

Глава 5

ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Несомненно, что рентгенография — дифракция рентгеновских лучей — наиболее важный и широко распространенный метод исследования в химии твердого тела. С начала XX в. этот метод применяется для идентификации кристаллических веществ и определения кристаллической структуры. В настоящей главе рассмотрены принципиальные основы рентгеновской дифракции, описаны некоторые подробности, касающиеся съемки и расшифровки порошкограмм, кратко обсуждены методы рентгенографического исследования монокристаллических образцов и области их применения. И хотя в книге вообще не содержится методических указаний относительно определения кристаллической структуры веществ, тем не менее материал, вошедший в гл. 5, а также гл. 6, по-видимому, во многом поможет читателю лучше разобраться в обширной кристаллографической литературе. Таким образом, цель настоящей главы состоит и в том, чтобы научить читателя извлекать полезную информацию из публикаций, посвященных результатам исследований новых кристаллических структур, не вдаваясь в подробности математического описания.

5.1. Рентгеновское излучение. Способы его генерации

Рентгеновские лучи — один из видов электромагнитного излучения, длина волны которого составляет $\sim 1 \text{ \AA}$ (10^{-10} м). В спектре электромагнитных волн область рентгеновского излучения расположена между областью γ -лучей и УФ-излучения. Рентгеновские лучи возникают под действием бомбардировки материала заряженными частицами высокой энергии, например электронами, ускоренными в поле напряжением 30 000 В. При столкновении с веществом электроны тормозятся, и часть потерянной ими энергии превращается в электромагнитное излу-

чение. Таким образом возникает сплошной (или белый) спектр испускания рентгеновских лучей. Этот спектр простирается от некоторой минимальной длины волны λ_{\min} , которой соответствует наивысшая энергия излучения, в сторону увеличения длин волн. λ_{\min} можно рассчитать по уравнению $\lambda_{\min} (\text{Å}) = 12\,400/V$, где V — ускоряющее напряжение. Излучение, характеризующееся максимальной энергией, возникает в случае, когда вся кинетическая энергия первичного пучка заряженных частиц превращается в энергию рентгеновских лучей.

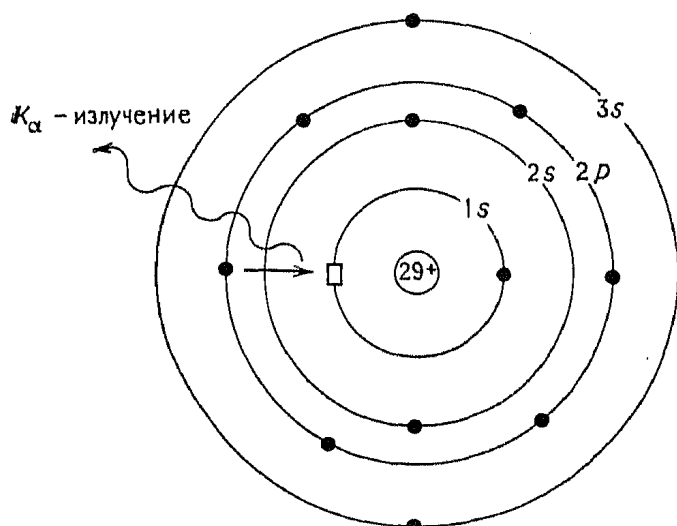


Рис. 5.1. Возникновение K_{α} -рентгеновского излучения. $2p$ -электрон переходит на незанятую $1s$ -орбиталь (обозначена прямоугольничком). Освободившаяся при этом энергия испускается в виде рентгеновских лучей.

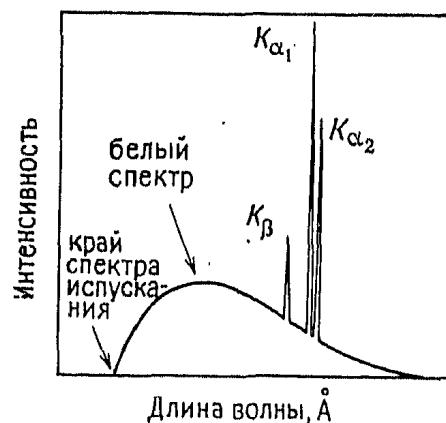


Рис. 5.2. Спектр испускания рентгеновских лучей металла (например, меди).

Практически во всех дифракционных экспериментах используется *монохроматическое* рентгеновское излучение. Для его получения поток электронов, ускоренных в поле напряжением, например 30 кВ, бомбардирует металлическую мишень — анод рентгеновской трубки. (Часто в качестве анода используют металлическую медь.) Энергия первичных электронов достаточна для выбивания $1s$ -электронов (K -оболочка) меди (рис. 5.1). Электроны с внешних орбиталей ($2p$ или $3p$) немедленно переходят на освободившиеся внутренние $1s$ -уровни. Выделяющаяся при этом энергия испускается в виде рентгеновского излучения. Энергия такого перехода — строго фиксированная величина. Отвечающий этим переходам спектр называется характеристическим (линейчатым) спектром испускания рентгеновских лучей (рис. 5.2). Для меди возможны два типа переходов: $2p \rightarrow 1s$ (K_{α} -излучение, длина волны 1,5418 Å) и $3p \rightarrow 1s$ (K_{β} -излучение, длина волны 1,3922 Å). Переходы первого типа происходят гораздо чаще, чем переходы второго типа, поэтому K_{α} -из-

Таблица 5.1. Длины волн рентгеновского излучения для наиболее распространенных анодных материалов

Анод	K_{α_1}	K_{α_2}	K_{α}^a	Фильтр
Cr	2,2896	2,2935	2,2909	V
Fe	1,9360	1,9399	1,9373	Mo
Cu	1,5405	1,5443	1,5418	Ni
Mo	0,7093	0,7135	0,7107	Nb
Ag	0,5594	0,5638	0,5608	Pd

^a K_{α}^a — средневзвешенная по интенсивности длина волны.

лучение более интенсивно, чем K_{β} -излучение. По этой причине именно K_{α} -излучение используют в практической рентгенографии. K_{α} -линия спектра фактически представляет собой дублет: $K_{\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$, $K_{\alpha_2} = 1,54433 \text{ \AA}$. Дело в том, что различные переходы типа $2p \rightarrow 1s$ характеризуются несколько различными значениями энергии, так как $2p$ -электроны, участвующие в этом процессе, имеют два возможных спиновых состояния. В некоторых рентгеновских экспериментах рассеяние K_{α_1} - и K_{α_2} -излучения трудно разделить, и вместо ожидаемого дублета наблюдается единственная линия. В других экспериментах дублет хорошо разрешен. При желании проблемы, связанные с возникновением более слабой (K_{α_2}) составляющей дублета, могут быть решены путем удаления этого типа излучения из пучка рентгеновских лучей (разд. 5.6.1 и 5.6.2).

Длины волн, отвечающие K_{α} -линиям материалов анодов, используемых в рентгеновских трубках, приведены в табл. 5.1. Согласно закону Мозли, длина волны испускаемых рентгеновских лучей связана с атомным номером элемента Z

$$f^{1/2} = (c/\lambda)^{1/2} aZ \quad (5.1)$$

где f — частота K_{α} -излучения. Следовательно, длина волны K_{α} -излучения уменьшается с ростом атомного номера.

Спектр испускания таких элементов, как медь (рис. 5.2), имеет две главные особенности. Интенсивные линии, отвечающие электронным переходам в атомах, находятся при строго фиксированных значениях длин волн и являются характеристическими для данного элемента (в нашем случае меди). Фоном для этих линий служит уже упоминавшийся сплошной (белый) спектр, который отвечает взаимодействию летящих с большой скоростью первичных электронов с материалом анода. Чтобы возникло монохроматическое характеристическое рентгеновское излучение, необходимо достаточно сильно ускорить электроны

в электрическом поле напряжением ≥ 10 кВ. Лишь в этом случае можно выбить $1s$ -электроны металлов.

На схеме устройства для генерации рентгеновских лучей, приведенной на рис. 5.3, показано, что электронный пучок, испускаемый при нагревании вольфрамовой нити, ускоряется в направлении анода в электрическом поле напряжением ~ 30 кВ. Электроны бомбардируют анод, сделанный из медных пластин. При этом возникает рентгеновское излучение, спектр которого приведен на рис. 5.2. Чтобы избежать столкновений первичных электронов и рентгеновских лучей с молекулами газов воздуха, камера, называемая *рентгеновской трубкой*, вакуумируется.

Рентгеновские лучи выпускаются из трубки через «окошки» из бериллиевой фольги. Известно, что поглощение рентгеновских лучей при их прохождении через различные материалы пропорционально третьей степени порядкового номера элементов, присутствующих в них.

Атомный номер бериллия — 4, поэтому бериллий — один из наиболее подходящих материалов для пропускания рентгеновских лучей. По той же причине свинец очень эффективно «гасит» (поглощает) рентгеновские лучи и применяется для изготовления защитных экранов вокруг рентгеновских трубок. В процессе эксплуатации рентгеновской трубки необходимо охлаждать ее анод. Лишь небольшая часть энергии первичного пучка электронов превращается в рентгеновское излучение. Большая часть энергии превращается в тепло, и если бы не специальное охлаждение, анод бы быстро расплавился.

Для большинства дифракционных экспериментов необходимо использовать монохроматическое рентгеновское излучение, а не излучение, отвечающее сплошному спектру. В спектре испускания рентгеновских лучей меди (или любого другого металла) наибольшую интенсивность имеет K_{α} -линия (или K_{α} -линии). Поэтому из первичного рентгеновского пучка желательно «отфильтровывать» лучи с другими длинами волн, оставив для дифракционных экспериментов лишь K_{α} -излучение. Для фильтрации рентгеновских лучей, испускаемых медным анодом, очень эффективно применение никелевой фольги. Энергия, необходимая для выбивания $1s$ -электронов никеля, соответствует длине волны $1,488 \text{ \AA}$, т. е. находится между K_{α} - и K_{β} -линиями спектра

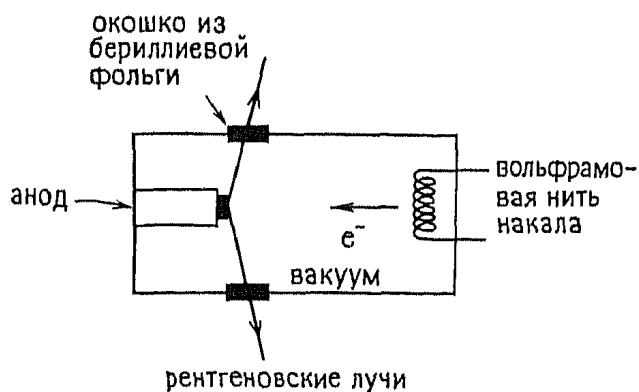


Рис. 5.3. Схема устройства рентгеновской трубки с вольфрамовым катодом.

испускания меди. Поэтому энергия $\text{Cu}K_{\beta}$ -излучения достаточна для выбивания $1s$ -электронов никеля, а энергия $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения — нет. В результате никелевая фольга эффективно поглощает $\text{Cu}K_{\beta}$ -излучение и большинство других лучей сплошного спектра меди. Прошедшие непоглощенными рентгеновские лучи характеризуются практически постоянной длиной волны (K_{α} -излучение). Более легкие элементы, например железо, поглощали бы как K_{α} -, так и K_{β} -излучение, поскольку край полосы поглощения железа расположен в области больших длин волн. В то же время более тяжелые элементы, например цинк, пропускали бы как K_{α} -, так и K_{β} -излучение меди, так как они поглощают лишь более жесткое рентгеновское излучение. Атомный номер элемента, из которого изготавливают фильтр, должен быть на одну или две единицы меньше атомного номера элемента, используемого в качестве анодного материала (табл. 5.1). Другой способ получения монохроматического рентгеновского излучения заключается в использовании монокристаллического монохроматора. Этот способ подробно описан в разд. 5.6.2.

5.2. Дифракция

5.2.1. Дифракционная решетка и дифракция света

Чтобы понять законы дифракции рентгеновских лучей в кристалле, рассмотрим дифракцию света на дифракционной решетке. Этот пример является одномерным аналогом пространственной картины, наблюдающейся в кристаллической решетке.

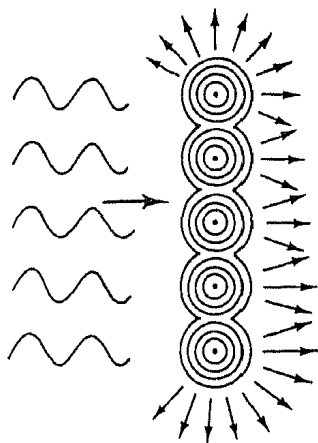


Рис. 5.4. Линии дифракционной решетки, играющие роль вторичных источников света.

Дифракционной решеткой может служить кусок стекла, на который нанесено большое количество точно параллельных и близко расположенных линий. Расстояния между линиями должны быть чуть больше длины волны света ($\sim 10\,000 \text{ \AA}$). На рис. 5.4 изображена проекция дифракционной решетки в виде набора точек. Пусть луч света распространяется перпендикулярно плоскости дифракционной решетки. Кусок стекла без нанесенных линий просто пропускал бы свет, а в дифракционной решетке линии являются как бы вторичными точечными (или даже линейными) источниками света. Они как бы излучают свет во всех направлениях. Лучи света, «возникающие» на каждом

вторичном источнике, интерферируют между собой. В некоторых определенных направлениях соседние лучи распространяются в одной фазе друг с другом. Их интерференция приводит к усилению интенсивности света на дифракционной картине. Пример такой интерференции приведен на рис. 5.5. Лучи, распространяющиеся в направлении 1, параллельном падающему пучку света, находятся в одной фазе. Лучи, распространяющиеся в направлении 2, также находятся в одной фазе, так как луч B

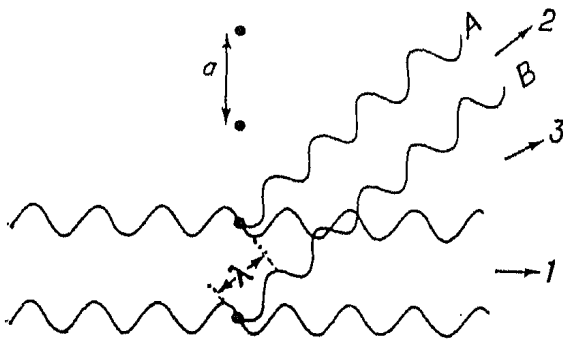


Рис. 5.5. Возникновение максимума интенсивности на дифракционной картине при интерференции лучей света, распространяющихся в направлениях 1 и 2 (в направлении 3 — минимум интенсивности).

