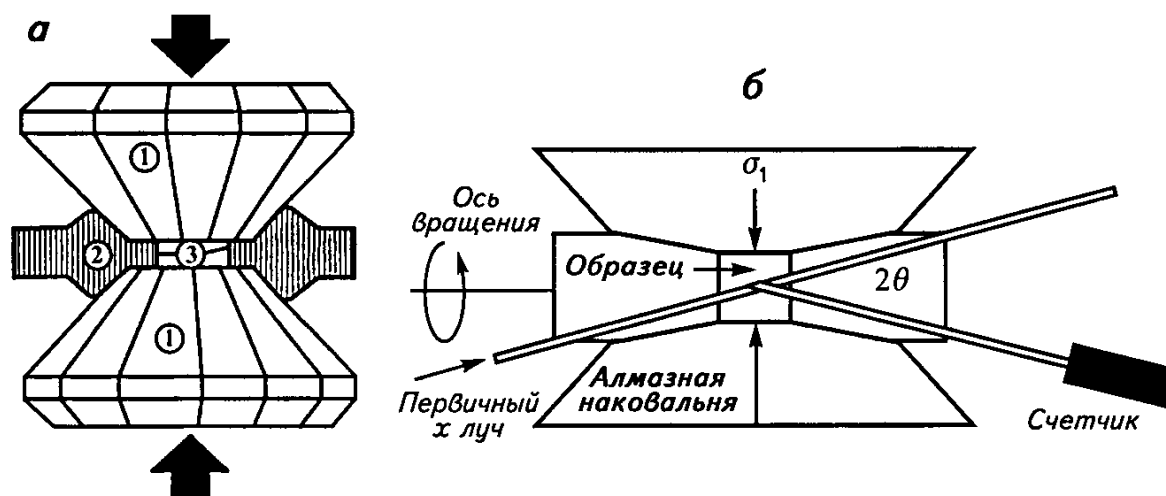
## 5.2. Дифракция при высоких давлениях; минералы глубинных геосфер

Одна из наиболее интригующих проблем геологии в последние десятилетия связана с исследованием состава и строения глубинных оболочек Земли. Это направление в науках о Земле относится к числу приоритетных, поскольку более 90% вещества Земли находится под давлением, превышающим 1 ГПа.

В настоящее время структуры неорганических соединений описываются 4000 структурными типами (по данным базы данных *TUPIX* на конец 1995 г. неорганические кристаллы, исключая оксиды и галогениды, описываются 3600 структурными типами). Относящиеся к неорганическим соединениям минералы, слагающие верхнюю оболочку Земли – земную кору и глубинную мантию, по своему структурному разнообразию заметно различаются между собой. При этом сотни структурных типов характерны для минералов земной коры, тогда как минералы глубинных геосфер описываются лишь ~10 структурными типами. Число прямых данных о составе глубинных областей Земли весьма ограничено – они все еще недоступны исследователям. Особое место в этом отношении занимает образец из кимберлитовой трубки Лесото в Южной Африке, который рассматривается как представитель мантийных пород, залегающих на глубине порядка 250 км. Керн, поднятый из самой глубокой в мире скважины, пробуренной на Кольском полуострове и достигшей отметки 12262 м, существенно расширил научные представления о глубинных горизонтах земной коры – тонкой приповерхностной пленки земного шара. Вместе с тем новейшие данные геофизики и экспериментов, связанных с исследованием структурных превращений минералов уже сейчас позволяют смоделировать многие особенности строения, состава и процессов, происходящих в глубинах Земли, знание которых способствует решению таких ключевых проблем современного естествознания, как формирование и эволюция планеты, динамика земной коры и мантии, источники минеральных ресурсов, оценка риска захоронения опасных отходов на больших глубинах, энергетические ресурсы Земли и ряда других.

В связи с этим следует выделить относительно новую рентгенодифракционную методику, успешно применяемую в последние три десятилетия для исследования закономерностей структурных изменений и превращений минералов, которые находятся в лабораторных условиях под воздействием высоких давлений и температур, характерных для глубинных геосфер.

В эксперименте обычно используются рентгеновские камеры с алмазными наковальнями, которые представляют собой маленькие усеченные пирамиды с диаметром верхнего основания примерно 0,5 и высотой 2,5 мм (рис 5 6) Между ними зажата стальная шайба толщиной около 0,2 и отверстием диаметром 0,5 мм, которое заполняется каплей жидкости (обычно смесь этилового и метилового спиртов), передающей давление. Внутри такой миниатюрной “камеры” помещают исследуемый кристаллик и мелкие кусочки рубина, по сдвигу линии люминесценции которого определяют создаваемое при сближении наковален давление. В эксперименте оно может достигать 1 млн ат. В последнее время в практике рентгеновских высокобарических экспериментов началось использование модифицированной камеры высокого давления, изображенной на рис 5 6б. В этой камере направляемый на образец полихроматический X-луч из синхротронного источника составляет угол  $84^{\circ}$  с осью алмазных наковален. Дифракционные отражения регистрируются энергодисперсионным детектором, ориентированным под углом  $2\theta = 12^{\circ}$  по отношению к первичному пучку. В ходе эксперимента камера поворачивается вокруг оси, перпендикулярной к оси камеры.



**Рис 5.6. Схематическое изображение ячейки высокого давления с алмазными наковальнями (1), стальная шайба (2); пустое пространство цилиндрической формы (диаметром 0,5 мм), которое заполнено жидкостью (для создания гидростатического давления) и в которое закладывается исследуемый кристалл, а также рубин (для оценки величины давления) (3) (а)**

**Схема модифицированной рентгеновской камеры высокого давления. Направление сжатия ( $\sigma_1$ ) параллельно оси алмазных наковален (по Г-Р. Венку и др.) (б).**

При этом открываются более широкие возможности для вывода атомных плоскостей в отражающее положение. Уже сейчас таким методом изучено несколько десятков минералов и синтетических соединений. Среди них доминируют силикаты – важнейшие породообразующие, составляющие вместе с кремнеземом около 90% литосферы и характеризующиеся исключительным разнообразием (свыше 100) способов укладки в их структурах кремнекислородных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , которые помимо изолированных группировок могут образовывать кольца, цепочки, слои или каркасы. Однако все это относится к минералам, залегающим на сравнительно небольших глубинах. С увеличением глубины межатомные расстояния Si – O в основных строительных “кирпичах” силикатов – тетраэдрах  $[\text{SiO}_4]$  под действием все усиливающихся внешних давлений постепенно сокращаются. Достижение “критической” длины связи Si – O, равной 1,59 Å, сопровождается изменением тетраэдрической координации Si на октаэдрическую, при которой Si-полиэдры могут соединяться не только по вершинам, но и ребрам и даже граням.

Проведенные эксперименты позволили установить разную сжимаемость химически различных минералов. Количественная оценка этих величин предполагает использование так называемых уравнений состояний  $f(P, V, T) = 0$ , связывающих давление, объем и температуру. В частности, для идеального газа уравнение состояния имеет вид  $PV - RT = 0$ , где  $P$ ,  $V$ ,  $T$  – давление, объем и температура газа, а  $R$  – газовая постоянная (разность теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянной температуре), равная 8,314 Дж/(К моль).

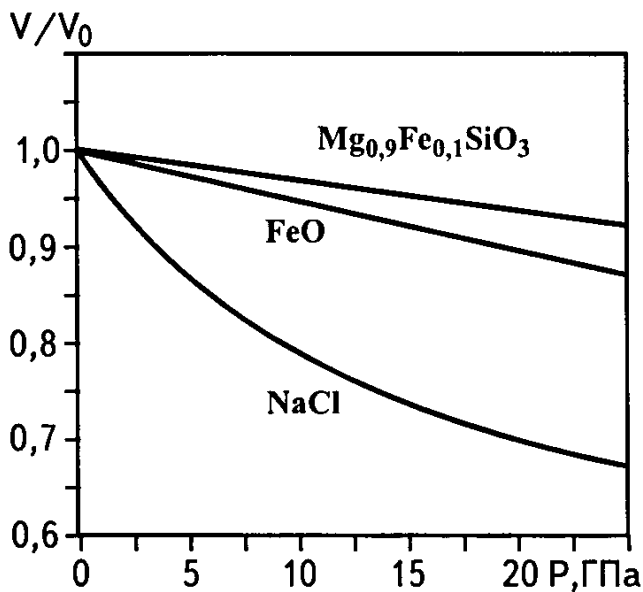
Для жидкостей и твердых тел эффекты влияния температуры и давления принято разделять. При этом изменение объема в зависимости от температуры передается уравнением

$$V = V_0 [1 + \alpha (T - T_0)],$$

где коэффициент термического расширения  $\alpha$  является функцией температуры  $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 T +$

Для давлений, меньших 1 ГПа, сжимаемость  $\beta = \Delta V / V \Delta P$  и обратная ей величина, называемая модулем объемного сжатия ( $K = 1/\beta$ ), практически постоянны, и уравнение состояния имеет вид  $V = V_0 (1 - P/K)$ . Относительное изменение объема  $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$  со структурой перовскита, вюститита и галита при возрастании давления показано на рис. 5.7. При этом заметна более высокая сжимаемость галита по сравнению с таковой у оксидов, обусловленная более слабыми межатомными связями в его структуре.

Рис 5.7 Типичные кривые сжимаемости для кристаллов  
(данные Мао с соавторами, 1969 и 1991)



Обобщение полученных с использованием рентгеновских камер высокого давления результатов позволило сформулировать ряд принципов кристаллохимии высоких давлений и температур, расширяющих научные представления о состоянии вещества в глубинных оболочках Земли (Урусов, Пушаровский, 1984, 1986). Наряду с этими заключениями в последние годы

были получены новые кристаллохимические данные, позволяющие связать структурные перестройки минералов с новой моделью строения глубинных геосфер (Ю. М. Пушаровский, Д. Ю. Пушаровский, 1999).

### 5.2.1. Состав верхней мантии

Проблема состава, структуры и минеральных ассоциаций глубинных земных оболочек, или геосфер, конечно, еще далека от окончательного решения, однако новые экспериментальные результаты и идеи существенно расширяют и детализируют соответствующие представления.

Уже сейчас многие фиксируемые в глубинных геосферах скачки в скоростях сейсмических волн коррелируют со структурными перестройками мантийных минералов (рис. 5.8).

Большой интерес представляет попытка согласовать структурно-минералогические и геофизические данные, относящиеся к верхней мантии. Уже около 20 лет допускается, что увеличение скоростей сейсмических волн на глубине ~410 км преимущественно связано со структурной перестройкой оливина  $\alpha$ - $(Mg,Fe)_2SiO_4$  в вадслеит  $\beta$ - $(Mg,Fe)_2SiO_4$ , сопровождающейся образованием более плотной фазы с большими значениями коэффициентов упругости. Согласно геофизическим данным, на таких глубинах в недрах Земли скорости сейсмических волн возрастают на 3-5%, тогда как структурная перестройка оливина в вадслеит (в соответствии со значениями их модулей упругости) должна сопровождаться увеличением скоростей сейсмических волн примерно на 13%.

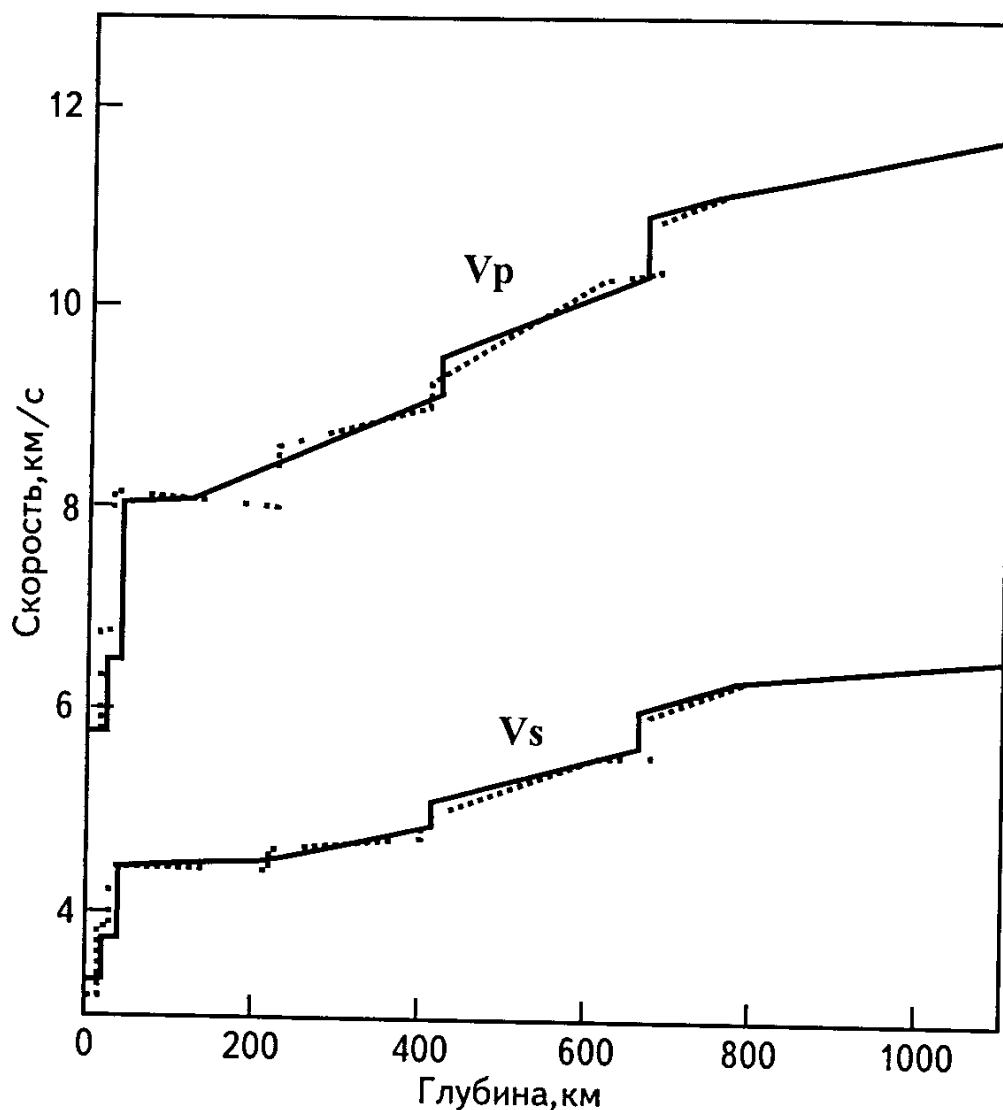
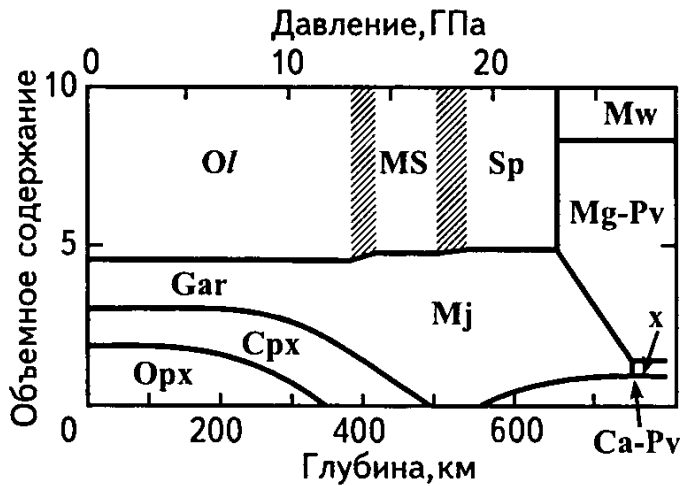


Рис 5 8 Стандартный сейсмопрофиль, характеризующий увеличение скоростей продольных ( $V_p$ ) и поперечных ( $V_s$ ) сейсмических волн в геосферах

Преодоление этих противоречий можно связать с недавно предложенной более полной моделью верхней мантии (Росс, 1997), допускающей вхождение атомов Fe и H в структуру вадслеита, что приводит к уменьшению ее жесткости и соответственно уменьшению скоростей распространения сейсмических волн, проходящих сквозь данный минерал. В целом минералогический состав этой части верхней мантии представляется более или менее ясным. Если говорить о пиролитовой минеральной ассоциации (табл. 5.1), то ее преобразование вплоть до глубин ~800 км исследовано достаточно детально и в обобщенном виде представлено на рис. 5.9. При этом глобальной сейсмической границе на глубине 520 км соответствует перестройка вадслеита  $\beta$ - $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  в рингвудит —  $\gamma$  модификацию  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  со структурой шпинели.