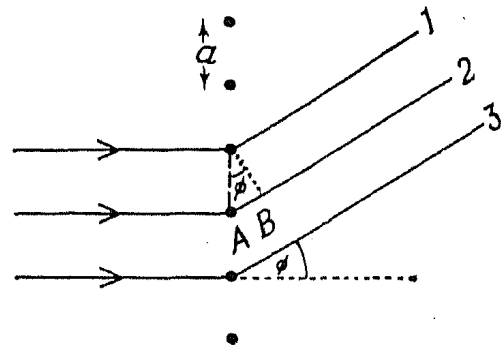


Рис. 5.6. Дифракция света на дифракционной решетке.

отстает от луча A на расстояние, точно равное длине волны света. Если рассматривать интерференцию лучей, распространяющихся в направлении 3, то можно заметить, что луч B ровно на половину волны отстает от луча A , т. е. в этом направлении лучи A и B гасят друг друга. В других направлениях между 1 и 2 лучи A и B при интерференции гасят друг друга лишь частично. Таким образом, на дифракционной картине возникают максимумы (1 и 2) и минимумы интенсивности (3) света. В результате прохождения лучей через дифракционную решетку возникают не два параллельных луча света A и B , а сотни или тысячи таких лучей, рассеянных на каждой из линий решетки. Это приводит к появлению острых максимумов интенсивности света (в направлениях 1 и 2) и практически полному отсутствию света между ними (между направлениями 1 и 2).

Направления, в которых интерференция рассеянных лучей приводит к увеличению интенсивности света, определяются длиной волны света λ и расстояниями между линиями решетки a . Рассмотрим рассеянные лучи 1 и 2 (рис. 5.6), которые распространяются под углом ϕ к направлению первичного луча. Если лучи 1 и 2 распространяются в одной фазе друг с другом, то

расстояние AB должно быть равно целому числу длин волн:

$$AB = \lambda, 2\lambda, \dots, n\lambda$$

Поскольку $AB = a \sin \phi$, то

$$a \sin \phi = n\lambda \quad (5.2)$$

Это условие возникновения максимумов интенсивности света на дифракционной картине. Оно связывает расстояние между линиями дифракционной решетки, длину волны света и порядок отражения n . Следовательно, в зависимости от величины $a \sin \phi$ могут наблюдаться отражения первого или более высоких порядков ($n=1, 2, \dots$ и т. д.).

Теперь становится понятным, почему расстояния между линиями дифракционной решетки должны быть примерно равны или чуть больше длины волны света. Условие возникновения максимума первого порядка ($n=1$) вытекает из уравнения $a \sin \phi = \lambda$. Максимальное значение $\sin \phi$ равно 1, оно соответствует углу $\phi = 90^\circ$. Однако на самом деле отражение первого порядка можно наблюдать и при $\sin \phi < 1$, и, следовательно, $a > \lambda$. Если же $a < \lambda$, можно наблюдать лишь проходящий свет, дифракция отсутствует.

В то же время если $a \gg \lambda$, то различные максимумы интенсивности, отвечающие $n=1, 2, 3, \dots$ и т. д., располагаются так близко друг к другу, что становятся неразрешенными, и дифракционная картина исчезнет. Причина этого заключается в том, что при больших значениях a величины $\sin \phi$ и, следовательно, ϕ должны быть очень малы. Поэтому $\phi_{n=1} \approx 0$, и первый максимум будет практически совпадать с нерассеянным первичным пучком света. Длины волн видимого света лежат в области от 4000 до 7000 Å. Для наблюдения четкой дифракционной картины необходимо, чтобы расстояния между линиями дифракционной решетки составляли 10 000—20 000 Å.

Другое условие возникновения дифракционной картины — соблюдение строгой параллельности линий дифракционной решетки. Если это не так, то для разных участков решетки ϕ имеют различные значения. Дифракционная картина будет размытой, расстояния между максимумами и минимумами на ней окажутся не постоянными. В общем картина будет плохого качества.

5.2.2. Кристаллы и дифракция рентгеновских лучей

Явления, аналогичные дифракции света на дифракционной решетке, могут наблюдаться при попадании на кристалл лучей, длина волны которых примерно равна межатомным расстояниям (~ 1 Å). В этом случае кристалл можно рассматривать как дифракционную решетку, поскольку плоскости, на которых рассеивается излучение, расположены в нем строго периодически. Ди-

фракционная картина возникает при облучении кристаллических веществ рентгеновскими лучами, электронами и нейтронами. Рентгеновское излучение наиболее часто используется для изучения строения кристаллических объектов, однако электронография и нейтронография также имеют свои весьма важные области применения (гл. 3).

При проведении рентгеновских исследований часто используют характеристическое K_α -излучение, испускаемое медью ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). При дифракции рентгеновских лучей атомы и ионы кристаллов служат как бы вторичными источниками излучения. Напомним, что в дифракционной решетке роль вторичных источников света выполняют линии, нанесенные на поверхность стекла, которые вызывают рассеяние света.

Рассмотрим два исторически сложившихся подхода к обработке результатов дифракционных экспериментов.

5.2.2.1. Уравнения Лауэ. Дифракцию на гипотетическом одномерном кристалле, состоящем из одного ряда равноудаленных атомов, можно свести к случаю дифракции света на дифракционной решетке, поскольку проекция дифракционной решетки представляет собой ряд равноудаленных точек. Уравнение, связывающее расстояние a между атомами, длину волны рентгеновского излучения λ и угол дифракции ϕ , имеет вид

$$a \sin \phi = n\lambda$$

Реальный кристалл представляет собой трехмерную периодическую структуру, поэтому для него можно записать три уравнения Лауэ:

$$a_1 \sin \phi_1 = n\lambda$$

$$a_2 \sin \phi_2 = n\lambda$$

$$a_3 \sin \phi_3 = n\lambda$$

Каждое из уравнений отвечает условию дифракции на одном ряду атомов вдоль одного из направлений. Чтобы описать дифракцию в трехмерном кристалле, необходимо рассмотреть рассеяние рентгеновских лучей в трех направлениях или вдоль трех осей. Поэтому все три записанные выше условия дифракции должны выполняться одновременно.

Уравнения Лауэ представляют собой строгие и математически коррективные выражения, описывающие дифракцию рентгеновских лучей на кристалле. Недостаток их состоит в чрезмерной громоздкости для практических расчетов. Другой теоретический подход, описывающий дифракцию рентгеновских лучей на кристалле, базируется на законе Брэгга. Он более прост и имеет практически универсальное применение в различных областях

химии твердого тела. В настоящей книге мы больше не будем возвращаться к обсуждению уравнений Лауэ.

5.2.2.2. Закон Брэгга. В подходе Брэгга принимается, что кристалл состоит из плоских слоев, каждый из которых представляет собой полупрозрачное зеркало. Часть рентгеновских лучей отражается от данной плоскости, причем угол отражения равен

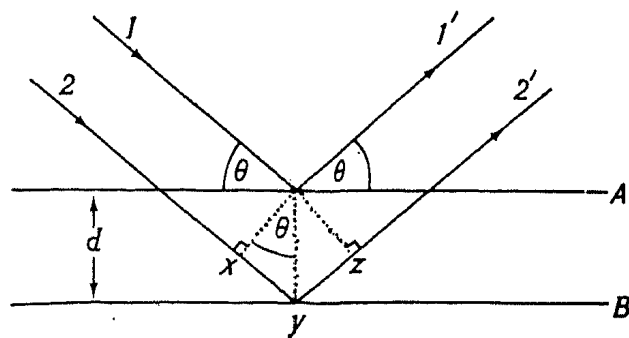


Рис. 5.7. К выводу закона Брэгга для дифракции рентгеновских лучей.

углу падения. Остальные лучи проходят сквозь плоскость и отражаются от следующей плоскости. Для вывода закона Брэгга удобно использовать графическое построение, изображенное на рис. 5.7. Рентгеновские лучи 1 и 2 отражаются от двух соседних плоскостей A и B кристалла. Запишем условия, при которых отраженные лучи 1' и 2' распространяются в одной фазе. По сравнению с лучом 11' луч 22' проходит дополнительный путь (разность хода) — xuz . Чтобы лучи 1' и 2' были в фазе, разность хода xuz должна быть равна целому числу длин волн. Расстояние между парой соседних параллельных плоскостей — *межплоскостное расстояние* d , а угол падения — *брэгговский угол* θ ; они связаны с расстоянием xu уравнением

$$xu = yz = d \sin \theta$$

Тогда $xuz = 2d \sin \theta$,

Поскольку $xuz = n\lambda$, то

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{закон Брэгга}) \quad (5.3)$$

Когда закон Брэгга выполняется, отраженные лучи распространяются в одной фазе, и их интерференция приводит к максимуму интенсивности на дифракционной картине. Если углы падения рентгеновских лучей отличаются от брэгговского угла, то отраженные лучи распространяются не в фазе, они гасят друг друга. Им отвечают дифракционные минимумы. В реальных кристаллах имеются не две плоскости отражения, как на рис. 5.7, а тысячи таких плоскостей. Поэтому закон Брэгга налагает строгие ограничения на величины углов, под которыми происходит отражение лучей. Даже если угол падения отличается от брэгговского угла больше, чем на несколько десятых градуса, отраженные лучи обычно гасят друг друга.

Для данного набора плоскостей отражения обычно возможно несколько решений уравнения Брэгга (для $n=1, 2, 3$ и т. д.).

На практике, однако, принимают $n=1$, а для случая, когда, например, $n=2$, считают, что межатомное расстояние уменьшается вдвое, т. е. как бы удваивают число плоскостей отражения. Тогда отражение второго порядка от данного семейства плоскостей можно считать отражением первого порядка от семейства плоскостей, расстояния между которыми в два раза больше. Итак, всегда $n=1$. (Заметим, что уравнением $2\lambda = 2d \sin \theta$ эквивалентно уравнению $\lambda = 2(d/2) \sin \theta$.)

Трудно вполне убедительно объяснить появление таких «полупрозрачных» плоскостей или слоев, поскольку эти плоскости скорее являются отражением некоторой концепции, чем физической реальностью. Кристаллическую решетку с ее регулярно расположенными плоскостями можно рассматривать как трехмерную систему, в которой можно выделить элементы повторяемости — *элементарные ячейки* (см. следующий раздел). Эта решетка может быть разбита на семейства плоскостей различной ориентации, и именно такие плоскости мы рассматривали при выводе закона Брэгга. Иногда, в простых кристаллических структурах, такие плоскости совпадают с атомными слоями. Однако в общем случае это не так.

Некоторые предположения, на которых базируется закон Брэгга, видимо, могут показаться весьма сомнительными. Например, известно, что дифракционная картина появляется в результате взаимодействия рентгеновских лучей с атомами. В то же время атомы *не отражают* рентгеновские лучи, а *рассеивают* их в различных направлениях. Тем не менее упрощенный подход, использованный при выводе закона Брэгга, дает точно такой же конечный результат, что и строгое математическое описание рентгеновской дифракции. Таким образом, можно спокойно оперировать в некотором смысле ошибочным термином: «отражение», сводя такое сложное явление, как дифракция, к простому и ясному (хотя и физически неадекватному) описанию. На этом пока приостановимся от дальнейшего обсуждения закона Брэгга и дифракции, а дадим некоторые основные правила и определения, касающиеся симметрии и структуры кристаллов.

5.3. Определения

5.3.1. Элементарные ячейки и кристаллографические системы

Кристаллы состоят из регулярно расположенных в трехмерном пространстве атомов, что можно представить как повторение одного и того же структурного блока или структурного мотива, называемого *элементарной ячейкой*. Элементарную ячейку можно определить как *наименьший повторяющийся полиэдр, со-*

храняющий все элементы симметрии кристаллической структуры. Прежде всего разберем смысл этого определения на примере двумерной решетки. На рис. 5.8, *a* приведено сечение структуры NaCl. Возможные элементы повторяемости показаны на рис. 5.8, *б—д*. Каждый из них представляет собой квадрат, причем соседние квадраты одинаковы: так, в центре и вершинах

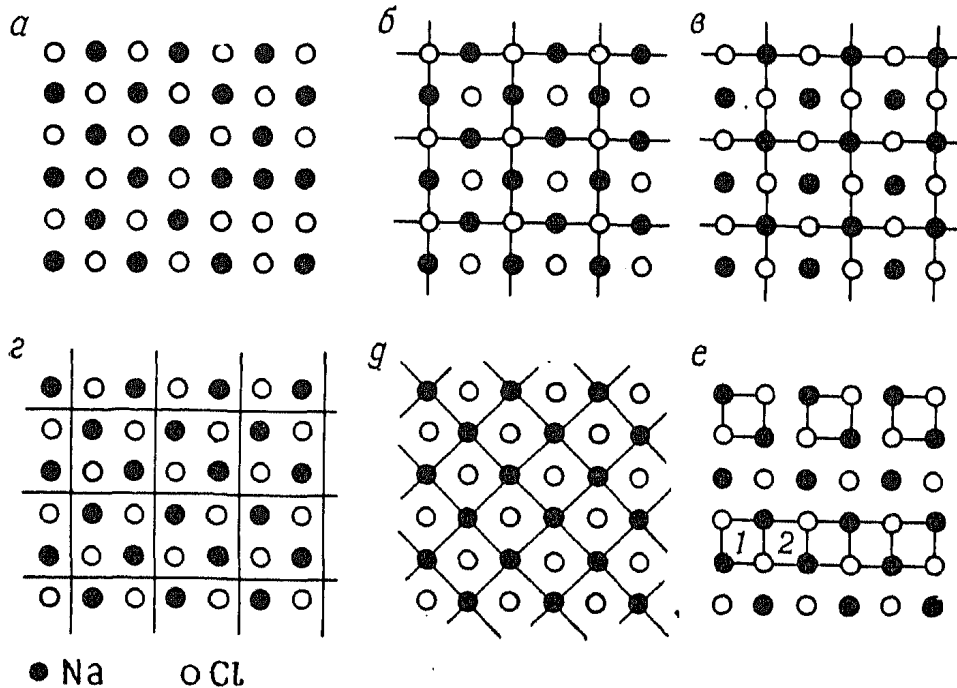


Рис. 5.8. Сечение структуры NaCl (*a*) с возможными элементами повторяемости (*б—д*) и неправильно выбранными элементами повторяемости (*e*).

во всех квадратах на рис. 5.8, *б* находятся ионы Cl⁻. Все квадраты — элементы повторяемости — на рис. 5.8, *б—г* одного размера. Они фактически различаются лишь относительным расположением в пространстве. Отсюда следует важный вывод: несмотря на то, что размер и форма элементарной ячейки строго фиксированы, выбор элемента повторяемости в определенной степени дело вкуса исследователя. В структуре NaCl, как правило, выбираются такие квадраты повторяемости, которые изображены на рис. 5.8, *б* и *в*, а не *г*. Это объясняется тем, что для более простого изображения и большей наглядности удобно иметь дело со структурой, в которой атомы или ионы занимают особые позиции, например вершины, центры ребер и т. п. Другим соображением при выборе элементарной ячейки является стремление более ясно подчеркнуть симметрию структуры (разд. 5.3.3).

В случае гипотетического двумерного кристалла NaCl элементом повторяемости может быть и выделенный на рис. 5.8, *д* квадрат или эквивалентные ему квадраты, в которых ионы хлора находятся в вершинах, а ионы натрия — в центре фигуры.

При сравнении рис. 5.8, *д* и *б* видно, что оба элемента повторяемости — квадраты, содержащие элементы симметрии всей кристаллической структуры. Однако квадраты повторяемости на рис. 5.8, *д* в два раза меньше, чем на рис. 5.8, *б*. Поэтому, согласно определению, именно такой элемент повторяемости следует предпочесть при выборе элементарной ячейки. В случае трехмерной структуры NaCl, однако, будет более правильно выбрать элементарную ячейку на основе квадратов, изображенных на рис. 5.8, *б*, так как именно они, а не квадраты, изображенные на рис. 5.8, *д*, преобразуются в кубы с такими же элементами симметрии, что и вся структура (разд. 5.3.3).

На рис. 5.8, *е* приведены примеры неверно выбранных элементов повторяемости. В верхней части рисунка изображены изолированные квадраты, площадь которых равна четверти площади квадратов, изображенных на рис. 5.8, *б*. Каждый из квадратов на рис. 5.8, *е* идентичен другому, однако недопустимо, чтобы элементарные ячейки были изолированы друг от друга. В нижней части рис. 5.8, *е* изображены квадраты, не идентичные друг другу: так, в квадрате 1 в верхнем правом углу находится ион натрия, а в квадрате 2 в этом положении расположен ион хлора.

На рис. 5.9 приведена трехмерная элементарная ячейка NaCl. Ионы натрия занимают позиции в вершинах и центрах граней куба, а ионы хлора — в центрах ребер и центре куба. Каждая грань куба представляет собой квадрат, аналогичный тому, который выделен как элементарная ячейка на рис. 5.8, *в*. Как и в двумерном случае, выбор элементарной ячейки может быть неоднозначным: можно выбрать и такую ячейку, в которой ионы натрия и хлора как бы поменяются позициями по сравнению со случаем, изображенным на рис. 5.9. Элементарная ячейка имеет форму куба. Три ребра ячейки a , b и c равны между собой. Три угла ячейки α (между ребрами b и c), β (между a и c) и γ (между a и b) равны 90° . Кубическая элементарная ячейка содержит также определенные элементы симметрии. Эти элементы симметрии, наряду с формой являются характеристическими параметрами кубической элементарной ячейки.

В табл. 5.2 описаны семь кристаллографических систем, которым соответствуют семь независимых типов элементарных ячеек, возможных в трехмерном кристалле. Каждая кристаллографическая система характеризуется наличием или отсутствием тех или иных элементов симметрии. Наиболее характерные

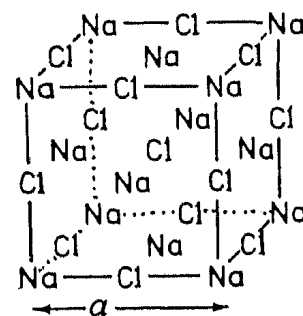


Рис. 5.9. Кубическая элементарная ячейка NaCl ($a = b = c$).

Таблица 5.2. Семь кристаллографических систем

Кристаллографическая система	Параметры ^а элементарной ячейки	Наиболее характерные элементы симметрии	Типы трехмерных решеток
Кубическая	$a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Четыре оси третьего порядка	P, F, I
Тетрагональная	$a=b \neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Одна ось четвертого порядка	P, I
Ромбическая	$a \neq b \neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Три оси второго порядка	P, F, I, A ка или плоскость зеркального отражения (B или C)
Гексагональная	$a=b \neq c,$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	Одна ось шестого порядка	P
Тригональная	1) $a=b \neq c,$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ 2) $a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Одна ось третьего порядка То же	P R
Моноклининая ^б	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ,$ $\beta \neq 90^\circ$	Одна ось второго порядка	P, C рядка или плоскость зеркального отражения
Триклинная	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Нет	P

^а Знак \neq указывает на необязательное равенство. Иногда кристаллы характеризуются псевдосимметрией, т. е. элементарная ячейка имеет, например, форму куба, но не обладает элементами симметрии, характерными для кубической решетки. В этом случае кристалл принадлежит к более низкой кристаллографической системе (вероятно, тетрагональной).

^б В литературе встречается два различных типа моноклининой решетки. Параметры другого, не отраженного в таблице типа следующие: $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$.

элементы симметрии каждой кристаллографической системы помещены в третью колонку таблицы. В следующих разделах будет продолжено детальное знакомство с симметрией кристаллов, поскольку эти сведения имеют фундаментальное значение для химии твердого тела и особенно для кристаллографии.

5.3.2. Симметрия. Закрытые операции симметрии, точечные группы

Определение понятия, „симметрия” легче всего дать, используя конкретные примеры. Рассмотрим тетраэдр — основной структурный мотив силикатов (рис. 5.10, а). Будем вращать тетраэдр вокруг оси, проходящей через одну из связей Si—O, например вокруг связи атома кремния с верхним атомом кислорода. При повороте на угол, кратный 120° , тетраэдр преобразуется в такой же тетраэдр. Действительно, три кислородных атома, находящиеся в основании тетраэдра, меняются своими позициями через каждые 120° . При полном повороте на 360° тетраэдр трижды проходит через такие одинаковые положения.

Факт существования различных (т. е. более чем одна) одинаковых ориентаций тетраэдра в пространстве означает, что тетраэдр SiO_4 является симметричной фигурой. Ось, вокруг которой можно проводить поворот, называется *элементом симметрии*, а сам процесс вращения — *операцией симметрии*.

В табл. 5.3 перечислены используемые в кристаллографии элементы симметрии. Существуют две системы обозначений элементов симметрии: символика Германа — Могена, которая чаще употребляется в кристаллографии, и символика Шенфлиса, получившая большое распространение в спектроскопии. Было бы идеально использовать лишь одну систему обозначений, однако в настоящее время это невозможно по трем причинам: 1) обе системы уже прочно укоренились в научной литературе; 2) кристаллографы часто используют те закрытые операции симметрии, которыми не пользуются спектроскописты (то же можно сказать и о последних); 3) спектроскописты употребляют больший набор закрытых элементов симметрии, чем кристаллографы.

Описанный выше элемент симметрии тетраэдра SiO_4 называется *поворотной осью*, которая обозначается символом n . Поворот вокруг этой оси на угол $360^\circ/n$ не изменяет ориентацию тетраэдра в пространстве, а при повторении этой операции n раз тетраэдр преобразуется в самого себя. В рассматриваемом

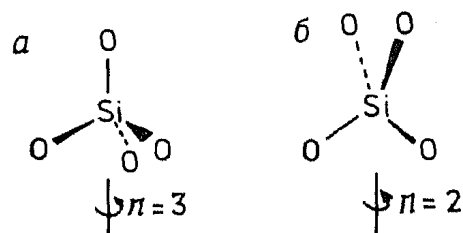


Рис. 5.10. Поворотные оси второго (б) и третьего (а) порядка.

Таблица 5.3. Элементы симметрии

Тип элементов симметрии	Элементы симметрии	Системы обозначений	
		Символика Германа — Могена (кристаллография)	Символика Шенфлиса (спектроскопия)
Закрытые элементы симметрии	Плоскость зеркального отражения	m	σ_v, σ_h
	Поворотная ось	$\frac{n}{n}$ ($=2, 3, 4, 6$)	C_n (C_2, C_3 и т. д.)
	Инверсионная ось	$\frac{n}{n}$ ($=1, 2$ и т. д.)	S_n (S_1, S_2 и т. д.)
	Зеркально-поворотная ось	—	—
	Центр симметрии	$\bar{1}$	i
Открытые элементы симметрии	Плоскость скользящего отражения	n, d, a, b, c	—
	Винтовая ось	$2_1, 3_1$ и т. д.	—

случае $n=3$, поэтому эту ось называют *поворотной осью третьего порядка*. Тетраэдр SiO_4 имеет четыре поворотные оси третьего порядка, каждая из которых совпадает с направлением одной из связей Si—O .

Если посмотреть на тетраэдр SiO_4 под другим углом, то можно заметить у него оси второго порядка (рис. 5.10). Эти оси проходят через центральный атом кремния и биссектрису угла

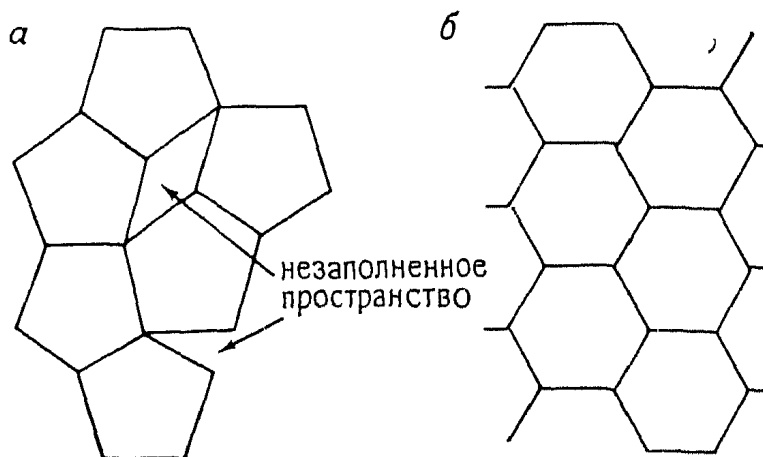


Рис. 5.11. Демонстрация невозможности построения плотной упаковки из правильных пятиугольников (а) и построение плотноупакованных слоев из правильных шестиугольников (б).

между связями O—Si—O . У тетраэдра имеется три оси второго порядка. (По систематике Шенфлиса имеется шесть осей второго порядка: каждая ось учитывается дважды, так как они имеют разные направления в пространстве, например вверх и вниз). Симметрический поворот, отвечающий $n=1$ (поворот на 360°), называется *единичной операцией*. Такая операция эквивалентна отсутствию какого-либо поворота фигуры. Тем не менее она важна для описания закрытых операций симметрии с помощью теории групп.

В кристалле могут присутствовать поворотные оси первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Оси других порядков (например, $n=5, 7$) невозможны. Это не означает, что вещества с молекулами, имеющими форму пентагона, не существуют в кристаллическом состоянии. Однако оси симметрии пятого порядка не характерны для всего кристалла в целом. На рис. 5.11, а показана бесполезность попыток сочленил пентагоны таким образом, чтобы образовался полностью комплектный слой; плотно упакованные слои из правильных шестиугольников с осью симметрии шестого порядка (рис. 5.11, б) получаются легко.

Говорят, что в полиэдре существует *плоскость зеркального отражения m* , если две половины молекулы можно преобразовать друг в друга путем мысленного отражения в данной плос-

кости (ее иногда называют *плоскостью симметрии*). В тетраэдре SiO_4 имеется три плоскости зеркального отражения (одна изображена на рис. 5.12, а), которые проходят через атом кремния и два атома кислорода. В ходе отражения положение этих атомов не изменяется. Два других атома кислорода тетраэдра SiO_4 меняются местами после отражения в плоскости.

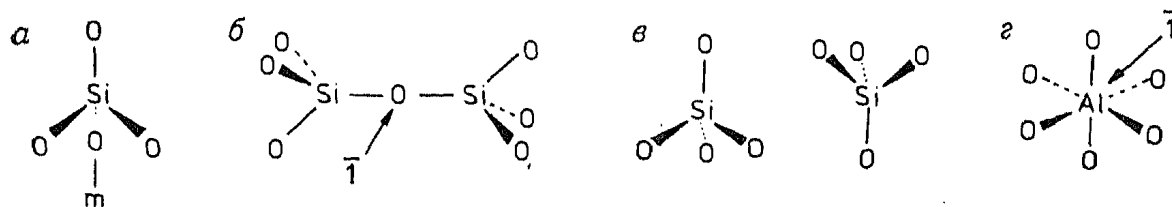


Рис. 5.12. Элементы симметрии. а — плоскость зеркального отражения; б — центр симметрии; в — отсутствие центра симметрии в тетраэдре; г — центр симметрии в октаэдре.

Если все составные части молекулы или иона центрально симметричны относительно некоторой точки, то говорят, что имеется *центр симметрии* $\bar{1}$ — точка, по разные стороны от которой находятся одинаковые части молекулы. Группа $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, состоящая из двух тетраэдров SiO_4 , повернутых друг относительно друга на 90° и соединенных через кислород связью $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, имеет центр симметрии, который расположен на мостиковом кислородном атоме (рис. 5.12, б). Если любой атом кислорода соединить прямой с центром симметрии, то на продолжении ее на равном расстоянии от центра симметрии окажется другой атом кислорода. Сам по себе тетраэдр (например, SiO_4) не является центрально-симметричной фигурой (т. е. атом Si не центр симметрии). При инверсии в точке, отвечающей положению центрального атома Si, тетраэдр не преобразуется в идентичную фигуру (рис. 5.12, в). А вот октаэдр (например, AlO_6) центрально-симметричен (рис. 5.12, г).

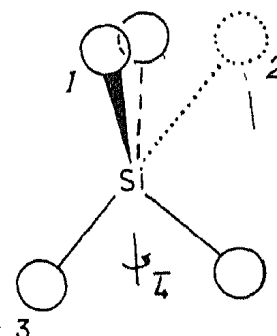


Рис. 5.13. Инверсионная ось четвертого порядка.

Операция, которая включает в себя одновременный поворот вокруг оси n -порядка и инверсию в точке, лежащей на оси поворота, называется поворотом и инверсией. Соответствующий этой операции элемент симметрии называется *инверсионной осью n -го порядка*, которая обозначается символом \bar{n} . На рис. 5.13 показана инверсионная ось симметрии четвертого порядка — $\bar{4}$. Первой стадией осуществления этой симметрической операции является поворот на угол $360^\circ/4 = 90^\circ$. При этом атом кислорода в позиции 1 переходит в позицию 2. При инвер-

сии (вторая стадия) в точке, отвечающей положению центрального атома Si , атом кислорода в позиции 2 переходит в позицию 3. Таким образом, атомы 1 и 3 симметричны относительно инверсионной оси $\bar{4}$. Как и в случае поворотных осей, в кристалле могут существовать лишь следующие инверсионные оси: $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ и $\bar{6}$. Элемент симметрии — инверсионная ось первого порядка — эквивалентен центру симметрии, а инверсионная ось второго порядка эквивалентна плоскости зеркального отражения, перпендикулярной оси поворота и проходящей через точку инверсии.