Рис 5 9 Изменение объемных пропорций минералов пиrolита при возрастании давлений (глубин)

*Ol* – оливин, *Gar* – гранат, *Срх* – моноклинные пироксены; *Орх* – ромбические пироксены; *MS* – модифицированная шпинель, или вадслеит; *Mj* – меджорит; *Mw* – магнезиовюстит; *Mg-Pv* – (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> со структурой перовскита; *Ca-Pv* – CaSiO<sub>3</sub> со структурой перовскита; *X* – предполагаемые Al содержащие фазы со структурами типа ильменита, Ca феррита и/или голландита



Трансформация пироксена (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> в гранат Mg<sub>3</sub>(Fe, Al, Si)<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> осуществляется в верхней мантии в более широком интервале глубин. Таким образом, вся относительно гомогенная оболочка в интервале 400-600 км верхней мантии в основном содержит фазы со структурными типами граната и шпинели.

Таблица 5 1

Минеральный состав пиrolита, по Л.Лиу

Минерал	Химическая формула	Объемное содержание, %
Оливин (Fo <sub>89</sub> )	(Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	57
Ромбический пироксен	(Mg, Fe)SiO <sub>3</sub>	17
Моноклинный пироксен (омфацит)	(Ca, Mg, Fe) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	12
Гранат (пироп)	(Mg, Fe, Ca) <sub>3</sub> (Al, Cr) <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	14

Все предложенные в настоящее время модели состава мантийных пород допускают содержание в них Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве ~4% мас, которое также влияет на специфику структурных превращений. При этом отмечается, что в отдельных областях неоднородной по составу верхней мантии Al может быть сосредоточен в таких минералах, как корунд Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или кианит Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, который при давлениях и температурах соответствующих глубинам ~450 км трансформируется в корунд и стишовит. Оба эти минерала сохраняются не только в низах верхней мантии, но и глубже.

Важнейший компонент химического состава зоны 400-670 км – вода, содержание которой, по ряду оценок, составляет ~0,1% мас и присутствие которой, в первую очередь, связывают с Mg-силикатами. Количество запасенной в этой оболочке воды столь значительно, что на поверхности Земли оно составило бы слой мощностью 800 м.

### 5.2.2. Состав мантии ниже границы 670 км

В отношении этой части мантии, на долю которой приходится более половины всех недр Земли, по-прежнему остается много вопросов. В настоящее время большинство исследователей согласно с идеей, что вся эта глубинная (нижняя в традиционном понимании) мантия в основном состоит из перовскитоподобной фазы  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ , на долю которой приходится около 70% объема нижней мантии (40% объема всей Земли), и магнезиовюстита  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$  (~20%). Оставшиеся 10% составляют стишовит и оксидные фазы, содержащие Ca, Na, K, Al и Fe, кристаллизация которых допускается в структурных типах ильменита – корунда (твердый раствор  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ), кубического перовскита ( $\text{CaSiO}_3$ ) и Ca-феррита ( $\text{NaAlSiO}_4$ ). Образование этих соединений связано с различными структурными трансформациями минералов верхней мантии. При этом одна из основных минеральных фаз относительно гомогенной оболочки, лежащей в интервале глубин 410-670 км, – шпинелеподобный рингвудит – трансформируется в ассоциацию  $(\text{Mg,Fe})$ -перовскита и Mg-вюстита на рубеже 670 км, где давление составляет ~24 ГПа. Другой важнейший компонент переходной зоны пироп  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  испытывает превращение с образованием ромбического перовскита  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  и твердого раствора корунда – ильменита  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  при несколько больших давлениях. С этим переходом связывают изменение скоростей сейсмических волн на рубеже 850-900 км, соответствующем одной из промежуточных сейсмических границ. Трансформация Ca-граната андрадита  $\text{CaFe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$  при давлениях ~21 ГПа приводит к образованию еще одного важного компонента нижней мантии – кубического Ca-перовскита  $\text{CaSiO}_3$ . Молярное отношение между основными минералами этой зоны  $(\text{Mg,Fe})$ -перовскитом  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  и Mg-вюститом  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$  варьирует в достаточно широких пределах и на глубине ~1170 км при давлении ~29 ГПа и температурах 2000-2800К меняется от 2:1 до 3:1. Следует отметить, что объемная доля Mg-вюстита не превышает 19%.

Исключительная стабильность  $MgSiO_3$  со структурой типа ромбического перовскита в широком диапазоне давлений, соответствующих глубинам низов мантии, позволяет считать его одним из первичных компонентов данной геосферы. При этом образцы Mg-перовскита  $MgSiO_3$  были подвергнуты давлению, в 1,3 млн раз превышающему атмосферное, и одновременно на образец, помещенный между алмазными наковальнями, воздействовали лазерным лучом с температурой около 2000К, другими словами, смоделировали условия, существующие на глубинах ~2800 км, т.е. вблизи нижней границы нижней мантии. Оказалось, что ни во время, ни после эксперимента минерал не изменил свою структуру и состав. Таким образом, Л. Лиу, а также Е. Ниттл и Р. Жанлоз пришли к выводу, согласно которому стабильность Mg-перовскита позволяет рассматривать его как наиболее распространенный минерал на Земле, составляющий, по-видимому, почти половину ее массы. Не меньшей устойчивостью отличается и вюстит  $Fe_xO$ , состав которого в условиях нижней мантии характеризуется значением  $x < 0,98$ , что означает одновременное присутствие в его составе  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

Следует отметить, что в преобладающих на больших глубинах перовскитоподобных фазах может содержаться весьма ограниченное количество Fe, а повышенные его концентрации среди минералов глубинной ассоциации характерны лишь для магнезиовюстита. Кроме того для этого минерала доказана возможность перехода под воздействием высоких давлений части содержащегося в нем  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ , остающееся в структуре минерала, с одновременным выделением соответствующего количества нейтрального железа.

Новые данные позволяют несколько расширить набор вероятных для глубокой мантии химических элементов. Например, обоснованная Н. Росс устойчивость магнезита при давлениях, соответствующих глубинам ~900 км, указывает на возможное присутствие углерода в ее составе.

Выделение отдельных промежуточных сейсмических границ, расположенных ниже рубежа 670 км, коррелирует с данными о структурных трансформациях мантийных минералов, формы которых могут быть весьма разнообразными, включая изменение типа химической связи и электронной структуры атомов переходных металлов (переход из высокоспинового в низкоспиновое состояние). Иллюстрацией изменения многих свойств различных кристаллов при высоких значениях физико-химических параметров, соответствующих глубинной мантии, может служить, согласно Е. Ниттл и Р. Жанлозу, зафиксированная в ходе экспериментов при давлениях 70 ГПа (~1700 км) перестройка ионно-ковалентных связей вюстита.



в связи с металлическим типом межатомных взаимодействий Рубеж 1200 км может соответствовать предсказанной на основе теоретических квантово-механических расчетов и впоследствии смоделированной при давлении ~45 ГПа и температуре ~2000К перестройке  $\text{SiO}_2$  со структурой стишовита в структурный тип  $\text{CaCl}_2$  (ромбический аналог рутила  $\text{TiO}_2$ ), а 2000 км – его последующему преобразованию в фазу со структурой, промежуточной между  $\alpha\text{-PbO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , характеризующейся более плотной упаковкой кремний-кислородных октаэдров (данные Л С Дубровинского с соавторами)

Начиная с этих глубин (~2000 км), при давлениях 80-90 ГПа также допускается распад перовскитоподобного  $\text{MgSiO}_3$ , сопровождающийся возрастанием содержания периклаза  $\text{MgO}$  и свободного  $\text{SiO}_2$ . Помимо этого, с использованием метода ЯГРС при давлении ~90 ГПа установлено начало перехода из высокоспинового в низкоспиновое состояние атомов Fe в структуре магнезиовюстита. При несколько большем давлении (~96 ГПа) и температуре 800°C установлено проявление политипии у FeO, связанное с образованием структурных фрагментов типа никелина NiAs (B8), чередующихся с антиникелиновыми доменами, в которых атомы Fe расположены в позициях атомов As, а атомы O – в позициях атомов Ni. В связи с этим следует подчеркнуть, что структура вюстита FeO при высоком давлении характеризуется нестехиометрией состава, дефектами атомной упаковки, политипией, а также изменением магнитного упорядочения, связанного с изменением электронной структуры (HS  $\rightarrow$  LS переход) атомов Fe. Отмеченные особенности позволяют рассматривать вюстит как один из наиболее сложных минералов с необычными свойствами, определяющими специфику обогащенных им глубинных зон Земли вблизи границы D'' (нижняя мантия – ядро). Здесь же отмечается трансформация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  со структурой корунда в фазу с ромбической структурой  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II), экспериментально смоделированная при давлениях ~100 ГПа, т.е. на глубине ~2200-2300 км.

Можно прогнозировать, что новые данные о структурных изменениях минеральных фаз на больших глубинах позволят найти адекватную интерпретацию и другим важнейшим геофизическим границам, фиксируемым в недрах Земли. Общее заключение таково: на таких глобальных сейсмических рубежах, как '410' и '670', происходят значительные изменения в минеральном составе мантийных пород. Минеральные преобразования отмечаются также и на глубинах ~850, 1200, 1700, 2000 и 2200-2300 км, т.е. в пределах нижней мантии. Это – весьма важное обстоятельство, позволяющее отказаться от представления о ее однородной структуре.

### 5.3. Изучение усложняющих реальную структуру явлений; структурная модуляция

Использование синхротронного излучения значительно расширяет возможности изучения структурных перестроек под влиянием температуры, давления и химических деформаций, обусловленных изоморфными замещениями в структурах минералов. Начало таких перестроек нередко фиксируется по появлению слабых так называемых сателлитных отражений, зарегистрировать которые часто оказывается возможным лишь с использованием мощного синхротронного пучка рентгеновских лучей и позиционно-чувствительных детекторов. Присутствие этих отражений означает, что в кристалле “пошел процесс” структурной перестройки, в результате которого часть атомов остается на прежних местах, а другая – несколько сдвигается со своих положений. Это кристаллохимическое явление получило название *структурной модуляции*, которая в последнее время все чаще выявляется в структурах минералов, синтетических соединений и может рассматриваться как одно из явлений, усложняющих реальную структуру.

Долгое время считалось, что структуры кристаллов характеризуются строгой периодичностью в трех измерениях, хотя еще в начале XX в. выявились кристаллы без четкой периодичности. Однако эти данные оставались без внимания вплоть до начала 70-х годов. В качестве первых примеров модулированных кристаллов можно назвать соединения, магнитные структуры которых характеризовались спиральной ориентацией спиновых моментов, в результате чего периодичность расположения “магнитных” атомов оказывалась несоразмерной (см. ниже) с периодичностью основной структуры. Вскоре выявились и другие кристаллы такого рода. Это  $\gamma$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а также позднее открытый его природный аналог – натрит,  $\text{NaNO}_2$  и тиомочевина, аperiodичность которых определялась несоразмерной модуляцией. Сейчас уже известны сотни соединений, в том числе и большая группа минералов, которые характеризуются структурами без строгой периодичности решетки.

В качестве примера исследований этого явления рассмотрим этапы расшифровки структуры K,Nb-силиката  $\text{K}_4(\text{NbO})_2[\text{Si}_8\text{O}_{21}]$ , которую предполагалось провести на основе данных по ранее опубликованному Cs,Nb-аналогу. Однако довольно неожиданно оказалось, что ребро  $a$  его элементарной ячейки увеличено в 5 раз. Постепенно выяснилось, что структура K,Nb-силиката характеризуется модуляцией, которая в данном случае определяется заменой более крупно-

го Cs на более мелкий K. Последствия таких неравноценных атомных смещений в структуре K, Nb силиката показаны на рис 5 10, где хорошо видно, как вдоль оси  $a$  меняется разворот  $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров, вызывая увеличение периода вдоль этого направления

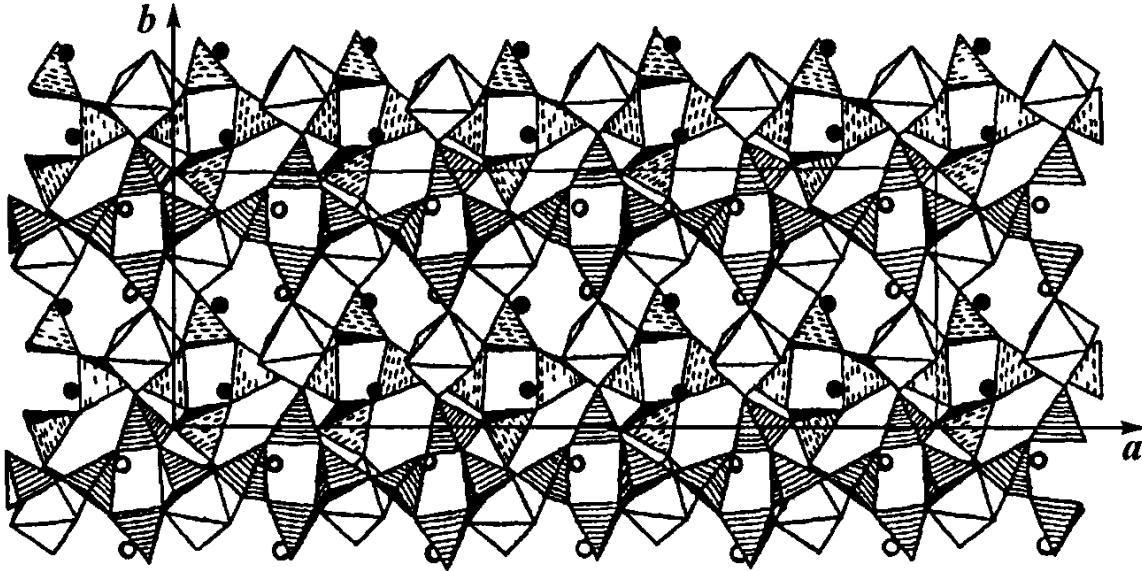
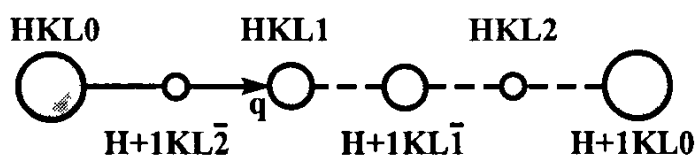


Рис 5 10 Модулированная структура K,Nb-силиката  $\text{K}_4(\text{NbO})_2[\text{Si}_8\text{O}_{21}]$   
Вдоль оси  $[001]$  заметен разворот Si тетраэдров, определяющих соразмерную модуляцию

Появление сателлитных рефлексов, связанное со структурной модуляцией, может рассматриваться как явление, усложняющее дифракционную картину, для описания обратной решетки которой требуется более трех векторов. Как следует из рис 5 11, в обратной решетке модулированной структуры K,Nb-силиката между двумя соседними вдоль оси  $a^*$  рефлексами расположено еще четыре. Их положение на дифракционной картине можно охарактеризовать, используя четвертый индекс, значение которого определяется так называемым вектором модуляции – еще одним репером обратной решетки модулированных структур. В данном случае вектор модуляции  $q = 0,4a^*$ . При таком выборе вектора модуляции сателлитные рефлексы разбиваются на два набора – с четными и нечетными четвертыми индексами. Те, у которых четвертый индекс четный, имеют большие интенсивности, а с нечетным четвертым индексом – меньшие интенсивности. Такой способ описания дифракционной картины упрощает определение модулированных структур, для расчета которых в настоящее время широко используется программа JANA, разработанная чешским кристаллографом В. Петричком.