Обсуждавшиеся выше операции симметрии называют *закрытыми операциями симметрии* или *точечной симметрией*. Особенность закрытых операций симметрии состоит в том, что в ходе их осуществления остается хотя бы одна особая точка, положение которой не меняется. Например, атом, расположенный в центре симметрии, сохраняет свою первоначальную позицию; не перемещаются поворотные оси или плоскости зеркального отражения в процессе соответствующих симметрических преобразований. Закрытые операции симметрии присущи лишь непериодическим фигурам (например, молекулам конечных размеров). В периодических фигурах (например, в кристаллах) должны существовать такие операции симметрии, которые включают поступательное перемещение в пространстве как часть операции симметрии. Многие молекулы и кристаллы имеют более чем по одному элементу симметрии. Однако число возможных комбинаций элементов симметрии в кристалле ограничено 32 вариантами. Их называют *кристаллографическими точечными группами*.

5.3.3. Выбор элементарной ячейки и кристаллографическая система

Общие сведения о параметрах элементарных ячеек различных кристаллографических систем приведены в табл. 5.2. Однако не эти параметры определяют тип элементарной ячейки; они лишь являются следствием существования определенных элементов симметрии. *Кубическая элементарная ячейка* — это такая ячейка, в которой имеется четыре оси третьего порядка (рис. 5.14). Откуда следует, что $a=b=c$ и $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Наиболее существенные элементы симметрии, определяющие отнесение элементарной ячейки к той или иной кристаллографической системе, также приведены в табл. 5.2. Для большинства кристаллографических систем характерны и другие элементы симметрии. Например, кубической ячейке кроме осей третьего порядка присущи другие элементы симметрии, в том числе три оси чет-

вертого порядка, проходящие через центры каждой пары противоположных граней (рис. 5.14).

Тетрагональная элементарная ячейка характеризуется наличием одной оси четвертого порядка. Рассмотрим в качестве примера кристаллическую структуру CaC_2 , которая представляет собой растянутую вдоль вертикальной оси структуру типа NaCl . Такое растяжение объясняется тем, что группы C_2 имеют не сферическую, а эллипсоидную форму (рис. 5.15, а). Данную тетрагональную ячейку можно получить из ячейки NaCl путем замещения ионов Na на ионы Ca , а ионов Cl на ионы C_2 . Объем такой тетрагональной ячейки равен половине объема соответствующей кубической элементарной ячейки (рис. 5.15, б). Для NaCl выбор в качестве элементарной тетрагональной ячейки был бы неверен, так как она не содержит всех элементов симметрии кубического кристалла (см. рис. 5.8, д и обсуждение этого рисунка в тексте).

Тригональная кристаллографическая система характеризуется наличием одной оси третьего порядка. Ячейку такой формы

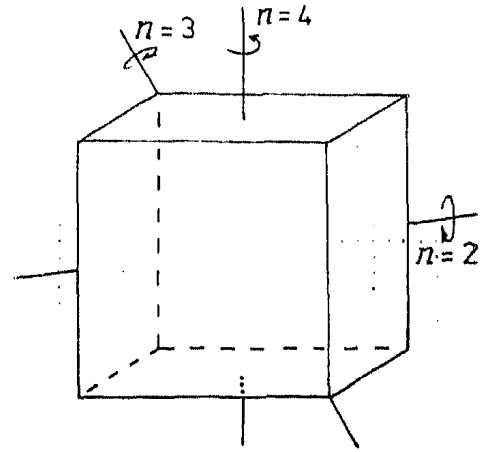


Рис. 5.14. Оси симметрии куба второго, третьего и четвертого порядков.

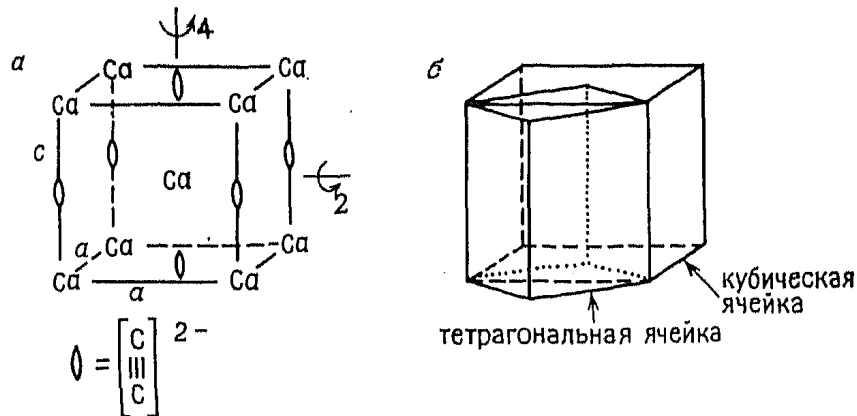


Рис. 5.15. Тетрагональная элементарная ячейка CaC_2 (а) и связь между тетрагональной и кубической ячейками NaCl (б).

можно получить путем растяжения или сжатия кубической элементарной ячейки вдоль одной из ее объемных диагоналей (рис. 5.16). Ось третьего порядка, параллельная этой объемной диагонали, сохраняется, а оси симметрии, направленные вдоль остальных объемных диагоналей, исчезают. Размеры всех трех ребер не изменяются, а все три угла, оставаясь равными между

собой, не равны 90° . В структуре типа NaCl можно также выделить тригональную элементарную ячейку с $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$, в которой ионы натрия находятся в вершинах, а ионы хлора — в центре ячейки. Однако, как и в предыдущем случае, симметрия такой тригональной ячейки будет ниже симметрии кубического кристалла NaCl. Структуру NaNO_3 можно представить в виде тригонально искаженной структуры NaCl. В ней сферические ионы Cl^- заменены на группы NO_3^- треугольной формы. Нали-

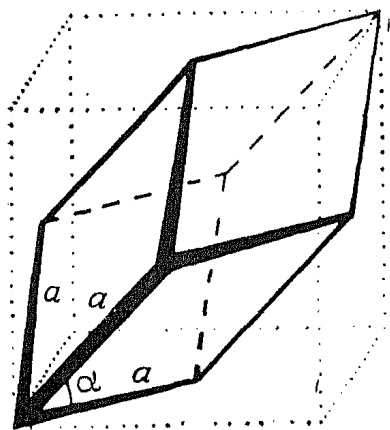


Рис. 5.16. Переход от кубической элементарной ячейки к тригональной.

чие таких групп вызывает сжатие ячейки вдоль одной из объемных диагоналей (или, более точно, растяжение в плоскости, перпендикулярной этой диагонали). Все оси симметрии четвертого порядка и все, кроме одной, оси третьего порядка исчезают.

Тригональная кристаллографическая система — одна из наиболее сложных. В тригональной элементарной ячейке могут существовать оси симметрии, характерные либо для ромбоэдрической (как в приведенном выше примере), либо для гексагональной системы (табл. 5.2).

В течение многих лет продолжается дискуссия среди кристаллографов о статусе тригональной кристаллографической системы. Некоторые считают, что ее не следует выделять в отдельную систему, а можно рассматривать как подсистему гексагональной кристаллографической системы. Большинство склонны рассматривать ее как самостоятельную систему, как это сделано в табл. 5.2.

Гексагональная кристаллографическая система подробно рассматривается в гл. 7 (рис. 7.6).

Ромбическая элементарная ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда, у которого все углы прямые, а все ребра разных размеров. Ей присущи такие элементы симметрии, как плоскости зеркального отражения и поворотные оси второго порядка. В минимальный набор элементов симметрии, характерный для ромбической ячейки, входят взаимно перпендикулярные плоскости зеркального отражения или оси симметрии второго порядка.

Моноклинную элементарную ячейку можно рассматривать как производную от ромбической ячейки. Она возникает как бы при некотором сдвиге верхней грани прямоугольного параллелепипеда относительно нижней грани в направлении, параллельном одному из ребер. Вследствие такой деформации один из

углов становится не равным 90° , и бóльшая часть элементов симметрии исчезает. В моноклинной элементарной ячейке существует лишь плоскость зеркального отражения и (или) одна ось симметрии второго порядка.

В *триклинной элементарной ячейке* отсутствуют какие-либо элементы симметрии. Это находит свое отражение и в форме элементарной ячейки.

5.3.4. Открытые операции симметрии и пространственные группы симметрии

Молекулы, имеющие конечные размеры, характеризуются наличием лишь закрытых элементов симметрии. В отличие от этого кристаллам, представляющим собой бесконечные повторяющиеся структуры, присущи и *открытые элементы симметрии*.

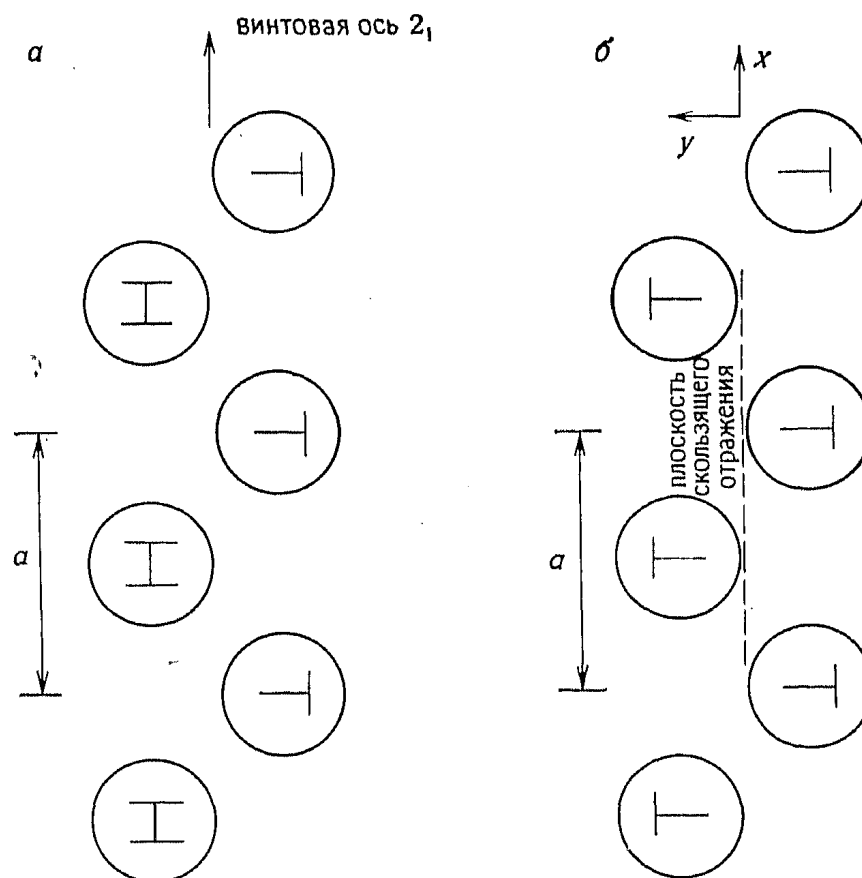


Рис. 5.17. Расположение монет, иллюстрирующее существование винтовой оси 2_1 , параллельной оси a (а), и плоскости скользящего отражения, перпендикулярной оси b (б).

Открытые операции симметрии представляют собой комбинацию закрытых операций — поворотов или отражений в плоскостях симметрии — и поступательного перемещения в трехмерном пространстве.

Операция, называемая *винтовым поворотом*, представляет собой поворот вокруг *винтовой оси* и сдвиг вдоль оси. Атомы или ионы в кристалле, которые расположены по спирали вдоль этой оси, можно преобразовать друг в друга с помощью винтового поворота. На рис. 5.17, *а* приведена схема такой симметрической операции. Винтовая ось обозначается символом X_n . Этот символ означает трансляцию на $1/n$ -ю долю длины ребра элементарной ячейки параллельно винтовой оси с одновременным поворотом на угол, равный $1/n \cdot 360^\circ$, относительно этой оси. Так, операция винтового поворота вокруг оси 4_2 , параллельной оси X , включает трансляцию на вектор $a/2$ и поворот на 90° . Этот процесс повторяется дважды для каждой элементарной ячейки.

Симметрическая операция *отражения со скольжением* сводится к отражению в плоскости с последующим сдвигом. Схематическое изображение этой операции приведено на рис. 5.17, *б*. Направление сдвига может быть параллельно любой из осей ячейки (a , b , c), плоской (n) или объемной (d) диагоналям. В ходе операции отражения со скольжением в плоскостях a , b , c , n осуществляется сдвиг на $1/2$ кратчайшей трансляции по соответствующему направлению. По определению отражение со скольжением в плоскости d содержит сдвиг на $1/4$ объемной диагонали. Для аксиальных плоскостей скольжения a , b и c важно знать как направление сдвига, так и положение плоскости отражения. Так, например, плоскость скольжения a может быть перпендикулярна как b (т. е. плоскость ac), так и c .

Основной характеристикой любой кристаллической структуры является ее *пространственная группа*. В обозначение пространственной группы входят символы, содержащие информацию о кристаллографической системе, типе решетки, имеющихся закрытых и открытых элементах симметрии. Если комбинировать всеми возможными способами закрытые и открытые операции симметрии и использовать при этом 14 типов решеток Бравэ, то получится 230 различных пространственных групп (так называемых федоровских групп). Гл. 6 посвящена описанию пространственных групп и соотношений между пространственными группами и кристаллическими структурами.

5.3.5. Кристаллическая решетка. Решетки Бравэ

Часто бывает очень полезно уметь представить периодическое расположение атомов, ионов или молекул в кристалле в виде системы точек, называемой *кристаллической решеткой*. На рис. 5.18, *а* приведено сечение структуры NaCl , а на рис. 5.18, *б* — ее представление в виде системы *точек решетки*. Каждая точка отвечает либо иону Na^+ , либо иону Cl^- , при этом

неважно, расположена ли точка в позиции иона Na^+ , или в позиции иона Cl^- , или между ними. Элементарная ячейка образуется путем объединения отдельных точек кристаллической решетки. На рис. 5.18, б показаны два возможных пути составления

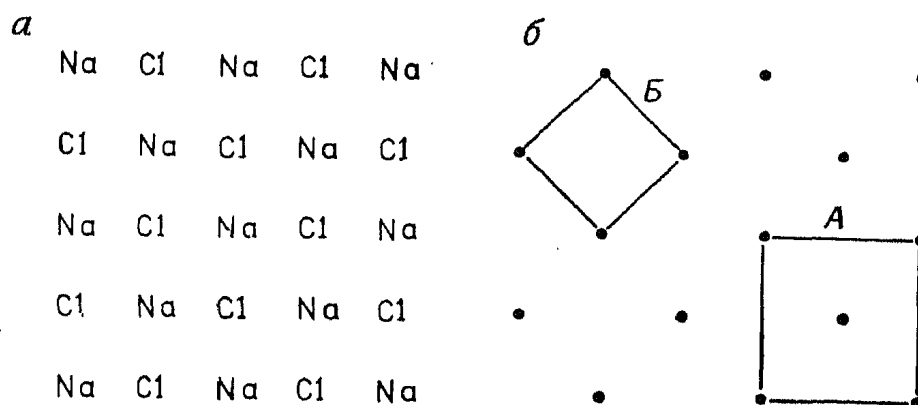


Рис. 5.18. Представление двумерной структуры NaCl (а) в виде системы точек решетки (б).

ния элементарной ячейки (А и В). В ячейке типа В точки кристаллической решетки расположены лишь в вершинах квадрата. Такая ячейка называется *примитивной* (обозначается *P*). В центре ячейки типа А имеется дополнительная точка по срав-

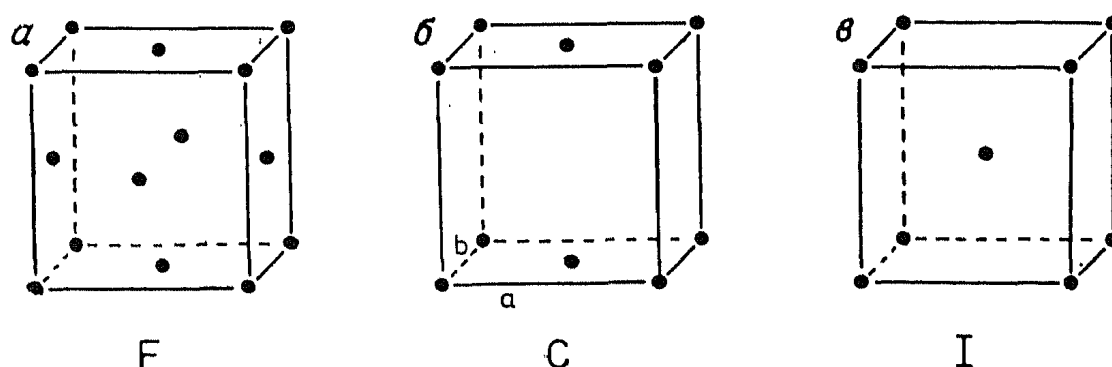


Рис. 5.19. Гранецентрированная (а), базоцентрированная (б) и объемноцентрированная (в) решетки.

нению с ячейкой В. Возможны несколько типов центрированных решеток: в *гранецентрированной решетке* (Ф) дополнительные точки расположены в центрах всех граней (рис. 5.19, а). Решетка NaCl — гранецентрированная кубическая решетка. В *базоцентрированной решетке* (С) дополнительные точки расположены в центрах одной пары противоположных граней (рис. 5.19, б), а в *объемноцентрированной решетке* (І) — в центре соответствующего полиэдра (рис. 5.19, в). α -Железо имеет *объемноцентрированную кубическую решетку*, поскольку атомы железа расположены как в вершинах, так и в центре куба. В структуре CsCl ионы Cs^+ занимают позиции в вершинах куба, а ионы

Cl^- — в центре куба (или наоборот). Однако кубическая решетка CsCl — примитивная. Это объясняется тем, что необходимым условием существования объемноцентрированной решетки является идентичность атомов, расположенных в вершинах и центре (или вблизи этих позиций) элементарной ячейки.

Всего существует 14 типов трехмерных кристаллических решеток, которые отличаются друг от друга кристаллографической системой и типом центрировки. Эти типы решеток называются *решетками Бравэ*. Различные решетки Бравэ можно получить комбинацией кристаллографической системы и типа пространственной решетки (табл. 5.2). Например, примитивная моноклинная, базоцентрированная моноклинная и примитивная триклинная решетки — это три из 14 решеток Бравэ. Однако для каждого случая симметрии решетки реализуются только некоторые из возможных комбинаций. Например, кубическая решетка не может быть базоцентрированной, поскольку последняя не содержала бы оси симметрии третьего порядка, необходимой для кубической системы. Элементарная ячейка Бравэ должна иметь минимальный объем из всех возможных ячеек. Так, вместо гранецентрированной тетрагональной ячейки в качестве элементарной ячейки следует выбрать объемноцентрированную тетрагональную ячейку. Симметрия ячейки при этом не меняется, а объем уменьшается вдвое (рис. 5.15, б).

5.3.6. Плоскости решетки, индексы Миллера и направления

Концепция о наличии плоскостей в кристаллической решетке (разд. 5.2.2.2) без сомнения оказалась весьма плодотворной для рентгеновских исследований. В то же время она явилась источником сильной путаницы, так как при формальном подходе к сути этой концепции можно смешать два разных явления. Можно считать, что любая плотноупакованная структура, например структура металла или ионного соединения (NaCl , CaF_2 и т. д.), составлена из плоскостей, или слоев, атомов. Эти атомные слои часто играют роль составных частей элементарной ячейки кристалла, например они могут совпадать с одной из граней элементарной ячейки. Обратное утверждение не всегда верно, особенно для сложных кристаллических структур. Например, грани или сечения элементарных ячеек часто не совпадают с атомными слоями. *Плоскости решетки*, введенные в рассмотрение Брэггом, можно определить просто на основании формы и параметров элементарной ячейки. Плоскости решетки — это некий воображаемый образ, не имеющий непосредственного отношения к атомным слоям. Они составляют как бы решетку сравнения, относительно которой можно рассматривать положение атомов в кристаллической структуре. Иногда данный набор плоско-

стей решетки совпадает с атомными слоями, однако — далеко не всегда.

Рассмотрим двумерную систему точек решетки, представленную на рис. 5.20. Ее можно разделить на много различных семейств параллельных рядов. Каждое из семейств характеризуется расстоянием d между парой соседних рядов. В трехмерном пространстве эти ряды становятся плоскостями. Расстояния между парой соседних плоскостей называют *межплоскостным расстоянием* d . Рентгеновские лучи рассеиваются на этих раз-

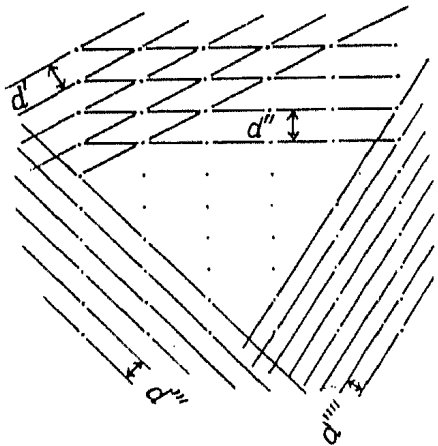


Рис. 5.20. Проекция плоскостей решетки.

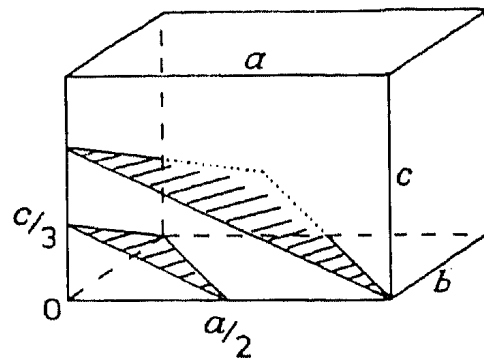


Рис. 5.21. Определение индексов Миллера плоскостей решетки.

личных семействах плоскостей решетки. Углы дифракции θ на каждом семействе плоскостей связаны с межплоскостными расстояниями d законом Брэгга (разд. 5.2.2.2).

Каждому семейству параллельных плоскостей решетки отвечает тройка индексов (*индексы Миллера*). На рис. 5.21 показано, как следует определять индексы плоскостей. Начало координат обозначено точкой 0. На рисунке изображены две параллельные наклонные плоскости. Третья плоскость этого семейства должна проходить через начало координат. Каждую из изображенных плоскостей можно продолжить за границы данной элементарной ячейки, тогда они пересекут многие другие элементарные ячейки. Кроме этих двух плоскостей в кристалле имеется еще много плоскостей, параллельных данным. Однако они не пересекают приведенную на рис. 5.21 элементарную ячейку. Чтобы определить индексы семейства плоскостей, рассмотрим плоскость, которая находится по соседству с плоскостью, проходящей через начало координат. Найдем точки пересечения этой плоскости с тремя осями элементарной ячейки. Величины отрезков, отсекаемых плоскостью, выразим в долях периодов элементарной ячейки. Рассматриваемая плоскость отсекает на оси x отрезок $a/2$, на оси y — отрезок b , на оси z — отрезок $c/3$. Таким образом, в долях периодов ячейки это можно записать $1/2, 1, 1/3$.

Теперь возьмем обратные значения этих чисел и получим индексы данной плоскости (213). Такая тройка целых чисел и есть индексы Миллера, которые относятся ко всем другим плоскостям, параллельным рассматриваемой плоскости. В этом семей-

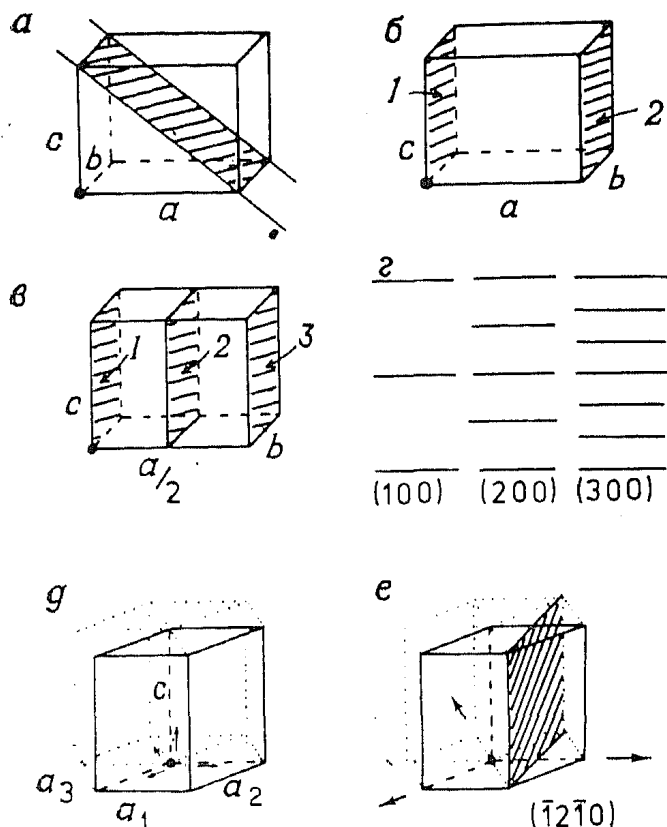


Рис. 5.22. Примеры индексов Миллера для различных плоскостей. *a* — (101); *б* — (100); *в* — (200); *г* — (*h*00); *д* — оси в гексагональной ячейке; *е* — положение плоскости ($\bar{1}2\bar{1}0$) (начало координат в центре основания гексагональной ячейки); положительные направления *a* обозначены стрелками.

однако число плоскостей здесь в два раза больше, чем на рис. 5.22, б. Чтобы определить индексы Миллера, рассмотрим плоскость 2, которая ближе других расположена к началу координат и вместе с тем не проходит через него. Эта плоскость отсекает отрезки $\frac{1}{2}$, ∞ , ∞ , поэтому индексы Миллера запишутся так: (200). Таким образом, если среди индексов Миллера есть цифра 2, то такая плоскость отсекает на соответствующей оси отрезок, равный половине периода ячейки. Это иллюстрирует важное положение о несводимости одного семейства плоскостей к другому семейству параллельных плоскостей. Нельзя делить индексы Миллера на постоянное число. Так, распространенной ошибкой является считать семейство плоскостей (200) плоскостями, расположенными между плоскостями (100), и приводить

в этом семействе плоскостей расстояние между соседними плоскостями строго постоянное, равное *d*.

На рис. 5.22 приведены примеры различных плоскостей решетки. На рис. 5.22, *a* заштрихованная плоскость отсекает на осях *x*, *y*, *z* отрезки, равные $1a$, ∞b , $1c$, так как плоскость параллельна *b*. Обратные значения этих чисел (1, ∞ , 1) дают индексы Миллера плоскости (101). На рис. 5.22, *б* обсуждаемые плоскости играют роль противоположных граней элементарной ячейки. Непосредственно определить индексы плоскости 1 нельзя, поскольку она проходит через начало координат. Плоскость 2 отсекает на осях ячейки отрезки $1a$, ∞b , ∞c , следовательно, ее индексы (100). Рис. 5.22, *в* аналогичен рис. 5.22, *б*,

такую последовательность плоскостей (100), (200), (100), (200), (100) и т. д. Правильное обозначение плоскостей приведено на рис. 5.22, з. Если между соседними плоскостями (100) имеются дополнительные плоскости, то все они могут быть заданы едиными индексами, например (200).

В общем виде индексы Миллера записываются с помощью латинских букв (hkl). Запятые между цифрами (и буквами) обычно не ставятся. Индексы плоскостей заключены в круглые скобки. Фигурные скобки $\{ \}$ используют для обозначения семейства эквивалентных плоскостей. Например, в кубических кристаллах семейства (100), (010), (001) эквивалентны. Все вместе эти плоскости можно обозначить как $\{100\}$.

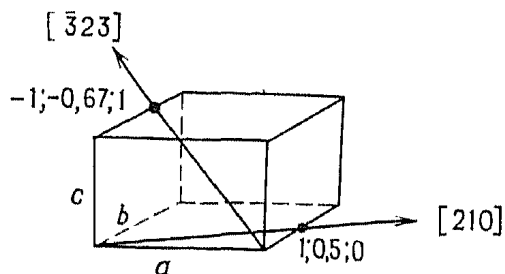


Рис. 5.23. Индексы направлений $[210]$ и $[\bar{3}23]$.