Рис 5 11 Ось  $a^*$  в обратной решетке  $K_4(NbO)_2[Si_8O_{21}]$

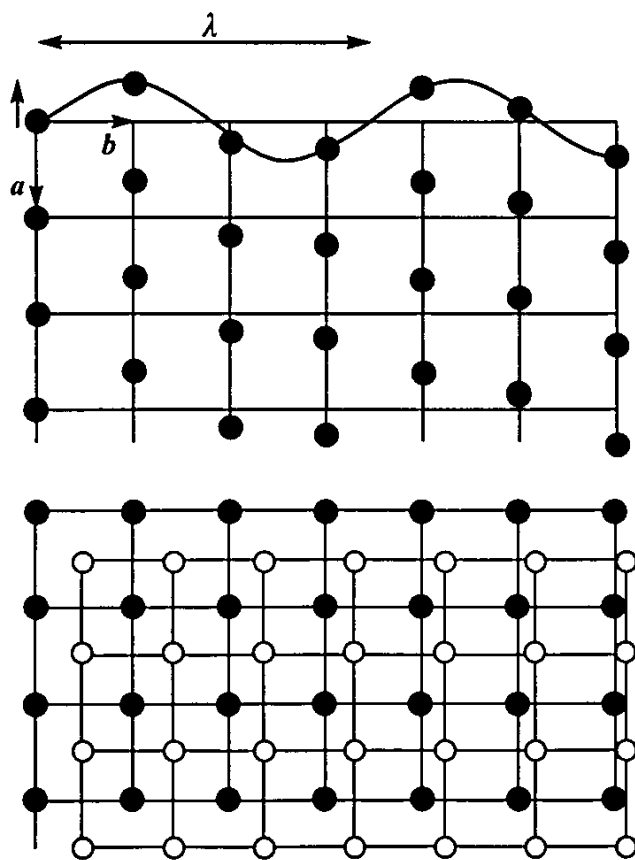
Положение рефлексов расположенных на этой оси, определяется четырьмя индексами



Рассмотренная структура К,Nb-силиката характеризуется относительно простым типом модуляции, называемой *соразмерной*, при которой период повторяемости увеличивается в целое число раз

В структурах с *несоразмерной модуляцией* смещения атомов нарушают строгую периодичность всей структуры (рис 5 12,а) Наконец, третий – еще более сложный тип модуляции – возникает при проращении двух структур, характеризующихся несоразмерными периодами элементарных ячеек (рис 5 12,б) Такие структуры называются *композиционными*

В связи с рассмотрением структурной модуляции стоит отметить, что в основе рентгеновской кристаллографии прошлых десятилетий стоял поиск совершенного монокристалла, дающего “идеальную” дифракционную картину Вместе с тем информация, получаемая в результате структурных исследований несовершенных кристаллов, оказывается значительно продуктивнее и открывающей новые возможности для выявления корреляций между составом, структурой и условиями кристаллогенезиса минералов и их синтетических аналогов

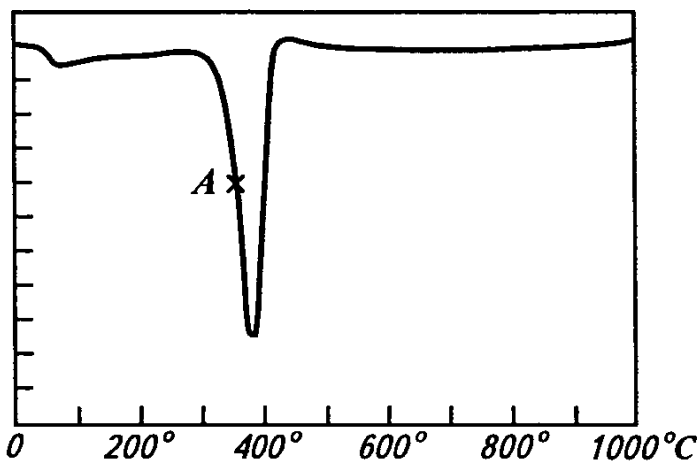


В качестве примера рассмотрим кристаллохимический анализ структурной трансформации гетита в гематит, механизм которой был детально рассмотрен португальским кристаллографом Ж Лима-де-Фариа

Рис 5 12 Формализованное представление несоразмерной (а) и композиционной (б) структур (по Шварценбаху)

Рис 5 13 Кривая ДТА гетита (по МакКензи)

Прежде всего, при прогреве гетита на дифракционной картине выявились сателлитные рефлексы, сначала расположенные вблизи дифракционных отражений гематита, что указывало на некоторую стадийность протекания топок-сической реакции преобразования гетита в гематит,



связанную с упорядочением структурно-изменяющихся областей. При относительно более высоких температурах (~350°C) сателлитные рефлексы заменялись на диффузные области, свидетельствовавшие о нарушении периодичности в расположении областей с промежуточной между гетитом и гематитом структурой и исчезающие при дальнейшем прогреве. Температура 350°C, характеризующая начало фазового перехода гетит – гематит, была определена по данным дифференциально-термического анализа и зафиксирована на половине высоты пика, связанного с соответствующей потерей веса в образце (рис 5 13)

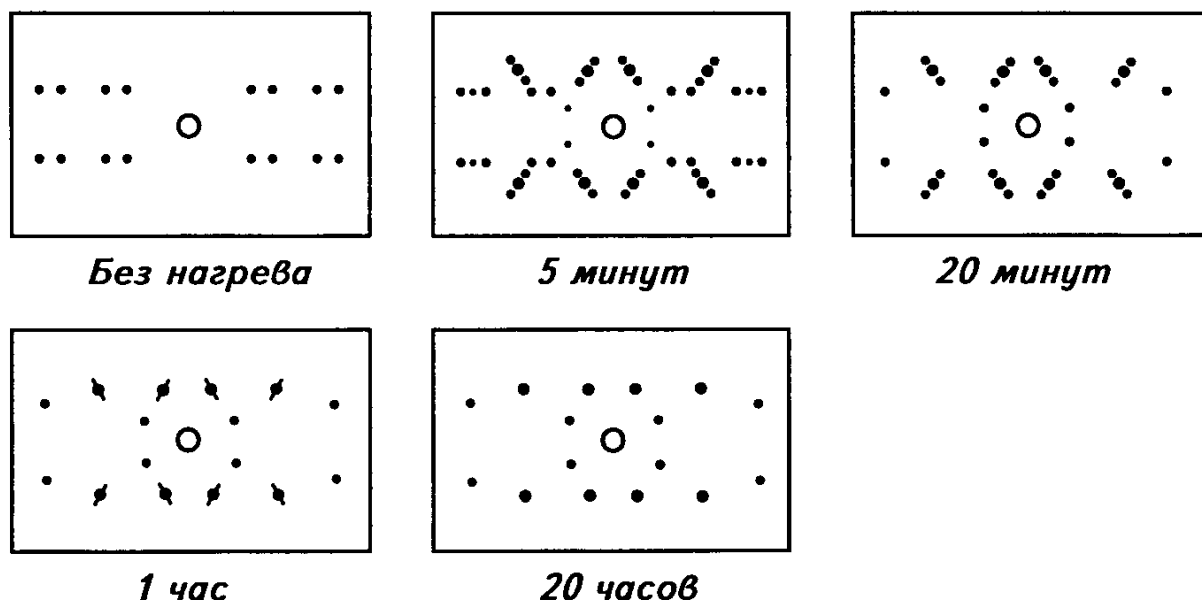
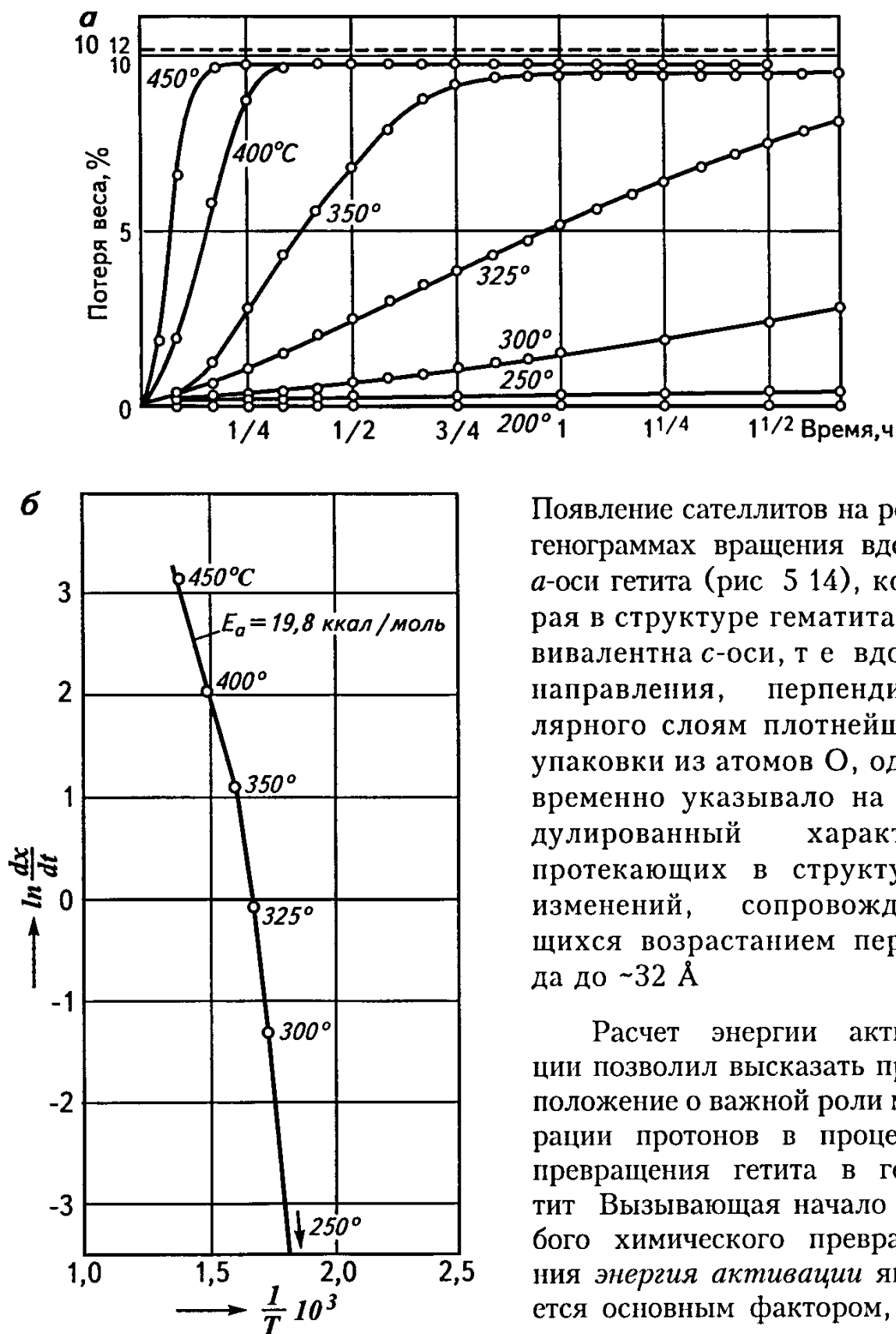


Рис 5 14 Схематическое изображение рентгенограмм качания вдоль а – оси гетита до нагревания и при прокаливании при 350°C в течение различных временных промежутков (по Лима-де-Фариа)

Рис 5 15 Кривая обезвоживания гетита при разных температурах (а) Температурная зависимость константы скорости обезвоживания гетита (б) (по Лима-де-Фариа)



Появление сателлитов на рентгенограммах вращения вдоль  $a$ -оси гетита (рис 5 14), которая в структуре гематита эквивалентна  $c$ -оси, т.е. вдоль направления, перпендикулярного слоям плотнейшей упаковки из атомов  $O$ , одновременно указывало на модулированный характер протекающих в структуре изменений, сопровождающихся возрастанием периода до  $\sim 32 \text{ \AA}$

Расчет энергии активации позволил высказать предположение о важной роли миграции протонов в процессе превращения гетита в гематит. Вызывающая начало любого химического превращения энергия активации является основным фактором, определяющим скорость реакции

Поэтому, зная скорость реакции, можно рассчитать энергию активации. Скорость реакции определяется на основе потери массы в единицу времени ( $dx/dt$ ) при разных температурах ( $x$  – потеря массы,  $t$  – время прогрева при конкретной температуре). В данном случае для реакции  $2\text{FeOOH} \Rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  при оценке скорости реакции был использован термогравиметрический метод, или ТГА (рис 5 15,а). Константа скорости реакции  $K = dx/dt = Ae^{E/RT}$ , где  $E$  – энергия активации,  $R$  – константа Больцмана, равная  $1,986 \text{ кал } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ ,  $T$  – значение температуры ( $K$ ). Таким образом,  $\ln K = C - E/RT$ , где  $C$  – константа. Как следует из рис 5 15,б, график зависимости логарифма константы скорости от температуры состоит из двух частей, поскольку константа  $C$  сама зависит от температуры. При этом в области относительно более высоких температур (верхняя часть графика) наблюдается практически прямая зависимость  $\ln K$  от температуры. Продолжив эту часть графика до пересечения с осью ординат ( $E/RT \Rightarrow 0$ ), найдем значение константы  $C$ . Зная из эксперимента величины  $T$  и  $\ln K$ , можно определить значение энергии активации, которое в данном случае составило  $19,8 \text{ ккал/моль}$ .

Следует отметить, что параллельно с реакцией трансформации гетита в гематит исследовалась и реакция превращения диаспора в корунд. Подобие зависимостей  $\ln K$  от температуры в обоих случаях указывало на одинаковый механизм обеих реакций. Кроме того, полученные величины энергий активации  $E$  оказались вполне сопоставимы с ранее опубликованным значением энергии активации процесса диффузии протонов в октаэдрическом каркасе гетита, равным  $16,5 \text{ ккал/моль}$ .