Особо следует остановиться на описании с помощью индексов Миллера плоскостей гексагональной ячейки. Для их обозначения часто используют четыре числа ($hkil$). Значения индекса i можно получить, взяв обратную величину длины отрезка на оси a_3 , отсекаемого рассматриваемой плоскостью (рис. 5.22, д), т. е. точно так же, как и в случае остальных индексов hkl . Индекс i несет в какой-то степени избыточную информацию, поскольку справедливо следующее соотношение: $h+k+i=0$, например $(10\bar{1}1)$, $(\bar{2}110)$, $(1\bar{2}\bar{1}1)$ и др. Черта над цифрой, используемой для обозначения индекса, отвечает пересечению плоскостью соответствующей оси в ее отрицательной части (разд. 5.3.10). На рис. 5.22, е в качестве примера приведена плоскость $(\bar{1}2\bar{1}0)$. Иногда индексы плоскостей гексагональной ячейки записываются в виде тройки чисел с точкой, например $(\bar{1}2.0)$, а иногда четвертый индекс просто опускают $(\bar{1}20)$.

Направлениями в кристаллах и решетках называются прямые, проходящие через начало координат. Все прямые, параллельные данному направлению, имеют одинаковые обозначения. Пусть некоторая прямая проходит через начало координат и точку с координатами x, y, z , тогда она проходит также через точки с координатами $2x, 2y, 2z$; $3x, 3y, 3z$ и т. д. Эти координаты, записанные в квадратных скобках $[x, y, z]$, есть индексы данного направления; индексы представляют собой тройку наименьших целых чисел, которые можно получить путем деления или умножения на постоянный коэффициент. Так, набор $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, $[110]$, $[330]$ относится к обозначениям с помощью индексов од-

ного и того же направления, однако обычно для этого направления используют индексы $[110]$. В кубических системах направление $[hkl]$ всегда перпендикулярно плоскости (hkl) , имеющей те же индексы. В некубических системах это верно далеко не всегда. Семейства направлений, преобразующиеся друг в друга операциями симметрии, называют эквивалентными. Они обозначаются общим символом $\langle hkl \rangle$. Например, в кубической решетке направления $[100]$, $[010]$ и др. эквивалентны друг другу. Они обозначаются символом $\langle 100 \rangle$. На рис. 5.23 для выделенных направлений приведено их описание с помощью индексов.

5.3.7. Формулы для расчета межплоскостных расстояний

Ранее уже было дано определение межплоскостных расстояний некоторого семейства плоскостей как расстояний между парами соседних плоскостей в данном семействе. Величина межплоскостного расстояния входит в уравнение Брэгга. В кубической элементарной ячейке межплоскостные расстояния между плоскостями (100) равны периоду ячейки a (рис. 5.22, б). Для плоскостей (200) кубической ячейки $d = a/2$ и т. д. В ортогональных ячейках ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) межплоскостные расстояния для любого семейства плоскостей связаны с параметрами решетки следующим соотношением:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.4)$$

Для тетрагональных ячеек ($a = b$) уравнение (5.4) упрощается. Еще более простой вид это уравнение имеет в случае кубических кристаллов ($a = b = c$):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (5.5)$$

Проверим справедливость уравнения (5.5) на примере плоскостей семейства (200) кубической ячейки. Поскольку $h=2$, $k=l=0$, то $1/d^2 = 4/a^2$ и, следовательно,

$$d = a/2$$

Формулы для межплоскостных расстояний в моноклинных и особенно триклинных кристаллах имеют гораздо более сложный вид, так как углы в таких решетках отличны от 90° . В соответствующие формулы в качестве переменных входят не только линейные параметры решетки, но и углы. Формулы для расчета межплоскостных расстояний и объемов элементарных ячеек приведены в приложении (разд. 6).

5.3.8. Плоскости решетки и межплоскостные расстояния. Сколько их может быть?

Число возможных семейств плоскостей решетки и отвечающих им межплоскостных расстояний обычно велико, но выражается конечной величиной. Существует две причины конечности этого числа. Во-первых, нижний предел возможных значений межплоскостных расстояний определяется длиной волны рентгеновских лучей, используемых в дифракционных экспериментах. Так, согласно закону Брэгга, $n\lambda = 2d \sin \theta$ и, следовательно, $d = n\lambda / 2 \sin \theta$. Максимальное значение $\sin \theta$ равно 1 (когда $2\theta = 180^\circ$). Поэтому минимальное межплоскостное расстояние может быть равно $\lambda/2$ (для $n=1$). Для CuK_α -излучения $\lambda/2 \approx 0,77 \text{ \AA}$. При необходимости измерять меньшие межплоскостные расстояния следует заменить медный анод рентгеновской трубки на другой с более жестким излучением (с меньшей длиной волны), например на молибденовый анод (табл. 5.1).

Во-вторых, число семейств плоскостей решетки ограничено, поскольку индексы Миллера, входящие в формулы для расчета межплоскостных расстояний, могут быть лишь целыми числами (т. е. $h, k, l = 0, 1, 2, \dots$). Межплоскостные расстояния обратно пропорциональны значениям индексов Миллера. Так, наибольшие значения межплоскостных расстояний отвечают плоскостям (100), (010), (001), (110) и т. д. Если параметры элементарной ячейки известны, то можно рассчитать величины межплоскостных расстояний, подставляя в соответствующие формулы различные значения h, k, l . Рассмотрим, например, ромбическую элементарную ячейку с параметрами $a = 3,0 \text{ \AA}$, $b = 4,0 \text{ \AA}$, $c = 5,0 \text{ \AA}$. Для расчета межплоскостных расстояний используют формулу (5.4):

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{9} + \frac{k^2}{16} + \frac{l^2}{25}$$

При этом ограничимся лишь двумя значениями индексов h, k, l : 0 и 1. В табл. 5.4 приведены возможные комбинации hkl и рас-

Таблица 5.4. Рассчитанные значения межплоскостных расстояний для ромбической ячейки ($a=3,0 \text{ \AA}$, $b=4,0 \text{ \AA}$, $c=5,0 \text{ \AA}$)

hkl	$d, \text{ \AA}$	hkl	$d, \text{ \AA}$
001	5,00	101	2,57
010	4,00	110	2,40
011	3,12	111	2,16
100	3,00		

считанные значения d . Приведенные в табл. 5.4 значения межплоскостных расстояний расположены в порядке их уменьшения, поэтому комбинация индексов 100 идет позже, чем 011. Естественно, что приведенный перечень плоскостей может быть продолжен для больших значений hkl . Перечень плоскостей окончится при некотором минимальном значении межплоскостного расстояния d . Если бы мы договорились использовать и другие значения hkl , кроме 0 и 1 (например, 2), то можно было бы получить величины межплоскостных расстояний, большие, чем некоторые из приведенных в табл. 5.4. Например, для комбинации hkl 002 $d=2,5 \text{ \AA}$.

5.3.9. Систематическое погасание рефлексов

В разд. 5.3.8 были перечислены факторы, определяющие максимальное число возможных семейств плоскостей решетки. В принципе рентгеновские лучи дифрагируют (или отражаются) на каждом из семейств плоскостей, однако результирующая интенсивность некоторых ре-

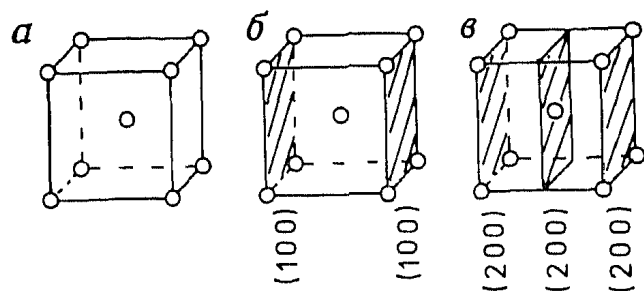


Рис. 5.24. Объемноцентрированная кубическая ячейка α -Fe (а) и плоскости (100) (б) и (200) (в).

флексов на рентгенограмме может быть равна нулю. Рефлексы на рентгенограммах могут исчезать по двум причинам: либо из-за каких-либо особенностей структуры, либо в связи с конкретным типом решетки или наличием определенных открытых элементов симметрии. Отсутствие рефлексов по вто-

рой причине называется *систематическим погасанием*. Таким образом, систематическое погасание проявляется в случае непримитивных кристаллических решеток (I , F и т. д.) или при наличии таких элементов симметрии, как винтовые оси или плоскости скользящего отражения.

В качестве примера решетки, в которой возникают систематические погасания, рассмотрим объемноцентрированную кубическую решетку α -Fe (рис. 5.24, а). Рефлексы плоскостей (100) (рис. 5.24, б) имеют нулевую интенсивность, они систематически погасают. Причина этого состоит в том, что атомы, находящиеся в центрах кубических ячеек на половине расстояния между соседними плоскостями (100), рассеивают рентгеновские лучи точно в противоположной фазе по сравнению с атомами, расположенными в плоскостях (100), в вершинах кубической ячейки. Во всем кристалле число атомов, расположенных в таких кристаллографических позициях (в вершинах и центрах кубических

Таблица 5.5. Систематические погасания, отвечающие различным типам решетки

Тип решетки	Условия, необходимые для появления рефлексов на рентгенограммах ^а
Примитивная <i>P</i>	Нет
Объемноцентрированная <i>I</i>	hkl ; $h+k+l=2n$
Гранецентрированная <i>F</i>	hkl ; все hkl либо четные, либо нечетные
Базоцентрированная, например <i>C</i>	hkl ; $h+k=2n$
Ромбоэдрическая <i>R</i>	hkl ; $-h+k+l=3n$ или $h-k+l=3n$

^а При наличии в структуре открытых элементов симметрии появляются дополнительные погасания рефлексов.

ячеек), одинаково. Поэтому рефлексы, отвечающие плоскостям (100), погасают. В то же время рефлексы, отвечающие плоскостям (200) (рис. 5.24, б), весьма интенсивны. Это объясняется тем, что между плоскостями (200) нет ни одного атома железа, поэтому погасание невозможно. С помощью аналогичных рассуждений нетрудно показать, что рефлексы 110 будут появляться на рентгенограммах α -Fe, а рефлексы 111 систематически отсутствовать. Для любой непримитивной решетки существуют простые формулы, определяющие условия систематического погасания (табл. 5.5). В объемноцентрированной решетке систематически погасают такие рефлексы, для которых сумма индексов $h+k+l$ — нечетная, т. е. рефлексы 100, 111, 320 и т. д.

Систематические погасания, связанные с наличием открытых элементов симметрии, гораздо более сложны. Объяснить их возникновение значительно труднее. Поэтому мы лишь кратко остановимся на данном вопросе. Причиной погасания в этом случае является то, что размеры одного или нескольких ребер элементарной ячейки как бы уменьшаются (часто в два раза). Так, если элементом симметрии элементарной ячейки с параметром a является винтовая ось 2_1 (рис. 5.17, а), то для плоскостей ($h00$) период повторяемости как бы становится равным $a/2$. Поскольку плоскости ($h00$) перпендикулярны оси x , то различие в ориентации частиц вокруг этой оси не скажется на дифракции на плоскостях ($h00$). Другими словами, положение атомов в плоскостях, перпендикулярных оси x , не влияет на интенсивность рефлексов ($h00$), так как эти интенсивности зависят только от позиций атомов вдоль оси x . Рассматривая дифракцию только на плоскостях ($h00$), невозможно отличить простой сдвиг на $a/2$ от сдвига на $a/2$ с поворотом на 180° относительно оси x . Таким образом, при наличии винтовой оси 2_1 , параллельной x , такие рефлексы, как (100), (300), ..., ($h00$) (где $h=2n+1$), систематически погасают.

Весьма трудно наглядно показать, почему наличие плоскости скользящего отражения приводит к систематическому погасанию. Достаточно сказать, что такое существует. В решетке часто имеется несколько типов плоскостей скользящего отражения, которые отличаются по направлению или величине сдвига, а также ориентацией плоскости отражения. Известно, что присутствие плоскости скользящего отражения, которая совпадает с плоскостью bc ячейки и в которой происходит сдвиг на $b/2$, ведет к исчезновению рефлексов типа $0kl$, где $k=2n+1$. Другими словами, для плоскостей $0kl$ величина параметра ячейки b уменьшается как бы в два раза. Более подробное обсуждение винтовых осей и плоскостей скользящего отражения проведено в гл. 6.

5.3.10. Фактор повторяемости

В кубических решетках семейства плоскостей (013) , (031) , (103) , (130) и т. д. характеризуются одинаковыми межплоскостными расстояниями. Это легко видеть из формулы для расчета межплоскостных расстояний кубических кристаллов [уравнение (5.5)]. Поскольку порошкограммы представляют собой набор рефлексов при определенных значениях межплоскостных расстояний (или брэгговских углов отражения), то рефлексы, отвечающие разным семействам плоскостей, но одинаковым значениям d , могут накладываться друг на друга. Фактор повторяемости линии порошкограммы равен числу линий от каждого такого семейства плоскостей, налагающихся друг на друга. Если известна симметрия кристалла, то фактор повторяемости линии может быть легко рассчитан. Суть такого расчета состоит в нахождении максимально возможного количества эквивалентных комбинаций (hkl) с учетом положительных и отрицательных значений h , k и l . Максимальный фактор повторяемости линии может быть равен 48 (для кубического кристалла при $h \neq k \neq l \neq 0$):

hkl	$h\bar{k}\bar{l}$	$h\bar{l}k$	$h\bar{l}\bar{k}$	lkh	$l\bar{k}\bar{h}$
$hk\bar{l}$	$\bar{h}k\bar{l}$	$h\bar{l}\bar{k}$	$\bar{h}l\bar{k}$	$l\bar{k}\bar{h}$	$\bar{l}k\bar{h}$
$h\bar{k}l$	$\bar{h}\bar{k}l$	$h\bar{l}k$	$\bar{h}\bar{l}k$	$l\bar{k}h$	$\bar{l}\bar{k}h$
$\bar{h}kl$	$\bar{h}\bar{k}\bar{l}$	$\bar{h}lk$	$\bar{h}\bar{l}\bar{k}$	$\bar{l}kh$	$\bar{l}\bar{k}\bar{h}$
lkh	$l\bar{k}\bar{h}$	klh	$k\bar{l}\bar{h}$	$kh\bar{l}$	$k\bar{h}\bar{l}$
$l\bar{k}h$	$\bar{l}k\bar{h}$	$kl\bar{h}$	$\bar{k}l\bar{h}$	$kh\bar{l}$	$\bar{k}h\bar{l}$
$l\bar{h}k$	$\bar{l}\bar{h}k$	$k\bar{l}h$	$\bar{k}\bar{l}h$	$k\bar{h}l$	$\bar{k}\bar{h}l$
$\bar{l}hk$	$\bar{l}\bar{h}\bar{k}$	$\bar{k}lh$	$\bar{k}\bar{l}\bar{h}$	$\bar{k}hl$	$\bar{k}\bar{h}\bar{l}$

В ромбических кристаллах индексы h , k , l нельзя менять местами, так как $a \neq b \neq c$, однако отрицательные и положитель-

ные значения h , k , l возможны. Поэтому фактор повторяемости линий равен восьми:

$$\begin{array}{cccc} hkl & hk\bar{l} & h\bar{k}l & \bar{h}kl \\ h\bar{k}\bar{l} & \bar{h}k\bar{l} & \bar{h}\bar{k}l & \bar{h}k\bar{l} \end{array}$$

Если h , k или $l=0$, то число возможных перестановок уменьшается. Например, линия 100 порошкограммы кубического вещества имеет фактор повторяемости, равный шести: 100, $\bar{1}00$, 010, $0\bar{1}0$, 001, $00\bar{1}$. Линия 100 на порошкограмме ромбического соединения имеет фактор повторяемости, равный двум: 100 и $\bar{1}00$.

Отрицательные значения индексов Миллера для некоторой плоскости означают, что она пересекает соответствующие оси в их отрицательных частях. Это видно из рис. 5.25, где изображена проекция моноклинной ячейки (выделена жирными линиями) на плоскость ac ; обозначены начало координат (точка 0) и положительные направления осей x и z .

Для примера рассмотрим плоскости $\{101\}$. Все эти плоскости параллельны оси y , т. е. перпендикулярны плоскости рисунка, причем изображены по две плоскости каждого из семейств (101) и $(\bar{1}01)$ (сплошные тонкие линии). Плоскость p семейства $(\bar{1}01)$, которая находится по соседству с плоскостью, проходящей через начало координат (не изображена), пересекает ось x в точке -1 , а ось z — в точке $+1$. Из рисунка отчетливо видно, что в отличие, например, от ромбической кристаллографической системы, для которой $\beta=90^\circ$, в данном случае $d_{101} \neq d_{\bar{1}01}$.

Ориентация плоскостей $(\bar{1}0\bar{1})$ (на рис. 5.25 не показаны) точно совпадает с ориентацией плоскостей (101) , и первые можно было бы просто рассматривать как плоскости семейства (101) , находящиеся по другую сторону от начала координат. Однако в ряде случаев, в частности при рентгеновском исследовании монокристаллов, полезно разделять эти семейства плоскостей. Сказанное выше относится и к плоскостям $(\bar{1}01)$ и $(10\bar{1})$, которые также совпадают друг с другом, но в дифракционных экспериментах рассматриваются отдельно. В общем случае для плоскостей (hkl) одинаковые межплоскостные расстояния имеют

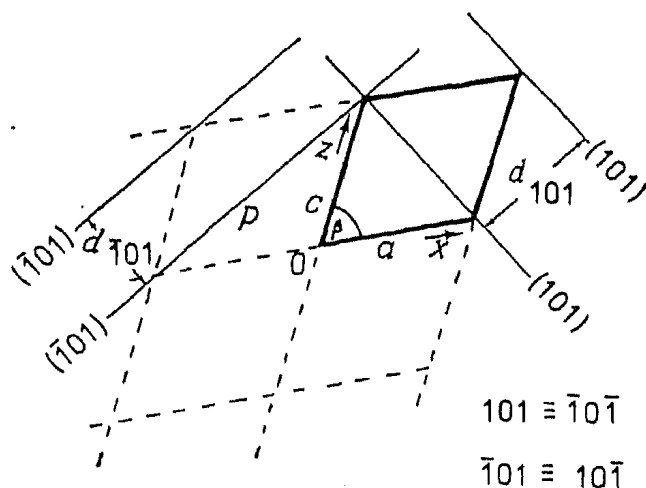


Рис. 5.25. Отрицательные и положительные индексы Миллера.

семейства (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Поэтому все линии на порошкограммах имеют фактор повторяемости, равный по крайней мере двум. При исследовании монокристаллов рефлексы, отвечающие плоскостям (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, можно наблюдать отдельно. Интенсивности рефлексов (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, как правило, одинаковы, однако в некоторых случаях, например при *аномальной дисперсии*, интенсивности этих рефлексов не равны друг другу. Часто утверждают, что «дифракционные картины в обратном пространстве имеют центр симметрии». Это утверждение, означающее, что рефлексы hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ эквивалентны, не относится к случаю аномальной дисперсии.

5.3.11. Число формульных единиц в ячейке.

Плотность кристалла. Расчетные формулы

По определению элементарная ячейка должна содержать по крайней мере одну формульную единицу (либо атом, либо пару ионов, либо молекулу и т.д.). Центрированные, а иногда и примитивные, элементарные ячейки содержат более чем одну формульную единицу. Можно вывести простое соотношение между объемом ячейки, числом формульных единиц в ячейке, формульной (молярной) массой и плотностью кристалла. Выражение для плотности имеет вид

$$D = \frac{\text{масса}}{\text{объем}} = \frac{\text{формульная масса}}{\text{мольный объем}} = \frac{M}{\text{объем одной формульной единицы} \times N}$$

где N — число Авогадро. Если элементарная ячейка объема V содержит Z формульных единиц, то

$$V = \text{объем одной формульной единицы} \times Z$$

Поэтому

$$D = M \cdot Z / V \cdot N \quad (5.6)$$

V обычно выражается в Å^3 . Чтобы получить плотность в г/см^3 , величину V необходимо умножить на 10^{-24} . Подставим в формулу (5.6) значение числа Авогадро

$$D = \frac{M \cdot Z \cdot 1,66}{V} \quad (5.7)$$

Если величина V имеет размерность Å^3 , то рассчитанная по уравнению (5.7) плотность D выражается в г/см^3 .

С помощью этой простой формулы можно:

а) проверить состоятельность полученных данных о кристаллической структуре вещества и выявить, например, ошибочные значения формульной массы;

2) рассчитать значение любой из четырех переменных, входящих в формулу (5.7), если значения трех других известны; обычно такой расчет проводят для Z (должно быть получено целое число), но иногда и для D или M ;

3) сравнивая значения $D_{\text{эксп}}$ (экспериментально найденное значение плотности вещества) и $D_{\text{расч}}$ (рассчитанное из рентгеновских исследований по формуле (5.7)), получить информацию о наличии точечных дефектов в кристалле (вакансии, внедренные атомы), механизме образования твердых растворов, пористости керамического образца.

Определенные трудности возникают при определении числа формульных единиц Z элементарной ячейки. Это связано с тем, что атомы или ионы, находящиеся в вершинах, на ребрах или гранях элементарной ячейки, одновременно принадлежат и соседним элементарным ячейкам, что необходимо учитывать при соответствующих расчетах.

Например, α -Fe (рис. 5.24,а) имеет $Z=2$. Атомы железа, находящиеся в вершинах кубической ячейки, одновременно принадлежат еще восьми элементарным ячейкам. Поскольку в каждой ячейке таких атомов восемь и лишь на $\frac{1}{8}$ каждый из них принадлежит данной ячейке, то число «чистых» атомов железа, находящихся в вершинах рассматриваемой ячейки, равно $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$. Атом железа, расположенный в центре ячейки, целиком принадлежит данной ячейке. В итоге $Z=2$.

В ячейке NaCl (рис. 5.9) $Z=4$, т. е. ячейка содержит четыре пары ионов (4Na^+ и 4Cl^-). Число ионов Na^+ в вершинах кубической ячейки, принадлежащих данной ячейке, также равно 1. Каждый из шести ионов Na^+ , находящихся в центрах граней, принадлежит данной ячейке лишь наполовину. Итого: $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 1 + 3 = 4$ иона Na^+ . Каждый из 12 ионов Cl^- , расположенных на ребрах ячейки, принадлежат еще четырем ячейкам, а ион Cl^- в центре принадлежит данной ячейке целиком. Всего имеем: $12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4$ иона Cl^- .

5.4. Рентгеновский эксперимент

Для проведения рентгеновских исследований необходимы (рис. 5.26): источник рентгеновского излучения, исследуемый образец, детектор рассеянных рентгеновских лучей. Тот или иной

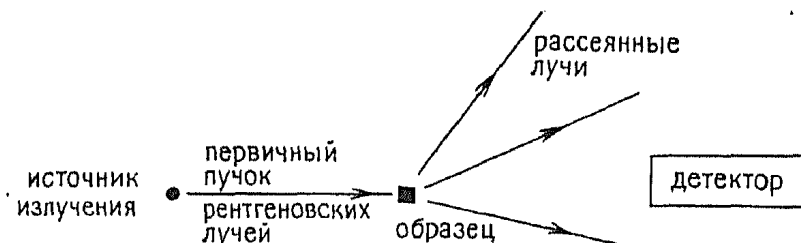


Рис. 5.26. Схема рентгеновского эксперимента.

вариант рентгеновской методики определяется главным образом вариацией этих трех элементов конструкции рентгеновской аппаратуры:

а) излучение — монохроматическое или немонахроматическое;

б) образец — монокристалл, порошок или твердый поликристаллический образец;

в) детектор излучения — счетчик или фотопленка.

Наиболее распространенные методики перечислены на рис. 5.27. За исключением метода Лауэ, который используется

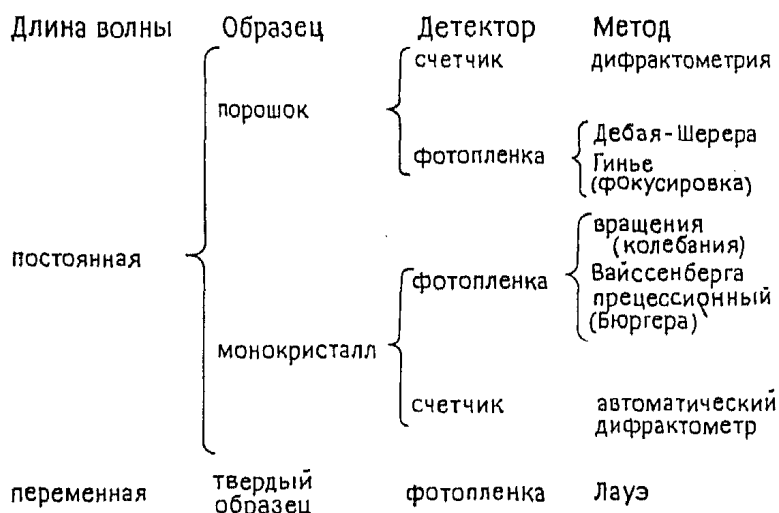


Рис. 5.27. Различные методики рентгенографического исследования.

главным образом при изучении металлов и сплавов и не обсуждается в настоящей книге, почти всегда в рентгеновских исследованиях используется монохроматическое излучение. Ниже в общих чертах будут описаны методы изучения как порошков, так и монокристаллов. В разд. 5.6 более подробно рассмотрены методы рентгенографического анализа порошковых веществ.

5.4.1. Метод порошка. Принципиальные основы и применения

Схема установки для рентгеновского исследования порошкообразных веществ приведена на рис. 5.28. Монохроматический пучок рентгеновских лучей падает на тонко измельченный порошкообразный образец, в котором кристаллы расположены беспорядочно в различных направлениях. Различные плоскости кристаллической решетки в таком порошкообразном образце также ориентированы случайным образом во всех возможных направлениях. Поэтому по крайней мере в некоторых кристаллах каждое семейство плоскостей окажется ориентированным под брэгговским углом θ по отношению к первичному рентгеновскому пучку. На этих плоскостях и будет происходить дифракция рентгеновских лучей. Рассеянные рентгеновские лучи регистрируются либо на полоске фотопленки, расположенной вокруг исследуемого образца (методы Дебая — Шерера и Гинье), либо

с помощью вращающегося счетчика (например, счетчик Гейгера), соединенного с самописцем (дифрактометр).

Первый из порошковых методов — *метод Дебая — Шерера* — редко используется в настоящее время. Однако его простота весьма привлекательна для более детального знакомства с мето-

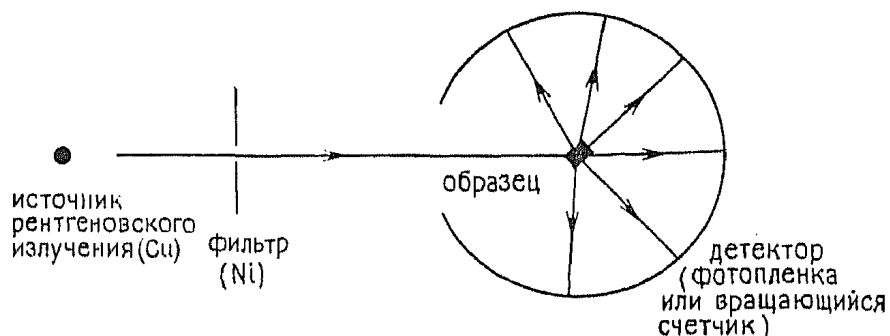


Рис. 5.28. Схема эксперимента в методе порошка.

дом порошка. Как показано на рис. 5.29, рентгеновские лучи, рассеянные на любой плоскости кристаллической решетки, образуют коническую поверхность. Единственным условием возник-

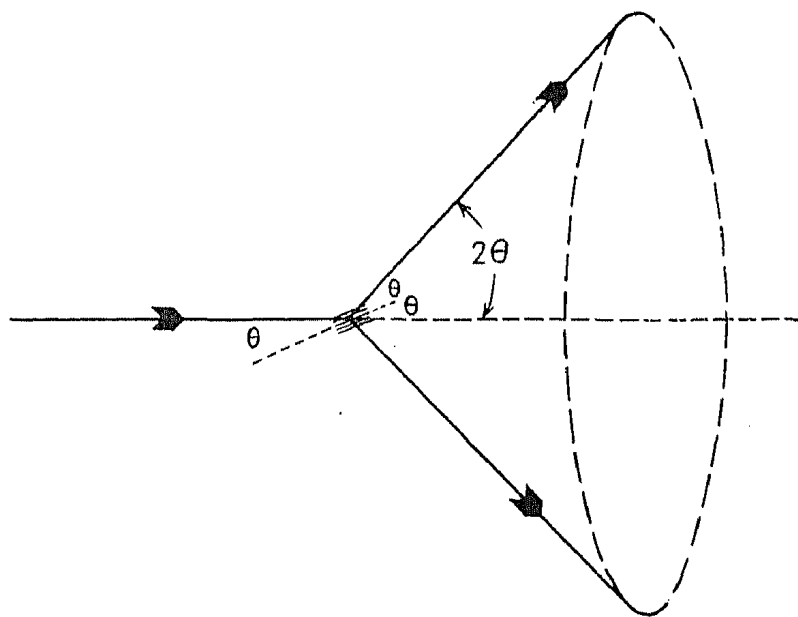


Рис. 5.29. Образование конуса рассеянного излучения в методе порошка.