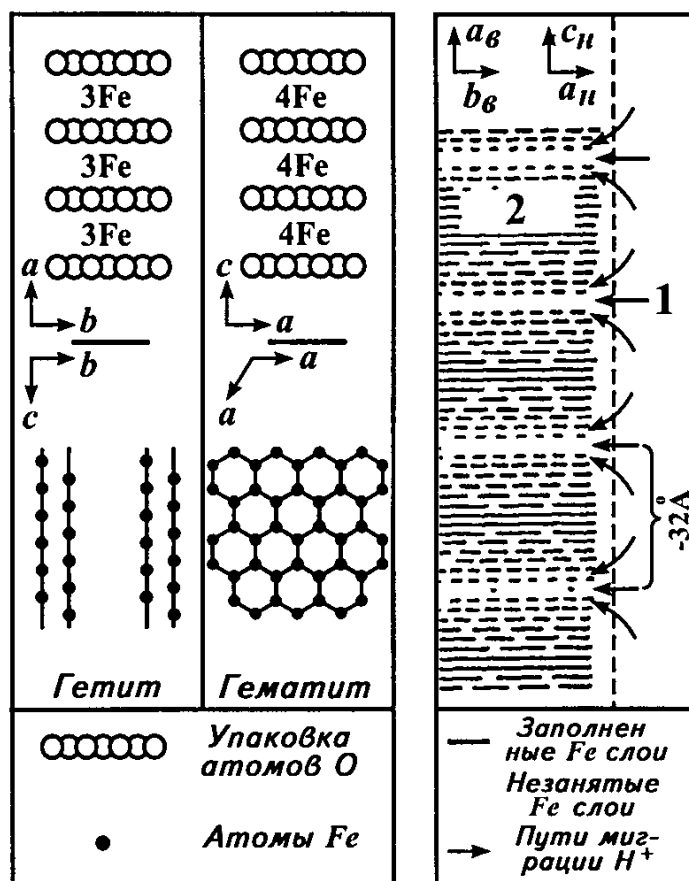


Рис 5 16 Схематическое изображение структур гетита и гематита (а) Образование модулированной структуры с чередующимися фрагментами гетита – донорные области (1) и гематита – акцепторные области (2) (б) (по Лима-де-Фариа)

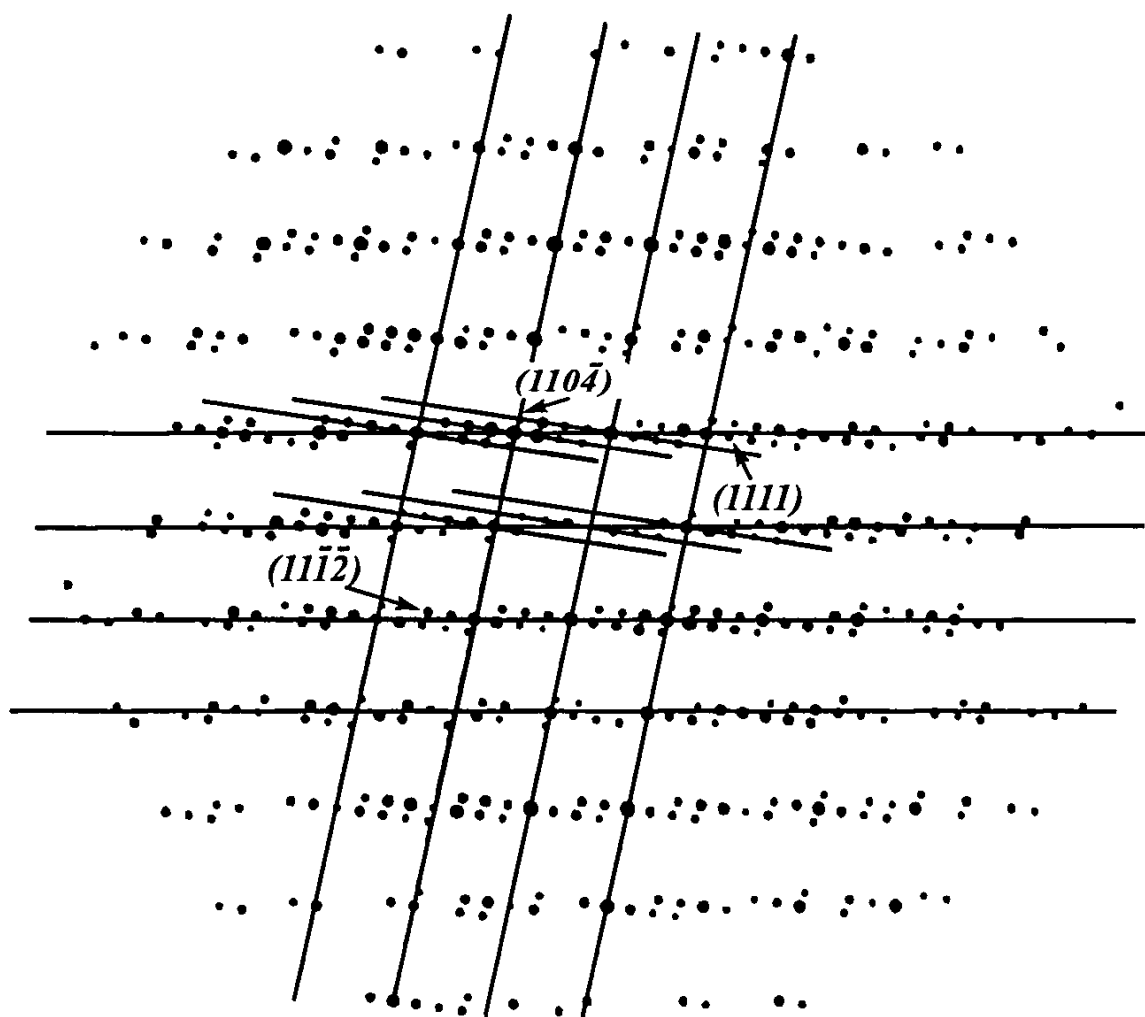


Рис 5 17 Обратная решетка кристалла с несоразмерной модуляцией

Таким образом, была обоснована важная роль протонной миграции в процессе трансформации гетита в гематит

Дальнейшие исследования подтвердили неомогенный механизм этого процесса, при котором вода высвобождается лишь из определенных частей кристалла (донорных областей) Другие части кристалла (акцепторные области) сохраняют плотнейшую упаковку атомов O В донорных областях ОН-группы соединяются с протонами, перешедшими из акцепторных областей с образованием молекул воды, при удалении которых образуются поры Их присутствие было подтверждено оптико-микроскопическим методом

Последующие стадии этого процесса выглядят следующим образом Как известно, в гетите атомы Fe занимают половину октаэдрических пустот, а в гематите – 2/3 В процессе трансформации, когда протоны начинают мигрировать из акцепторных областей, нарушается одномерное линейное распределение атомов Fe в



гетите, которые будут стремиться перегруппироваться с образованием присущего гематиту гексагонального плоского мотива с занятыми центральными позициями внутри шестиугольных колец. Недостаточное количество Fe позволяет сформировать эту конфигурацию лишь в отдельных (акцепторных) фрагментах структуры. Кроме того, для поддержания электронейтральности в эти акцепторные области начинается движение катионов  $Fe^{3+}$  из донорных участков структуры. Таким образом, создаются акцепторные фрагменты, заселенные атомами Fe, которые чередуются с обедненными Fe донорными фрагментами (рис. 5.16). Появление сателлитных рефлексов при этом объясняется периодическим чередованием таких областей вдоль нормали к плоскостям плотнейшей упаковки из атомов O, что соответствует синусоидальной структурной модуляции. Последующий прогрев постепенно приводит к нарушению периодичности в распределении этих областей и сначала к появлению диффузных рефлексов, а затем их полному исчезновению и завершению процесса формирования гематита.

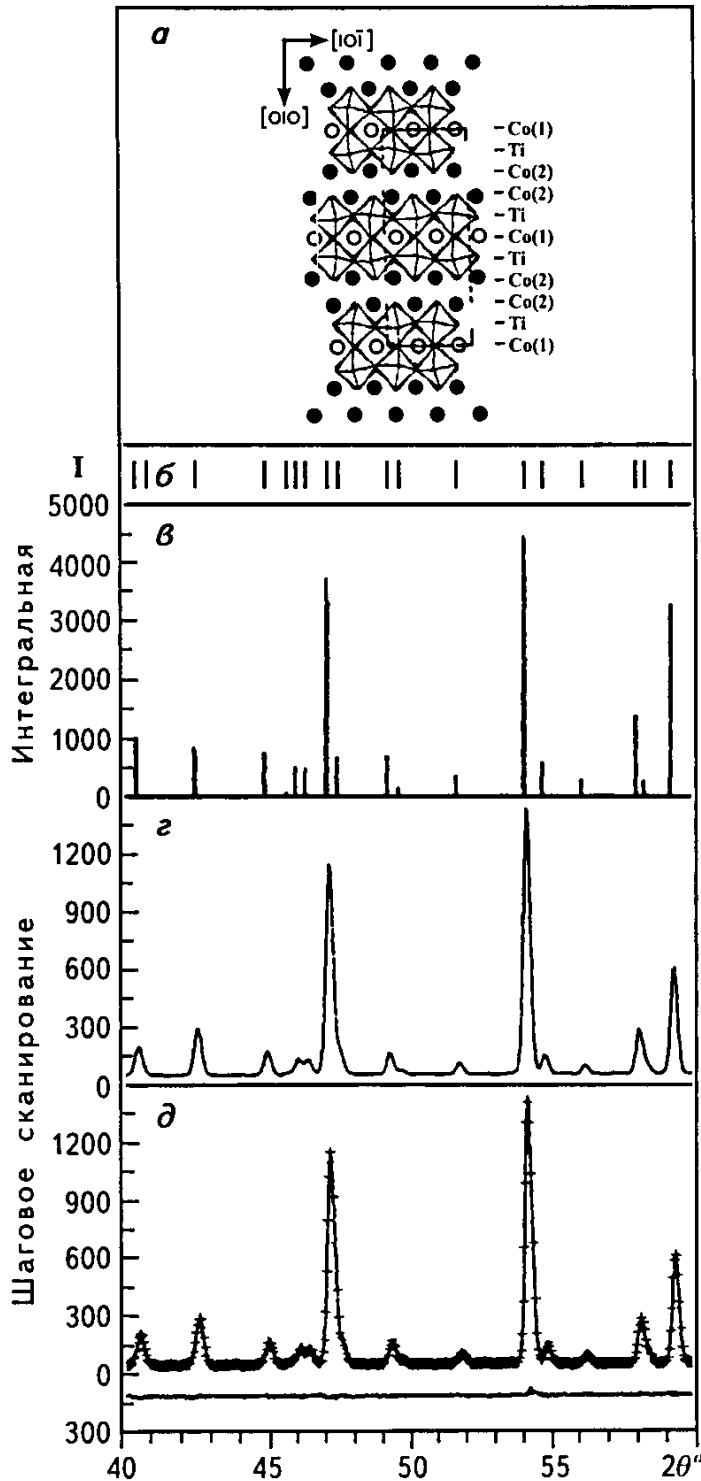
**Задача.** На рис. 5.17 представлена обратная решетка, которая получена с кристалла, характеризующегося модулированной структурой. Определите индексы каких-либо сателлитных рефлексов.

## 5.4. Метод Ритвельда в структурном анализе

Многие минералы, в частности, присутствующие в железомарганцевых конкрециях, глинах и других породах, а также технологически важные материалы очень часто встречаются лишь в виде поликристаллов. Их структурное изучение именно в этом состоянии, которое во многих случаях определяет присущие им промышленно важные свойства и способно играть индикаторную роль в понимании процессов их кристаллогенезиса, потребовало развития в конце 60-х годов порошковой дифракционной техники. Первым и на сегодняшний день основным подходом к решению этой задачи остается метод, предложенный в 1969 г. голландским исследователем Х. М. Ритвельдом и впервые использованный им для определения кристаллических структур окислов урана, образовавших полифазную смесь. Метод основан на гипотезе об определенной структурной модели изучаемого соединения, которая позволяет рассчитать его теоретическую порошковую дифракционную картину.

Рис 5 18 Этапы уточнения структуры  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  по методу Ритвельда

Модель структуры (а) и положения рефлексов в рентгendifракционном спектре (б), полученные на основе параметров элементарной ячейки; интегральные интенсивности рефлексов (в), рассчитанные на основе структурной модели; дифракционная картина, полученная с использованием функции формы пика (г); последний этап, предполагающий сравнение экспериментальных ( $\pm$ ) и расчетных (сплошная линия) данных (д) нижняя кривая отражает разность между  $|y_{iэ} - y_{iв}|$  (по Е Киси)



Все последующие этапы уточнения структуры преследуют цель добиться лучшего соответствия между теоретической (расчетной) и экспериментальной дифракционными картинками (рис 5 18) Иными словами, на основе процедуры уточнения методом наименьших квадратов идет поиск минимума функции

$$S = \sum w_i |y_{iэ} - y_{iв}|,$$

где  $y_{iэ}$  и  $y_{iв}$  — экспериментальное и вычисленное значения интенсивности в  $i$ -й точке дифрактограммы, а  $w_i$  — весовой множитель, обычно равный  $1/\sigma_i^2$  ( $\sigma_i$  — стандартное отклонение при измерении интенсивности в  $i$ -й точке)

Одна из главных экспериментальных особенностей при получении экспериментальной дифрактограммы, которую предполагается ис-

пользовать для уточнения структуры по методу Ритвельда, связана с увеличением времени экспозиции образца, в течение которого идет счет интенсивности дифрагированного луча. Если при рутинной съемке время этой экспозиции составляет 2 с, то в таких экспериментах оно возрастает до 15 с, повышая точность оценки интенсивности. Другая особенность заключается в уменьшении шага сканирования, необходимом при увеличении числа данных, используемых для уточнения структуры. Обычно число точек, в которых измеряется интенсивность, составляет несколько тысяч.

Итак, в основе определения структур методом Ритвельда или полнопрофильного анализа лежит сопоставление расчетных и экспериментальных значений интенсивности дифракционных отражений, которые измеряются в определенных точках дифрактограммы, получаемой при шаговом сканировании образца. Следует иметь в виду, что при таком сравнении расчетная интенсивность складывается из интенсивности фона и интенсивности  $i$ -й точки дифрактограммы. Предположим, что уточняется структура какого-либо соединения из образца, содержащего две фазы. Тогда расчетное значение интенсивности будет равно  $Y_{ia} = Y_{фон} + \sum G_1 Y_1 + \sum G_2 Y_2$ , где  $Y$  – интенсивность рефлекса, связанного с 1-й или 2-й фазами, а  $G$  – так называемая функция формы пика, которая позволяет добиться лучшего соответствия между расчетным и экспериментальным вариантами дифрактограммы. Во всех выражениях этой функции фигурирует величина  $FWHM$  (аббревиатура английских слов Full Width at the Half of the Maximum), т.е. полная ширина дифракционного максимума на половине его высоты, которая, в свою очередь, зависит от угла  $\theta$

$$FWHM = H_{\kappa} = (u \operatorname{tg}^2 \theta + v \operatorname{tg} \theta + w)^{1/2},$$

где  $u$ ,  $v$ ,  $w$  – уточняемые параметры (рис 5 19)

Ширина дифракционных максимумов сильно зависит от условий эксперимента (рис 5 20) и возрастает при увеличении угла  $2\theta$

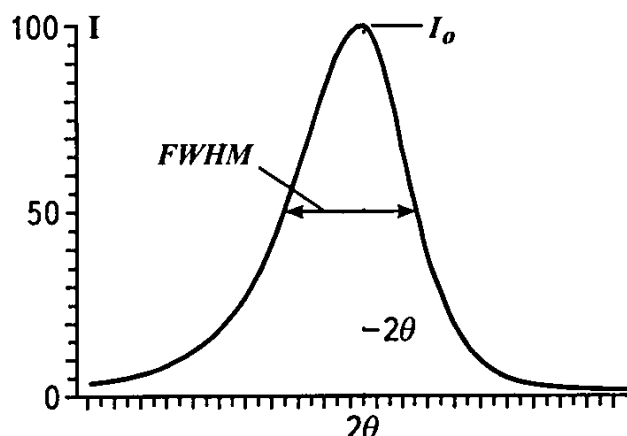
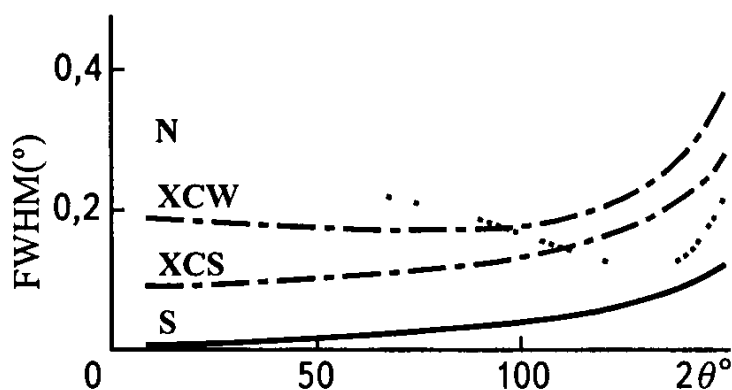


Рис 5 19 Оценка ширины дифракционного максимума на половине его высоты для асимметричного пика

$I_0$  – максимальная интенсивность (по Альману)

Рис 5 20 Зависимость ширины дифракционного максимума на половине его высоты  $FWHM$  от различных условий эксперимента

$N$  – нейтронный дифрактометр;  $XCS$  и  $XCW$  – рентгеновский дифрактометр со щелями Соллера и без них соответственно,  $S$  – синхротронный порошковый дифрактометр



Правильный выбор функции формы пика – одна из наиболее важных задач уточнения структуры по методу Ритвельда. Ведь форма регистрируемого рефлекса зависит от многих пара-

метров – источника излучения, спектра первичного пучка (вспомним, что тип монохроматора и его мозаичность, или макроструктура, оказывают значительное влияние на эту характеристику), расходимости первичного пучка, регулируемой системой щелей, способа регистрации отражения и типа детектора.

Прежде чем привести некоторые выражения, предложенные для функции формы пика, необходимо отметить, что на первых этапах идет уточнение коэффициента приведения к абсолютной шкале, параметров  $b_n$  полинома 5-й степени, которым описывается фон ( $y_{ib} = \sum b_n (2\theta_i)^n$ ), места 0 у счетчика, на основе которого находится расчетное значение угла  $2\theta_k$  брэгговского рефлекса, а также параметров элементарной ячейки. Все эти величины объединяются под общим названием "профильные параметры".

В качестве аргумента в выражениях для расчета функции формы пика используется величина

$$X_k = \Delta\theta_{ik} / H_k,$$

где  $\Delta\theta_{ik} = 2\theta_i - 2\theta_k$ ,  $H_k$  – полная ширина дифракционного максимума  $k$ -го рефлекса на половине его высоты,  $2\theta_i$  – экспериментальное значение Брэгговского угла в  $i$  той точке рентгенограммы, а  $2\theta_k$  –  $k$ -го рефлекса. Смысл этих подстрочных индексов сохраняется и в дальнейшем изложении. В настоящее время в рентгеновской кристаллографии при расчетах по методу Ритвельда в основном используются две формулы, характеризующие функцию формы пика – Псевдо-Войта и Пирсона. Функция Псевдо-Войта представляет собой сочетание аналитических функций Гаусса и Лоренца, форма которого определяется "коэффициентом смещения"  $\eta$ .

$$C_0 \exp(-C_0 X) / \sqrt{\pi H_k} \quad (\text{формула Гаусса}),$$

$$C_1^{1/2} (1 + C_1 X^2)^{-1} / \pi H_k \quad (\text{формула Лоренца}),$$

$$\eta C_1^{1/2} (1 + C_1 X^2)^{-1} / \pi H_k + (1 - \eta) C_0 \exp(-C_0 X) / \sqrt{\pi H_k}$$

(формула Псевдо Войта)

В приведенных выражениях константы  $C_0 = 4 \ln 2$ ,  $C_1 = 4$ , а уточняемая величина  $\eta$  изменяется в пределах  $0 < \eta < 1$ . Среди других выражений, описывающих функцию формы пика, следует отметить формулу Пирсона VII, которая имеет более сложную математическую форму и в зависимости от значений аргумента соответствует формулам Лоренца, Гаусса, а также модифицированной формуле Лоренца. Аппроксимация формы рефлекса на основе формул Гаусса, Лоренца и Пирсона VII приведена на рис 5 21.

Помимо рассмотренных выше параметров, в процессе уточнения рассчитываются величины, характеризующие асимметрию пика ( $Y_{испр} = Y_{выч} A$ , где  $A$  — уточняемый параметр асимметрии), общие тепловые поправки для каждой фазы, а также параметр, характеризующий преобладающую ориентацию кристаллитов в образце (параметр текстурирования).

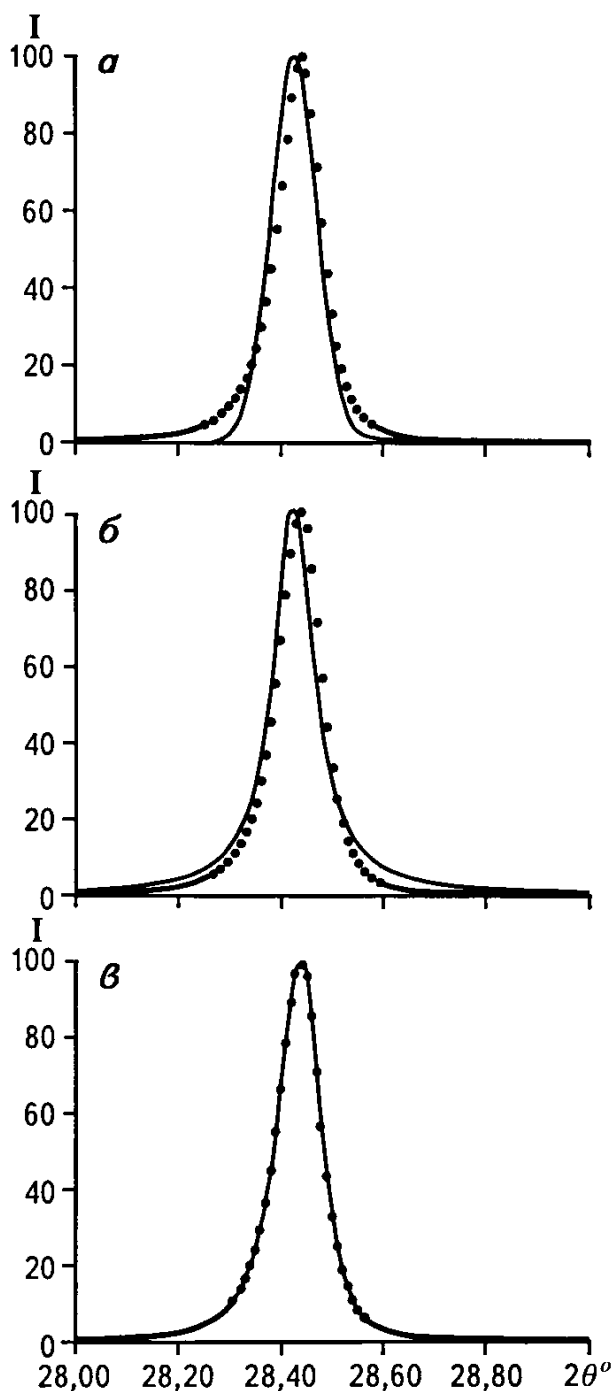


Рис 5 21 Аппроксимация рефлекса (111) кремния на основе формул Гаусса (а), Лоренца (б) и Пирсона VII (в)

Наконец, уточняются координаты базисных атомов, их заселенности, а также индивидуальные тепловые поправки, которые объединяются под названием 'структурные параметры'. Все эти коррекции позволяют добиться лучшего соответствия между вычисленными ( $Y_{\text{выч}}$ ) и экспериментальными интенсивностями

Достоверность проведенного уточнения и правильность выбранной модели оцениваются следующими критериями

$$\text{профильным } R_p = \sum |y_{i3} - y_{i0}| / (\sum y_{i3}),$$

$$\text{весовым профильным } R_{\alpha p} = \left[ \sum w_i |y_{i3} - y_{i0}|^2 / \sum w_i y_{i3}^2 \right]^{1/2},$$

Брэгговским  $R_B = \sum |I_{k3} - I_{k0}| / (\sum I_{k3})$ , где  $I_{k3}$  и  $I_{k0}$  обозначают экспериментальное и расчетное значения интегральной интенсивности Брэгговских отражений,

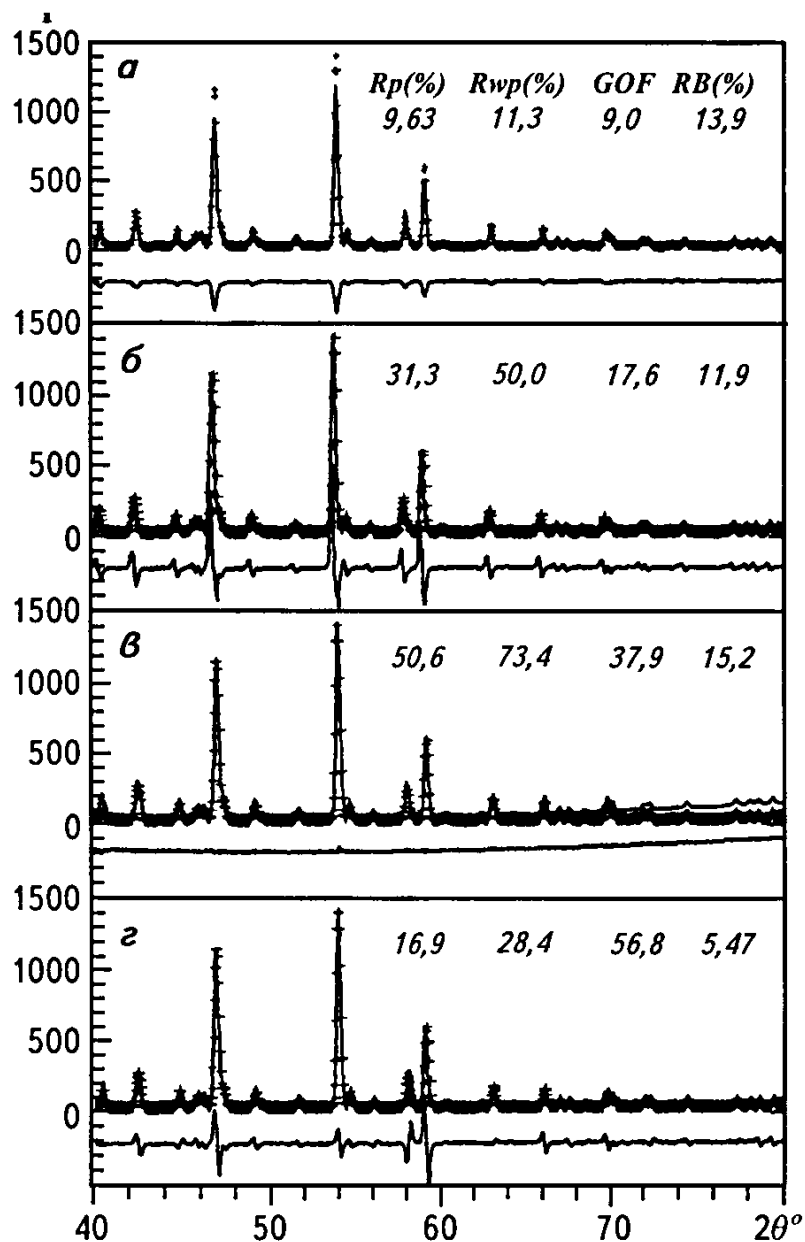
ожидаемым  $R_l = \left[ (N - P) / (\sum w_i y_{i3}^2) \right]^{1/2}$ , где  $N$  и  $P$  – число экспериментально измеренных точек и число уточняемых параметров соответственно,

$GOF = \sum w_i |y_{i3} - y_{i0}|^2 / (N - P) = (R_{\alpha p} / R_l)^2$ , величина которого должна приближаться к 1

Среди приведенных величин наибольшее значение имеют  $R_{wp}$  и  $GOF$

Влияние профильных и структурных параметров на конфигурацию расчетной рентгенограммы  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ , а также на величины критериев достоверности проведенного уточнения отражено на рис 5 22 и 5 23 соответственно

В настоящее время используется много компьютерных программ для уточнения структур по методу Ритвельда. Первая из них была предложена Г М Ритвельдом в 1969 г. Начиная с 1981 г. появилось несколько версий (DBW 2 9, DBW 3 2 и др.) Д Б Уайлса и Р А Янга, которые дали возможность уточнять структуру при наличии в образце двух фаз, а также использовать для аппроксимации дифракционных максимумов четыре различные функции. Р Дж Хилл и С Дж Ховард в 1987 г. расширили применение полнопрофильного анализа, создав программу *LHPM 1*, используя которую можно проводить структурное уточнение вплоть до четырех фаз. Наконец, заслуживает упоминания программа *GSAS*, позволяющая выявлять характер катионного упорядочения в образцах со сложным химическим составом



**Рис 5 22 Коррекция различных параметров на начальных этапах процесса уточнения структуры  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  по методу Ритвельда**

Влияние ошибок связанных с коэффициентом приведения (а), местом нуля дифрактометра (б), уточнением фона (в), параметрами элементарной ячейки (г); нижняя кривая отражает разность между экспериментальными (+) и расчетными (сплошная линия) данными; величины критериев достоверности указаны в правом верхнем углу; их значения на завершающей стадии уточнения составили, %  $R_p = 4,27$ ;  $R_{wp} = 4,99$ ;  $GOF = 1,34$ ;  $R_B = 1,37$  (по Е Киси)

Применение метода Ритвельда сыграло большую роль в исследовании сверхпроводящих оксидных керамик и, в частности, установлении зависимости между температурой перехода в сверхпроводящее состояние и значением стехиометрического коэффициента кислорода в соединениях с составами, близкими  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$

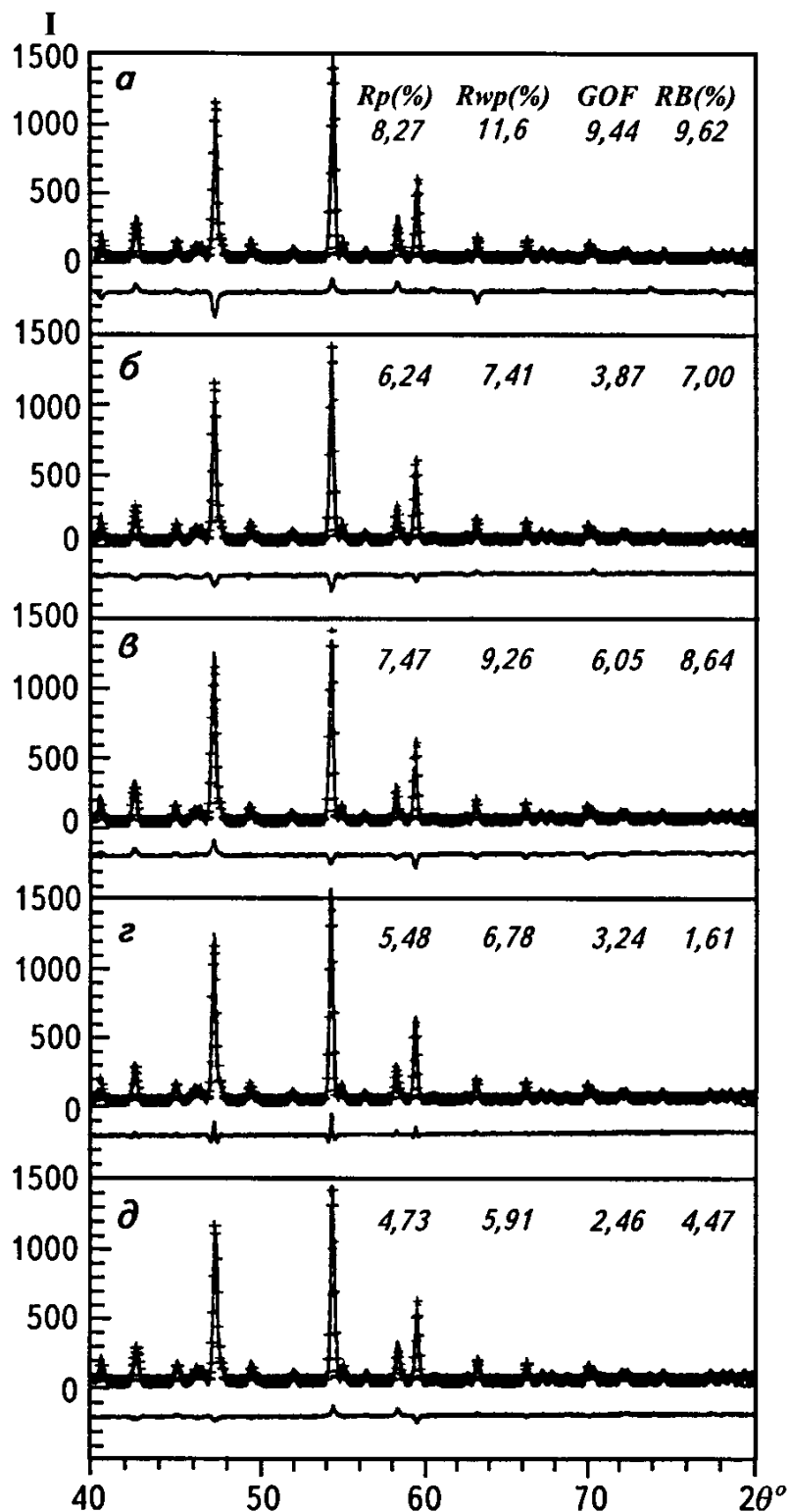


Рис 5 23 Коррекция различных параметров на заключительных этапах процесса уточнения структуры  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  по методу Ритвельда

Влияние ошибок, связанных с атомными позициями (а), коэффициентами за сценности (б), расчетом атомных тепловых поправок (в), расчетом ширины пика (г), поправкой на текстурирование (д); окончательные величины критериев достоверности те же, что и на рис 5 22 (по Е Киси)



Другое интересное явление было открыто с использованием метода Ритвельда при структурном анализе полифазной тонкодисперсной оксидной смеси, включавшей три модификации (кубическую, тетрагональную и моноклинную)  $ZrO_2$  и сложный оксид  $Mg_2Zr_5O_{12}$ . Оказалось, что при охлаждении ниже 200К и при именно таком сочетании компонентов образуется ранее неизвестная ромбическая модификация  $ZrO_2$ . Размер плоских частиц новой модификации, как и родоначальной по отношению к ней тетрагональной фазы, оценивается в 250 нм на 70 нм и понятно, что установить ее в присутствии трех или четырех других фаз с использованием иных методов было бы просто нереально.

Несомненно, что дальнейшее совершенствование метода Ритвельда будет способствовать новым открытиям в минералогии, науке о материалах и смежных с ними областях.

## 5.5. Электронная кристаллохимия

Исследование распределения электронной плотности в веществе входит в число основных задач кристаллохимии с момента ее возникновения. Это связано с тем, что электронная плотность определяет практически все важные свойства молекул и кристаллов: механические, энергетические, оптические, магнитные, электрические и др. К настоящему времени проблема интерпретации  $\rho(xyz)$  и ее связи со свойствами кристалла рассматривается на основе двух подходов.

Первый из них связан с решением уравнения Шредингера, т.е. с расчетом волновых функций, определяющих вероятность нахождения электронов в заданной пространственной области. Волновые функции сложным образом зависят от координат и спиновых моментов всех электронов, а также ядер. Прямое решение уравнения Шредингера для многоэлектронных атомных систем невозможно, а отдельные приближенные методы чрезвычайно трудоемки. В частности, для столь сложно меняющегося электрического поля, каким является структура минералов, это сделать очень трудно. Кроме того, интерпретация волновых функций непосредственно не приводит к простым представлениям и моделям, распространенным в химии и физике.

Другой подход (работы У. Брэгга, В. Гольдшмидта, Л. Полинга и других исследователей) базируется на анализе  $\rho(xyz)$  на основе эмпирических структурных характеристик, таких как заряды и радиусы

сы ионов, их координация и межатомные расстояния, отражающие различия в распределении электронной плотности в соединениях с ионной, ковалентной и металлической связью. Выявленные с использованием упомянутых характеристик относительно простые правила прошли проверку временем. Квантово-механические методы опираются на этот фундамент.

Однако в последнее время ситуация начала меняться. Качественно новый уровень кристаллохимических задач, диктуемый главным образом развитием материаловедения, потребовал знания структурных данных, объясняющих особенности сложных химических связей в кристаллах и их физических свойств.

Описание важных с физической точки зрения характеристик таких кристаллов может быть осуществлено с помощью построения прецизионных распределений функции электронной плотности. В этой новой области исследований тесно переплетаются, взаимно обогащая друг друга, кристаллохимия, физика и квантовая химия твердого тела, вычислительная математика и дифракционные методы исследования. Обобщению результатов, полученных в этом научном направлении, посвящается данный раздел.

### **5.5.1. Деформационная электронная плотность**

Значительно возросшая точность определения кристаллических структур, связанная с совершенствованием способов регистрации дифрагированных рефлексов и программного обеспечения, позволили в последние годы расширить возможности для расчета так называемой *деформационной электронной плотности*  $\delta\rho$  (ДЭП) в кристаллах, которая представляет собой разность между полным распределением электронной плотности в структуре ( $\rho$ ) и электронной плотностью совокупности сферически симметричных невзаимодействующих атомов ( $\bar{\rho}$ )  $\delta\rho = \rho(r) - \bar{\rho}(r)$

Иными словами ДЭП описывает перераспределение электронов, произошедшее в соединении при вступлении атомов в химическую связь. Профили и сечения ДЭП позволяют установить, имеется ли электронная плотность в некоторых показательных точках кристалла, (например, в области водородной связи), являются ли химические связи прямыми или изогнутыми и т. д. Следует отметить, что наряду с областями с избыточной электронной плотностью могут возникнуть зоны так называемой недостаточной электронной плотности.

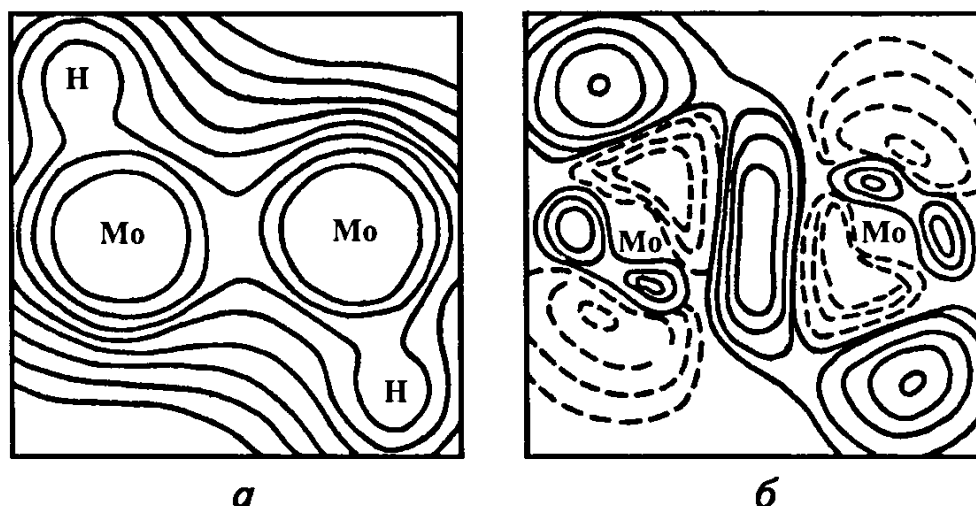


Рис 5 24 Полная (а) и деформационная (б) карты электронной плотности в структуре  $\text{Mo}_2\text{H}_6$

Сечения проходят через атомы Н–Мо–Мо–Н (по Коппенсу и Ли)

Эти зоны получаются в тех случаях, когда при расчете  $\rho(xyz)$  допускается, что из позиции, занимаемой положительно заряженным катионом, вычитается сферически симметричный атом, т.е. вычитается большее по сравнению с катионом число электронов. На сечениях (картах) ДЭП точки с одинаковой избыточной или недостаточной электронной плотностью соединяются изолиниями и несколько карт позволяют судить об особенностях электронного строения рассматриваемого соединения. Примеры таких карт для  $\text{Mo}_2\text{H}_6$  приведены на рис. 5.24. Карта обычного распределения  $\rho(xyz)$  менее информативна, тогда как карта  $\delta\rho$  дает представление о характере взаимодействий между атомами Мо. Так, избыточная плотность на линии связи Мо–Мо вытянута в направлении, перпендикулярном к ней. Данная картина характерна для кратных связей, т.е. указывает на включение в связь  $\pi$  и  $\delta$ -составляющих.

### 5.5.2. Прецизионные измерения интенсивностей дифракционных отражений

Для обеспечения надлежащей для прецизионных структурных исследований точности измерений требуется оборудование, обладающее высокой механической и электронной стабильностью и не изменяющее свои показатели в широком диапазоне температур. Этим требованиям отвечают современные четырехкружные порошковые

дифрактометры, управляемые ЭВМ. Для большинства из них погрешность установки углов гониометра не превышает  $0,01^\circ$ , а напряжение, подаваемое на прибор, стабилизируется в пределах  $0,1\%$  при колебаниях напряжения во внешней сети  $\sim \pm 10\%$ .

Существенные требования предъявляются и к монокристаллическому образцу. Он должен обладать однородной плотностью, мозаичностью и иметь размер  $0,2-0,3$  мм для того, чтобы быть полностью погруженным в однородный пучок рентгеновских лучей. Для образца желательна сферическая форма, что упрощает введение необходимых поправок и уменьшает погрешности, связанные с анизотропией свойств образца.

Определяемые особенности электронного строения обусловлены деформациями электронной плотности, связанными, в первую очередь, с валентными электронами. Трудность этого изучения увеличивается по мере роста числа внутренних электронов у атомов, формирующих структуру кристалла, тем более для кристаллов с тяжелыми атомами эта задача значительно усложняется. В ряде случаев оказывается полезным расчет критерия  $s = V / \sum (n_i^{\text{внутр}})^2$ , оценивающего перспективность прецизионных структурных определений ( $V$  – объем элементарной ячейки,  $n_i^{\text{внутр}}$  – число внутренних электронов  $i$ -го атома, суммирование ведется по всем атомам, кроме H). Замечено, что величина  $s$  обратно пропорциональна дисперсии (отклонению от среднего) или точности экспериментально определяемой электронной плотности. Таким образом, при больших  $s$  (2-5, как, например, в органических кристаллах) определение  $\delta\rho$  не требует больших экспериментальных усилий. В то же время при исследовании структур металлов и сплавов ( $s = 0,05-0,3$ ) необходим особо тщательный эксперимент.

Измерения  $\delta\rho$  желательно проводить по полной сфере обратного пространства. Это позволяет выявить и уменьшить влияние систематических ошибок, связанных с анизотропией свойств кристалла. Контроль и коррекция систематических отклонений в интенсивностях из-за долговременных флуктуаций первичного пучка или разрушения кристалла в поле излучения осуществляется путем периодических измерений контрольных отражений, выбираемых при различных значениях угла  $\theta$ . Скорость съемки выбирают в зависимости от величины интенсивности (слабые рефлексы регистрируются на малой скорости), что позволяет добиться примерно равноточных измерений для разных по интенсивности отражений. В этом отношении прецизионный эксперимент значительно отличается от тенденции в развитии стандартных структурных исследований, задачей которых является как можно более экспрессный сбор эксперименталь-

ных данных. Обычная скорость съемки в автодифрактометрах – 30 отражений в час. Набор из 1,5 тыс. отражений можно получить за двое суток. Считается, что для средней структуры, содержащей 20 атомов, нахождение основного мотива требует двух часов машинного времени, а дальнейшее ее уточнение – 8 ч. Таким образом, главный резерв ускорения структурных определений заключен в сборе данных. Если слабый пик сканировать на большой скорости, то можно неправильно оценить его величину. Однако высказывается соображение, что отражения с близкими значениями  $\sin \theta / \lambda$  должны иметь одинаковый профиль пика, и поэтому параметры сканирования (скорость съемки) сильных рефлексов можно сохранить и для слабых отражений, на регистрацию которых тратится основное время.

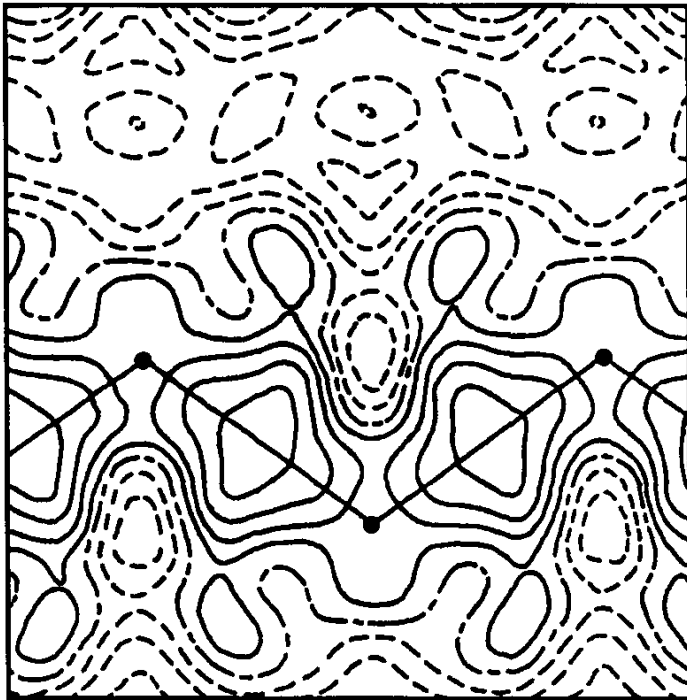
Важным условием прецизионности дифракционного эксперимента является требование однородности и монохроматичности первичного пучка. Только при его выполнении все части образца будут рассеивать одинаковым образом. Монохроматизация, как правило, осуществляется с помощью графитового кристалла-монокроматора, и его качество существенным образом определяет однородность падающего пучка. Поэтому перед измерениями дифракционных отражений образец тщательно юстируют в пучке.

Среди новых методических работ, посвященных решению этой проблемы, можно отметить исследования, проводимые на химфаке МГУ им. М. В. Ломоносова под руководством Л. А. Асланова, в результате которых показано, что неоднородность первичного пучка может быть учтена при выборе условий съемки. По существу, речь идет о воссоздании двумерного профиля отражения с учетом разрешения  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$  в координатах  $\Delta\omega$  и  $\Delta\theta$ , которое позволяет оценить необходимую ширину приемной щели перед детектором. В некоторых дифрактометрах (например, фирмы "Синтекс") интервал сканирования по  $2\theta$  автоматически увеличивается от 2 до 2,5° для дальних рефлексов, что позволяет учесть их постепенное расщепление, связанное с  $K\alpha_1$ - и  $K\alpha_2$ -волнами.

### **5.5.3. Интерпретация карт $\delta\rho(xyz)$**

Как отмечено выше, на основе прецизионного эксперимента становится реальным анализировать эффекты, связанные не только с присутствием атомов, но и с формированием связей между ними, их поляризацией и т. д. По сути дела речь идет о локализации электронов, участвующих в образовании химических связей (рис. 5.25), и соответственно это научное направление получило название *электронной кристаллохимии*.

Рис 5 25 Локализация электронов на линиях ковалентных связей С – С в структуре алмаза



Уже сейчас с использованием этих методов рентгеноструктурного анализа изучено свыше 400 кристаллических структур, и многие предположения о межатомных взаимодействиях находят прямое подтверждение на этой основе. Например, с использованием карт деформационной электронной плотности было установлено, что связи Si – O в кварце являются на 75% ковалентными и на 25% ионными

(а не 50%, как это следует из концепции электроотрицательности Л Полинга)

Прецизионными методами изучено свыше 10 породообразующих минералов, относящихся к классу силикатов. Данные этих экспериментов позволяют, помимо уже отмеченных структурных аспектов, на новом уровне рассматривать вопросы, связанные с их систематикой, изоморфизмом, определением структурных позиций малых количеств (менее 1% мас.) примесей, положением неподеленных электронных пар и т.д. В ряде структур экспериментально подтверждается напряженное состояние связей Si – O – Si, обусловленное образованием дополнительных  $\pi$ -связей с участием  $3d$ -орбиталей кремния. Подтверждением этому заключению могут служить карты ДЭП андалузита  $Al_2SiO_5$  и коэсита (рис 5 26), на которых заметно смещение и несферичность максимумов, расположенных на линиях связи Si – O.

Карты  $\delta\rho(xyz)$  дают возможность интерпретировать ряд своеобразных физических свойств кристаллов. Например, при исследовании сфена  $CaTiSiO_5$  в соседних цепочках из октаэдров  $TiO_6$  было обнаружено сильное смещение в противоположных направлениях пиков электронной плотности, расположенных вблизи атомов Ti на линии укороченной связи  $Ti - O = 1,759 \text{ \AA}$  (рис 5 27)

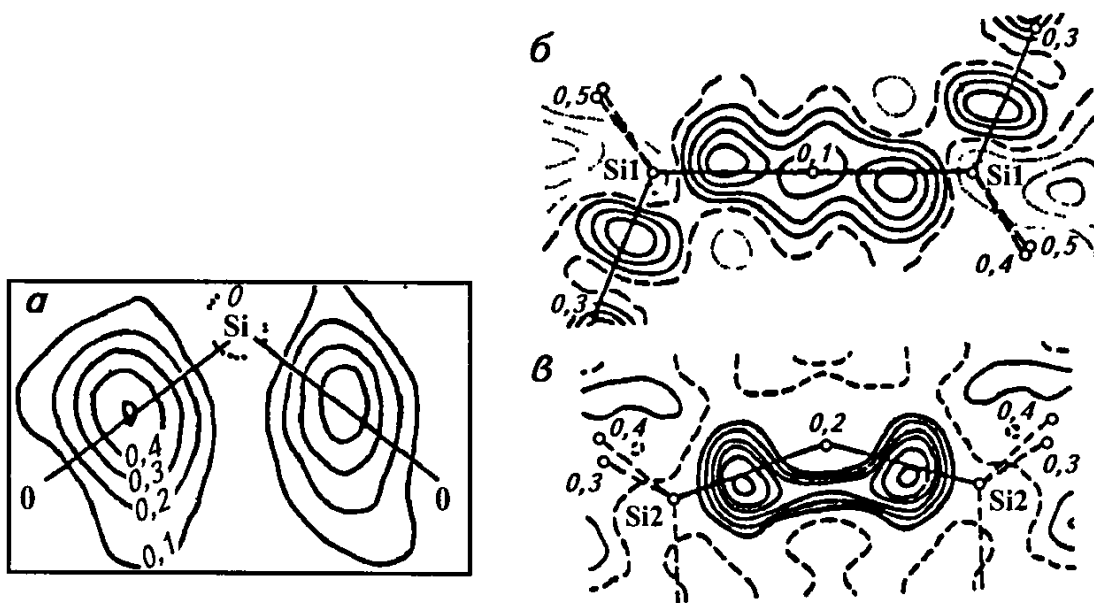


Рис 5 26 Фрагменты карт  $\delta\rho$  ( $хуz$ ) в структуре андалузита (а) и коэсита (б, в) (по Россу)

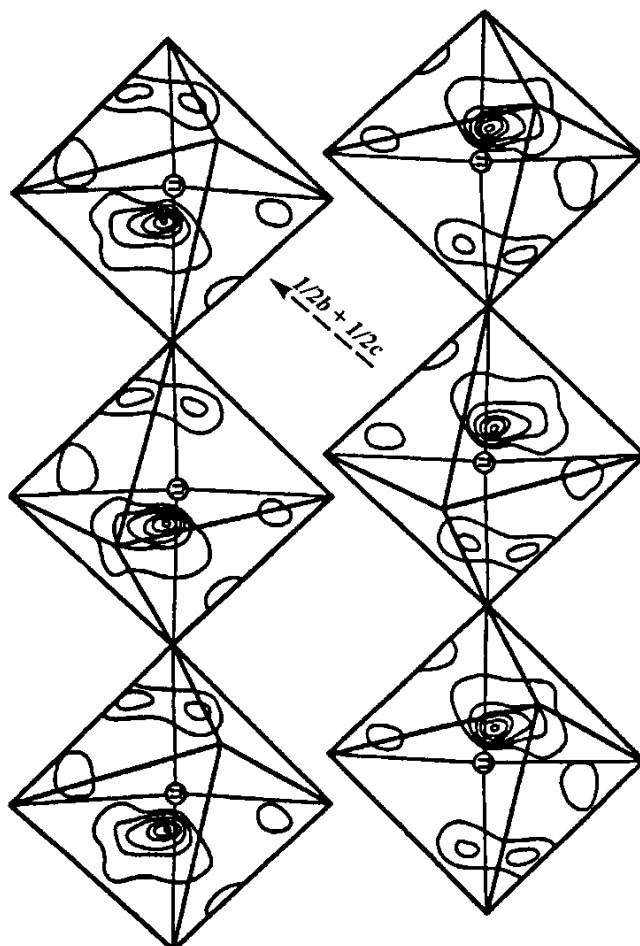


Рис 5 27 Антипараллельное смещение пиков деформационной электронной плотности в соседних цепочках из  $TiO_6$ -октаэдров в сфере (по Урусову)

Предполагается, что этим эффектом обусловлено возникновение электрического момента в структуре, а антисегнетоэлектрические свойства сфена определяются антипараллельными анизотропными взаимодействиями  $Ti - O$  в соседних октаэдрических цепочках

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эта книга адресована, прежде всего, студентам и начинающим исследователям в области рентгеновской кристаллографии. У каждого преподавателя по этому предмету, несомненно, есть своя подборка материалов, которые используются при подготовке к лекциям. Однако для студентов очень важно и полезно иметь возможность опереться на вводный, относительно простой, не лишенный занимательности и вместе с тем содержащий современные данные, лекционный курс.

Преподаватели в области минералогической кристаллографии из различных университетов и вузов, встречаясь на симпозиумах и конференциях, обычно интересуются, кто ведет курс рентгенографии минералов. Возможно, это связано со спецификой рентгеновской кристаллографии, которая синтезирует сведения из разных разделов современного естествознания. Благодаря этому рентгеновская кристаллография приобретает определенные черты элитарной философской науки.

Несомненно, XX в. можно считать "золотым" для рентгеновской кристаллографии, результаты исследования которой расширили научные представления в минералогии, физике, химии, биологии, науке о материалах и других дисциплинах. 14 работ, связанных с рентгеновскими лучами и их использованием для изучения кристаллов, были удостоены Нобелевских премий. Как известно, за минералогические исследования эти премии не присуждаются, однако очевидно, что новые структурные данные о минералах являются весомым вкладом в научное наследие, передаваемое ученым XXI в. Можно надеяться, что овладение основами рентгеновской кристаллографии послужит стимулом для молодых читателей посвятить ей свою жизнь.



## Рекомендуемая литература

### Основная литература

- 1 *Бокий Г Б , Порай Кошиц М А* Рентгеноструктурный анализ, т 1 – М Изд во МГУ, 1964 – 489 с
- 2 *Бюргер М* Структура кристаллов и векторное пространство – М Изд во ИЛ, 1961 – 384
- 3 *Гласкер Дж , Трублад К* Анализ кристаллической структуры – М Мир, 1974 – 235 с
- 4 *Ковба Л М , Трунов В К* Рентгенофазовый анализ – М Из во МГУ, 1976 – 231 с
- 5 *Крутова Г И , Казаков В И* Методические указания по исследованию глинистых минералов методом дифрактометрии – М УДН, 1984 – 52 с
- 6 *Липсон Г , Кокрен В* Определение структуры кристаллов – М Изд во ИЛ, 1956 – 415 с
- 7 *Порай Кошиц М А* Практический курс рентгеноструктурного анализа, т 2 – М Изд во МГУ, 1960 – 632 с
- 8 *Пущаровский Д Ю , Фетисов Г В* Построение дифрактограмм поликристаллов по структурным данным – М Изд во МГУ, 1991 – 56 с
- 9 *Рентгенография* основных типов породообразующих минералов – Л Недра, 1983 – 359 с
- 10 *Руководство* по рентгеновскому исследованию минералов – Л Недра, 1976 – 399 с

### Дополнительная литература

- 1 *Васильев Е К , Нахмансон М С* Качественный рентгенофазовый анализ – Новосибирск Наука, 1986
- 2 *Липсон Г , Стилл Г* Интерпретация порошковых рентгенограмм – М Мир, 1972 – 284 с
- 3 *Пущаровский Д Ю , Урусов В С* Структурные типы минералов – М Изд во МГУ, 1990 – 136 с
- 4 *Электронная кристаллохимия* ВИНТИ, Итоги науки и техники, сер Кристаллохимия, 1986 – Т 20 – 261 с
- 5 *Lipson H S* Crystals and X rays – London, 1970 – 198 p
- 6 *Parthe'E* Cristallographie aux rayons X Universite de Geneve – 1987 – 67 p
- 7 *West A R* Basic solid state chemistry – New York, 1988 – 415 p

## Ответы и решения задач

### Часть I

- 2  $\Delta\theta = 2,047^\circ$
- 3  $\Delta 2\theta = 1,8^\circ$
- 7 Связь между величиной  $\sqrt{1/\lambda}$  и  $Z$  может быть передана уравнением  $\sqrt{1/\lambda} = 0,02446Z + 0,083856$  При  $Z = 47$  (Ag)  $\lambda_{K\alpha_1} = 0,65726 \text{ \AA}$

### Часть II

- 1 111  $d$  2,886  $\text{\AA}$ ,  $\theta$  30,95°, 200  $d$  2,500  $\text{\AA}$ ,  $\theta$  35,88°
- 2 100, 110, 111, 200, 210, 211, 220,  $a = 3\,835 \text{ \AA}$
- 3 111, 220, 311, 222, 400, 422, 511,  $a = 8,397 \text{ \AA}$
- 4 111, 200, 220, 311, 222, 400,  $a = 4,209 \text{ \AA}$
- 5 110, 200, 211, 220, 310, 222, 321,  $a = 3,150 \text{ \AA}$
- 6 111, 220, 311, 400, 331, 422,  $a = 5,432 \text{ \AA}$
- 7 13,95°, 16,17, 23,19, 27,50, 28,84, 33,84, 37,37
- 8 83,47°
- 9 Упорядоченная структура CuAu станет тетрагональной и произойдет расщепление рефлексов (например, от  $h00$  и  $0k0$  отделятся отражения  $001$ )
- 10 Отражения 200 и 020 создадут более яркий рефлекс, а 002 – более слабый. Поэтому  $a = 3,99$  и  $c = 4,03 \text{ \AA}$
- 11  $a$  3,748,  $b$  2,975,  $c$  9,360,  $Z = 2$
- 12  $a = 7,07 \text{ \AA}$ , KI со структурой типа NaCl,  $Z = 4$

### Часть III

- 1  $a - I$ ,  $b - F$ ,  $c - P$ ,  $d - C$
- 2  $mmm$ ,  $Pn$  -,  $Pnm2_1$  (или  $Pn2_1m$ ) и  $Pnmm$
- 3  $mmm$ ,  $Ibca$
- 4 Стандартные группы  $C2/c$  или  $Cc$ . Переход к ним в данном случае предполагает необходимость перестановки осей  $a$  и  $c$
- 5  $Pnct$  или  $Pnc2$
- 6  $I(111) = 18496$
- 7  $I(200) = 3136$
- 8  $I(220) = 33856$
- 9  $I(220) = 12544$
- 10  $I(111) = 6272$
- 11  $I(200) = 0$

12  $f_{Sr}[\cos \pi(h+k+l)] + f_{Ti} + f_O(\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l)$  при всех четных индексах  $F_{hkl} = f_{Sr} + f_{Ti} + 3f_O$ , при всех нечетных индексах  $F_{hkl} = f_{Ti}$ , при двух четных индексах и одном нечетном индексе  $F_{hkl} = f_{Ti} + 2f_O$ , при одном четном индексе и двух нечетных индексах  $F_{hkl} = f_{Ti} + f_O$

13 Рентгенограммы этих кристаллов должны отличаться интенсивностью отдельных рефлексов, например, чередующиеся сетки, параллельные (111), сложены либо катионами, либо анионами. В случае NaF соседние сетки, сложенные Na, будут рассеивать в фазе. Находящиеся между ними сетки, сложенные F, будут рассеивать в противофазе. Поскольку порядковые номера этих элементов примерно одинаковы, интенсивность рассеянного луча будет близка 0. В случае NaCl этот рефлекс (111) будет более ярким.

#### Часть IV

1  $r_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$ ,  $a = 3,62 \text{ \AA}$

2  $a = 5,64 \text{ \AA}$

3 NH<sub>4</sub>Br 1) структурный тип CsCl (100) 4,059, (110) 2,870, (111) 2,343, (200) 2,030 Å, 2) структурный тип NaCl (110) 4,856, (111) 3,965, (200) 3,434 (220) 2,428 Å,

молярный объем =  $(V_{яч} \cdot 0,6) / Z$  NH<sub>4</sub>Br – структурный тип CsCl = 40,258 см<sup>3</sup>,

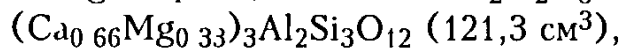
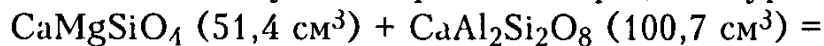
NH<sub>4</sub>Br структурный тип NaCl = 48,737 см<sup>3</sup>,

$\Delta V / V = 21\%$ ,

$a\sqrt{3}/2 = r(\text{NH}_4^+) + r(\text{Br}^-)$   $r(\text{Br}^-) = 2,015 \text{ \AA}$ ,

$a/2 = r(\text{NH}_4^+) + r(\text{Br}^-)$   $r(\text{Br}^-) = 1,934 \text{ \AA}$

4 Указанная в условии реакция передается уравнением



$\Delta V = 30,8 \text{ см}^3$ , относительное сокращение объема составляет 20,2%

5 Отражение (111) на порошковой рентгенограмме KCl имеет нулевую интенсивность, а на рентгенограмме KF это отражение оказывается достаточно ярким, так как сетки, перпендикулярные [111], поочередно содержат либо только катионы, либо только анионы. Порядковые номера K и Cl (19 и 17) близки, поэтому волны, отражаемые от соседних катионных и анионных сеток и имеющие разность фаз, равную  $\pi$ , практически “погасят” друг друга.

6 Межплоскостное расстояние  $d(460) = 0,776 \text{ \AA}$ . Угол  $\theta$  при съемке на Cu K $\alpha_1$  излучении равен 83,07°. Индексы плоскостей обратно пропорциональны отрезкам, отсекаемым на координатных осях. Поэтому до начала поворота кристалла  $\text{tg} \alpha = 2/3$ , а  $\alpha = 33,69^\circ$ . Соответственно, чтобы вывести плоскость 460 в отражающее положение, необходимо повернуть кристалл по часовой стрелке на угол, равный разности  $83,07 - 33,69 = 49,38^\circ$ .

Угол между первичным лучом (I) и осью  $x = 49,38^\circ$ , угол между дифрагированным лучом (D) и осью  $x = 63,24^\circ$  Угол между первичным лучом и осью  $y = 40,62^\circ$ , угол между дифрагированным лучом и осью  $y = 26,76^\circ$  Оба луча составят с осью  $z$  углы, равные  $90^\circ$

Выполнение условий Лауэ означает, что

$$a[\cos D x - \cos(180^\circ - I x)] = 4\lambda,$$

$$b[\cos D y - \cos(180^\circ - I y)] = 2\lambda$$

7 Изначально система плоскостей 420 составляет с осью [100] угол  $= 63,45^\circ$  Чтобы плоскость оказалась в отражающем положении, угол между ней и первичным пучком должен быть  $58,92^\circ$  Таким образом, кристалл поворачивается на  $4,53^\circ$  против часовой стрелки, или на  $180^\circ - 63,45^\circ - 58,92^\circ = 57,63^\circ$  по часовой стрелке, а счетчик – на  $117,84^\circ$  по отношению к первичному пучку Угол между первичным и дифрагированным лучами составляет  $62,16^\circ$

8  $d^2(240) = 5,456^2 / (4+16)$ ,  $d(240) = 1,220 \text{ \AA}$ ,  $\sin \theta = 0,632$  В отражающем положении плоскость 240 должна находиться под углом  $\theta = 39,19^\circ$  к первичному пучку В исходном положении она составляет угол  $71,56^\circ$  по отношению к первичному пучку Таким образом, кристалл надо повернуть на  $32,37^\circ$  против часовой стрелки При этом угол между осью  $a$  и первичным пучком составит  $45^\circ - 32,37^\circ = 12,63^\circ$  Угол между первичным и дифрагированным лучами составляет  $180^\circ - 2 \cdot 39,19^\circ = 101,62^\circ$  Поэтому угол между осью  $a$  и дифрагированным лучом равен  $12,63^\circ + 101,62^\circ = 114,25^\circ$  Угол между осью  $b$  и первичным пучком составит  $90^\circ - 12,63^\circ = 77,37^\circ$ , а между осью  $b$  и дифрагированным лучом он будет равен  $101,62^\circ - 90^\circ + 12,63^\circ = 24,25^\circ$

9 В данном случае  $a^* = \lambda / (a \cdot \sin \gamma)$ ,  $b^* = \lambda / (b \cdot \sin \gamma)$ ,  $c^* = \lambda / c$  Соответственно параметры прямой решетки равны  $a = b = 6,42 \text{ \AA}$  и  $c = 3,86 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 27,6^\circ$  Сечение (001) представляет собой ромб, в котором диагонали будут взаимно перпендикулярны Таким образом, переходим к трем взаимно перпендикулярным осевым направлениям ромбической  $C$  ячейки  $a = 3,06 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,50 \text{ \AA}$  и  $c = 3,86 \text{ \AA}$  Матрица перехода от начальной к стандартной ячейке  $1 - 10/110/001$

10 Параметры прямой  $I$  решетки равны  $a = 9,33 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,98 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,22 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 138,2^\circ$  Матрица перехода от начальной  $I$  к стандартной ромбической  $C$  ячейке  $110/0 - 10/00 - 1$  Теперь рассчитываем параметры  $C$  ячейки  $a = 6,22 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,98 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,06 \text{ \AA}$ ,  $\beta = \sim 90$  или, учитывая, что  $a > b > c$ , переходим к ромбической  $A$  ячейке с параметрами  $a = 7,06 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,98 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,22 \text{ \AA}$

11 Малая ячейка представляет собой ромбоэдр, ребра которого составляют  $1/2$  диагонали граней большой ячейки Соответственно матрица перехода к кубической ячейке пирохлора  $(\text{Na,Ca})_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_7$  будет представлена следующим образом  $2 - 20/20 - 2/022/$

12 Плоскость  $c$  свяжет два симметричных атома вектором с координатами  $0 \ 1/2 - 2y \ 1/2$ , ось  $2_1$ , параллельная [010], свяжет симметричные атомы вектором с компонентами  $-2x \ 1/2 \ 1/2 - 2z$  На распределении

функции Патерсона, прежде всего, проявятся векторы, связывающие атомы Рb. Естественно предположить, что первый максимум соответствует вектору, связанному с присутствием плоскости с  $2x = 0,600$  и  $1/2 - 2z = 0,300$ . Отсюда  $x = 0,150$  и  $z = 0,100$ . Второй максимум связан с присутствием оси  $2_1$ . Соответственно  $1/2 - 2y = 0,400$ , откуда  $y = 0,050$ .

13 Первый максимум связан с присутствием плоскости  $a$ , а второй – с осью  $2_1$ . Учитывая, что начало координат выбирается в центре инверсии,  $2x = 0,280$ , а  $1/2 - 2y = 0,770$ . Соответственно  $x = 0,110$ , а  $y = 0,115$ . По координатам первого максимума находим, что  $1/2 - 2z = 0,600$ , откуда  $z = 0,450$ .

14 Координаты атомов одной правильной системы точек в общем положении в случае пространственной группы  $P2_12_12_1$  равны  $x, y, z, 1/2 - x, -y, 1/2 + z, 1/2 + x, 1/2 - y, z, x, 1/2 + y, 1/2 - z$ . Векторы, связывающие эти атомы, будут иметь следующие компоненты  $1/2, 1/2 - 2y, 2z, 1/2 - 2x, 2y, 1/2, 2x, 1/2, 1/2 - 2z$ . Первое сечение на уровне  $x = 1/2$  содержит наиболее высокий максимум, имеющий координаты  $v = 1/2 - 2y = 0,5$  и  $w = 2z = 6,6/100$ . Отсюда следует, что  $y = 0$  и  $z = 0,033$ . На втором сечении самый высокий максимум имеет координаты  $u = 1/2 - 2x = 38,2/100$ ,  $v = 2y = 0/100$  (в соответствии с первым сечением). Отсюда  $x = 0,059$  и  $y = 0,0$ . По третьему сечению можно проверить найденные ранее две координаты  $u = 2x = 11,8/100$  и  $w = 1/2 - 2z = 43,2/100$ ,  $x = 0,059$  и  $z = 0,034$ .

15 Для отражений с нечетной суммой индексов  $F_{hkl} = f_{Cs} - f_{Cl}$ . Для отражений с четной суммой индексов  $F_{hkl} = f_{Cs} + f_{Cl}$ . Знаки этих выражений будут меняться следующим образом при изменении начала координат.

Таблица

	1	2	3	4	5	6	7	8
$F(100)$	+		+	+		+		
$F(010)$	+	+		+			+	
$F(001)$	+	+	+					+
$F(111)$	+					+	+	+
$F(200)$	+	+	+	+	+	+	+	+

Таким образом, только рефлекс с четными индексами может рассматриваться как структурный инвариант. Значения структурной амплитуды остальных рефлексов зависят от выбора начала координат.

16 Знак отражения  $(-2\ 1\ 1)$  должен быть положительным, знаки отражений  $(413)$  и  $(241)$  должны быть одинаковы.

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
<b>Часть I ПРИРОДА И СВОЙСТВА X-ЛУЧЕЙ</b>	<b>8</b>
1 1 Открытие В Рентгена	8
1 2 Свойства X лучей	13
1 3 Природа X-лучей	13
1 4 Уравнения дифракции	18
1 5 Модель дифракции У Л и У Г Брэггов	20
1 6 Дальнейшая информация об X лучах	23
1 7 Спектр рентгеновской трубки	25
1 8 Поглощение рентгеновских лучей	29
Вопросы и задачи к части I	35
<b>Часть II РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ</b>	<b>36</b>
2 1 Способы получения порошковых рентгенограмм	36
2 1 1 Рентгеновская съемка в камере Дебая – Шеррера – Халла	36
2 1 2 Рентгеновская съемка в камере Гинье	43
2 1 3 Порошковые дифрактометры	47
2 2 Индексирование рентгенограмм кристаллов кубической сингонии	55
2 3 Обратная решетка	57
2 4 Модель дифракции через представления о сфере Эвальда	59
2 5 Индексирование рентгенограмм кристаллов моноклинной сингонии	60
2 6 Пример расчета дебаграммы	62
2 7 Точность расчета рентгенограмм	63
2 8 Рентгеновская диагностика минералов	67
2 9 Количественный фазовый анализ	73
2 10 Практические приемы, используемые при рентгенографии некоторых породообразующих минералов	76
2 10 1 Определение состава и структурного состояния полевых шпатов	77
2 10 2 Рентгеновская диагностика слоистых силикатов	88
2 10 3 Определение состава пирротина, арсенопирита и пирита по рентгенографическим данным	99
2 10 4 Исследование состава кальцита и доломита по рентгенографическим данным	106
2 11 Определение размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и микронапряжений	112
Вопросы и задачи к части II	116

<b>Часть III</b>	<b>ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ</b>	<b>118</b>
3 1	Основные типы рассеяния рентгеновских лучей	118
3 2	Неупругое рассеяние рентгеновских лучей	120
3 3	Упругое рассеяние рентгеновских лучей	123
3 3 1	Рассеяние электроном поляризованного излучения	124
3 3 2	Рассеяние электроном неполяризованного излучения	126
3 3 3	Рассеяние рентгеновских лучей атомом	128
3 3 4	Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом	
	Структурная амплитуда	130
3 4	Интегральная интенсивность и фактор Лоренца	136
3 5	Интенсивность отражений от поликристаллических образцов и фактор повторяемости	139
3 6	Закономерные погасания рефлексов и определение пространственной группы	140
3 6 1	Объемно центрированная ячейка	142
3 6 2	Гранецентрированная ячейка	142
3 6 3	Базоцентрированная ячейка	143
3 6 4	Погасания при наличии в структуре вштовой оси $2_1$	144
3 6 5	Погасания при наличии плоскостей скользящего отражения	145
3 7	Закон Фриделя	146
3 8	Влияние температуры на интенсивность брэгговских отражений	146
3 9	Сопоставление теоретического и экспериментального рентгенодифракционного спектра (на примере флюорита)	148
3 10	Программа 'Lazy Pulverix' для расчета теоретического рентгенодифракционного спектра (на примере каминита $Mg[SO_4](OH)$ )	151
	Вопросы и задачи к части III	157
<b>Часть IV</b>	<b>РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ</b>	<b>159</b>
4 1	Первая структурная расшифровка	159
4 2	Монокристалльная дифрактометрия	162
4 3	Обработка экспериментальных данных полученных в дифрактометре	168
4 3 1	Усреднение отражений	168
4 3 2	Аномальное рассеяние	169
4 3 3	Отбраковка отражений	172
4 3 4	Поправка на поглощение	173
4 3 5	Перестановка осей	176

4 4	Метод 'тяжелого атома' в расшифровке кристаллических структур	178
4 4 1	Ряды Фурье и их применение для описания периодической структуры кристаллов	178
4 4 2	Современное состояние работ по нахождению позиций 'тяжелого' атома	188
4 4 3	Функция Патерсона и ее свойства	188
4 4 4	Обострение функции Патерсона	191
4 4 5	Симметрия функции Патерсона	193
4 4 6	Систематический анализ функции Патерсона, основанный на связи $P(uvw)$ с симметрией кристалла	194
4 4 7	Харкеровские сечения	197
4 4 8	Основные понятия о суперпозиционных методах	200
4 4 9	О целесообразности использования метода 'тяжелого атома'	202
4 4 10	Пример выявления атомных позиций на основе функции Патерсона	203
4 5	Электронная плотность	205
4 5 1	Ошибки связанные с обрывом ряда, при расчете функции электронной плотности	206
4 5 2	Разностные синтезы Патерсона и электронной плотности	208
4 6	Статистика интенсивностей и определение пространственной группы	209
4 7	Прямые методы структурной расшифровки	215
4 7 1	Предварительная иллюстрация прямых методов	216
4 7 2	Неравенства Харкера Каспера	219
4 7 3	Структурный инвариант	223
4 7 4	Равенство Сейра	224
4 7 5	Зависимость знаков структурных амплитуд от выбора начала координат в элементарной ячейке	226
4 8	Уточнение структуры	229
4 8 1	Температурный фактор	230
4 8 2	Выявление эпантиморфных модификаций или уточнение абсолютной конфигурации структуры	235
4 8 3	Расчет локального баланса валентных усилий	236
4 9	Диффузное рассеяние и его роль в исследовании структурных дефектов	240
	Вопросы и задачи к части IV	244
<b>Часть V</b>	<b>НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛОВ</b>	<b>250</b>
5 1	Использование синхротронного излучения	250
5 2	Дифракция при высоких давлениях, минералы глубинных геосфер	256



5 2 1 Состав верхней мантии	259
5 2 2 Состав мантии ниже границы 670 км	262
5 3 Изучение усложняющих реальную структуру явлений, структурная модуляция	265
5 4 Метод Ритвельда в структурном анализе	272
5 5 Электронная кристаллохимия	280
5 5 1 Деформационная электронная плотность	281
5 5 2 Прецизионные измерения интенсивностей дифракционных отражений	282
5 5 3 Интерпретация карт $\delta\rho(xyz)$	284
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	287
<b>РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА</b>	
Основная литература	288
Дополнительная литература	288
<i>Ответы и решения задач</i>	289

***Пушаровский Дмитрий Юрьевич***

## **Рентгенография минералов**

Технический редактор *М К Кузьмина*  
 Корректор *Х Х Калимулина*  
 Подготовка оригинал макета  
*О В Боровкова, Т Н Аверчива, Е В Кормакова*  
 Художник *М А Рыдаева*

ЛР № 020588 от 30 08 97

Подписано в печать с оригинал макета 25 12 00  
 Формат 60x90/16      Бумага картографическая      Гарнитура ' Kudriashov  
 Усл печ л 18 5      Уч изд л 20 7  
 Тираж 600 экз      Заказ 2248  
 ЗАО "Геоинформмарк" 109172, Москва, ул Гончарная, 38 Тел ред 915 60 84  
 Отпечатано в ГУП Экспериментальная типография  
 103051, Москва, Цветной бульвар, 30