новения дифракционной картины является расположение плоскостей под углом θ к падающим рентгеновским лучам. В тонкодисперсном порошке кристаллы ориентированы самым различным образом по отношению к направлению первичного рентгеновского пучка. Рассеянные лучи распространяются вдоль боковых поверхностей конусов. (На самом деле поверхность каждого конуса как бы составлена из близко расположенных друг к другу рассеянных лучей.) Если брэгговский угол равен θ , то угол

между рассеянным и нерассеянным пучком — 2θ , а угол конуса — 4θ . Каждое семейство плоскостей образует свой конус рассеянного излучения. Конусы излучения регистрируются на плоскости фотопленки, закрепляемой вокруг образца (рис. 5.28). Каждый конус оставляет на фотопленке след в виде двух коротких дуг (рис. 5.30), которые расположены симметрично относительно двух отверстий в фотопленке (это входное и выходное отверстия для падающего и нерассеянного рентгеновских

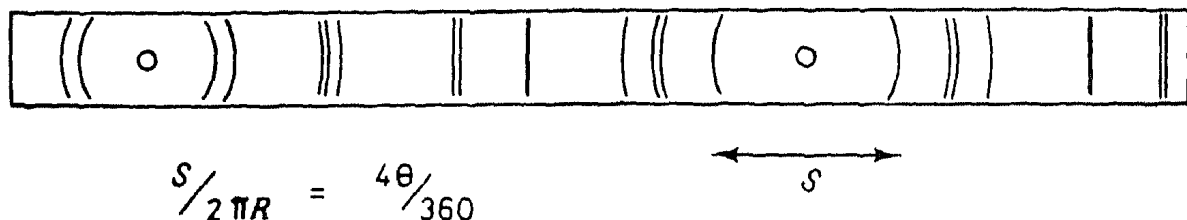


Рис. 5.30. Схема дебаеграммы.

пучков). При съемке тонко размельченного порошка каждая дуга представляет собой непрерывную линию. При съемке грубо растертого порошка эти дуги состоят из отдельных точек, поскольку лишь небольшое количество кристаллов ориентировано под брэгговским углом к падающему рентгеновскому лучу.

Чтобы рассчитать межплоскостные расстояния в методе Дебая — Шерера, необходимо измерить расстояние S между парой соответствующих дуг. Если известен радиус рентгеновской камеры (пленки) R , то

$$\frac{S}{2\pi R} = \frac{4\theta}{360} \quad (5.8)$$

По этой формуле для каждой пары дуг можно рассчитать угол 2θ , а затем d . Недостатками данного метода являются длительность проведения эксперимента (продолжительность съемки 6—24 ч) и плохое разрешение близко расположенных линий. Это объясняется тем, что хотя первичный рентгеновский пучок попадает в камеру через очень узкое отверстие и коллиматор, тем не менее такой пучок — расходящийся. Уширение пучка еще больше возрастает при дифракции. Для лучшего разрешения дифракционной картины можно использовать коллиматор с более узкой диафрагмой. Однако это приводит к уменьшению интенсивности рассеянных лучей и, следовательно, к увеличению продолжительности съемки. Последнее обстоятельство неприятно не только само по себе, но и из-за того, что с увеличением времени съемки усиливается фон, регистрируемый на фотопленке, поэтому слабые линии можно не заметить.

В современных методах с фоторегистрацией (*фокусирующие*

камеры Гинье) используют *сходящийся* интенсивный пучок. Это помогает достичь хорошего разрешения линий и заметно сократить время съемки (до 10—60 мин). Сходящийся пучок получают благодаря помещению между источником рентгеновских лучей и образцом изогнутого монокристалла кварца или графита. Такой изогнутый кристалл ориентируют таким образом, чтобы он отражал первичный пучок и превращал его из расходящегося в сходящийся. Затем сходящийся пучок попадает на образец, и рассеянные лучи регистрируются на фотопленке, поверхность которой находится в фокусе изогнутого монокристалла. Другие детали данного метода обсуждаются в разд. 5.6. Схема рентгенограммы, снятой в камере Гинье, приведена на рис. 3.1.

Другим современным методом исследования порошкообразных материалов является *дифрактометрия*. Дифрактограмма представляет собой набор линий (пиков) на диаграммной бумаге. В этом методе также применяют сходящийся падающий пучок рентгеновских лучей (разд. 5.6), что позволяет получать хорошее разрешение пиков. Из дифрактограммы можно легко и быстро получить информацию о положении и интенсивности (по высоте пика) дифракционных линий и, следовательно, весьма эффективно провести фазовый анализ.

Как наиболее важную область применения метода порошка следует назвать качественную идентификацию *кристаллических фаз и соединений*. В то время как большинство методов химического анализа позволяют изучать *элементный состав* образца, метод рентгеновской дифракции предоставляет уникальную возможность проводить фазовый анализ материалов. Рентгенофазовый анализ, правда, не дает прямой информации о химическом составе обнаруженных кристаллических фаз и соединений.

Каждая кристаллическая фаза имеет свою характерную порошкограмму, которую можно использовать для ее идентификации. Порошкограммы различных веществ отличаются друг от друга двумя параметрами: 1) положением дифракционных линий (т. е. межплоскостными расстояниями), которое при необходимости можно измерить весьма точно, и 2) интенсивностью линий, которую можно определить качественно или количественно. Известны случаи (хотя и очень редкие), когда порошкограммы двух веществ совпадают. Более часто, однако, два вещества имеют одну или две общие линии (т. е. одинаковые межплоскостные расстояния), остальные же линии (а их может быть от ~ 5 до 100) заметно отличаются друг от друга. В крайнем случае два вещества могут случайно иметь одинаковые параметры элементарных ячеек и, следовательно, одинаковые межплоскостные расстояния. Но поскольку в состав этих веществ входят различные химические элементы, то интенсивности линий будут различными. Обычно при использовании порошко-

грамм для фазового анализа основное внимание обращают на значение межплоскостных расстояний, а интенсивности линий сравнивают весьма грубо.

При идентификации неизвестных кристаллических веществ неоценимую помощь может оказать картотека порошкограмм, созданная Объединенным комитетом по стандартным порошкограммам (США). Ранее эта картотека называлась картотекой ASTM. Она содержит порошкограммы около 35 000 веществ, и ежегодно пополняется сведениями еще о ~ 2000 соединений. В поисковых указателях все вещества упорядочены либо по их наиболее интенсивным линиям, либо по первым восьми линиям на порошкограмме в порядке уменьшения межплоскостных расстояний. После того как получена и промерена порошкограмма, идентификация неизвестного вещества занимает, как правило, около 30 мин. Сложности возникают в том случае, если вещество не включено в картотеку (это естественно!) или если вещество содержит примеси и на порошкограмме присутствуют линии нескольких фаз.

Как правило, анализируемое вещество не является совершенно неизвестным соединением, т. е. число возможных фаз в образце, вообще говоря, ограничено. В этом случае удобнее всего иметь заранее снятые рентгенограммы всех фаз, которые могут присутствовать в образце. Сравнение порошкограммы исследуемого вещества с такими порошкограммами позволяет провести фазовый анализ в течение нескольких минут. Лучше всего для такого сравнения использовать фотопленки, снятые в камере Гинье, так как они имеют небольшой размер и их легко совмещать, начиная с линии, отвечающей углу $2\theta = 0$.

Метод порошка имеет и другие важные приложения, особенно в области прикладной кристаллографии. В табл. 5.6 обобщены наиболее важные из них. Эти приложения обсуждаются в разд. 5.6 и других разделах книги.

Таблица 5.6. Некоторые области применения метода порошка

Идентификация веществ
Качественный фазовый анализ (присутствие или отсутствие фаз)
Количественный фазовый анализ
Уточнение параметров элементарной ячейки
Изучение образования твердых растворов
Определение размеров кристаллов
Изучение деформации кристаллов под действием внешних напряжений
Измерение коэффициента термического расширения ^a
Изучение диаграммы состояния при высоких температурах ^a
Исследование фазовых переходов
Определение кристаллической структуры
Изучение твердофазных реакций

^a Метод высокотемпературной рентгенографии.

5.4.2 Методы исследования монокристаллов.

Принципиальные основы и применение

Как уже упоминалось в разд. 3.2.1.3, основная задача рентгеновских методов исследования монокристаллов состоит в определении параметров элементарной ячейки, пространственной группы и всей кристаллической структуры. Последнее проводят путем измерения интенсивности рефлексов. При исследовании монокристаллов обычно используют монохроматическое рентгеновское излучение. Оптимальный размер кристаллов составляет $\sim 0,2$ мм в диаметре. Для регистрации рассеянных лучей применяют фотопленку или счетчик. Далее обсуждаются только методы с фоторегистрацией. При применении счетчиков в монокристаллических дифрактометрах можно получить надежные данные об интенсивности линий. Однако, поскольку монокристаллический дифрактометр все еще остается весьма дорогостоящим, а также малодоступным инструментом в арсенале исследователей, занимающихся химией твердого тела, этот метод и не рассматривается в дальнейшем.

На практике используют три основные монокристаллические методики с регистрацией дифракционной картины на фотопленку — метод вращения или качания, метод Вайссенберга и прецессионный метод. Далее кратко рассмотрена каждая из этих методик без детального разбирательства. Желающие глубже познакомиться с этими экспериментальными методами могут самостоятельно изучить описания рентгеновских установок и получить необходимый опыт работы на них.

В *методе вращения* монокристалл наклеивается, например, на стеклянный усик. Кристалл ориентируется таким образом, чтобы одна из осей элементарной ячейки была вертикальна*. Вокруг этой оси происходит вращение или качание монокристалла в процессе съемки (рис. 5.31). На кристалл направляется горизонтальный пучок рентгеновских лучей, а рассеянные лучи регистрируются на фотопленке, окружающей кристалл в виде цилиндра. После проявления фотопленки на ней можно увидеть параллельные ряды пятен (рис. 5.32). Каждое пятно соответствует дифракции на одном семействе плоскостей кристалла. Из такой фотографии можно получить сведения о следующих двух характеристиках кристалла. На рентгенограмме качания (кристалл качается около оси в небольшом угловом интервале $\sim 15^\circ$) можно обнаружить симметричность распределения и проследить за интенсивностью отдельных пятен. Так, если верхняя половина рентгенограммы — зеркальное отражение нижней половины (как на рис. 5.32), то вертикальная ось, около которой

* В действительности вертикально ориентируется одна из осей элементарной ячейки в обратном пространстве. См. приложение (разд. 7).

качается кристалл, является осью симметрии. Не все оси элементарной ячейки будут осями симметрии. Например, в ромбических решетках все три оси — оси симметрии, а в моноклинной решетке лишь ось b является таковой. Вторая характеристика кристалла, определяемая по рентгенограмме качания, — это

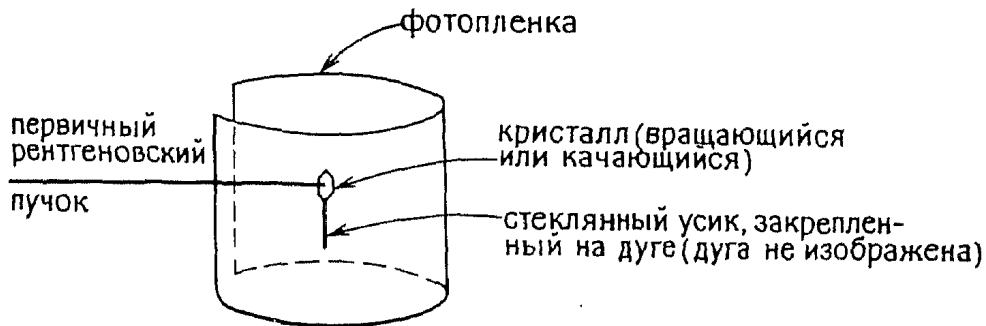


Рис. 5.31. Схема эксперимента для получения рентгенограммы монокристалла методом вращения.

размер элементарной ячейки в вертикальном направлении. Для того чтобы измерить расстояние между двумя соседними рядами пятен, необходимо пользоваться специальными графиками.

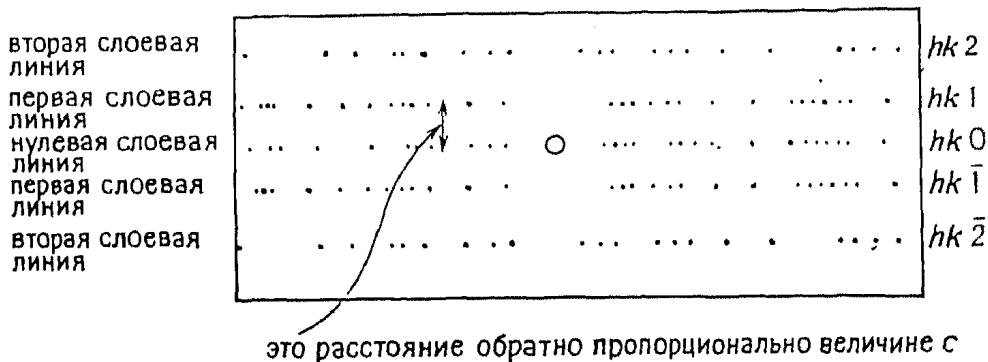


Рис. 5.32. Типичная рентгенограмма качания. Предполагается, что ось кристалла c^* вертикальная. Другие детали рентгенограммы не приведены, так как для промера и расшифровки фотопленки необходимо использовать специальные графики.

Это расстояние в обратном пространстве связано обратно пропорциональной зависимостью с размером элементарной ячейки в реальном пространстве. Таким образом, чем ближе друг к другу расположены ряды пятен на рентгенограмме, тем больше размеры элементарной ячейки (и наоборот).

Объясним в общих чертах, как возникает нулевая слоевая линия на рентгенограмме (рис. 5.32). Нулевая слоевая линия — это ряд пятен, который проходит через центр пленки. Предположим, кристалл имеет ромбическую симметрию и ось c расположена вертикально. Оси a и b , следовательно, расположены горизонтально. Из определения индексов Миллера следует, что

все плоскости типа $(hk0)$ имеют общее направление, и все они параллельны оси c . Поскольку падающий пучок рентгеновских лучей горизонтален (т. е. перпендикулярен оси c), то все лучи, рассеянные на плоскостях $(hk0)$, также горизонтальны. Таким образом, эти лучи распространяются горизонтально, и отвечающий им ряд пятен и образует нулевую слоевую линию.

Следующий ряд пятен, *первая слоевая линия*, отвечает отражению от семейства плоскостей $(hk1)$ и т. д. Положение отдельных пятен на слоевой линии зависит от межплоскостных расстояний в рассматриваемом семействе плоскостей, т. е. от значений h и k . Семействам плоскостей с большими межплоскостными расстояниями соответствуют малые брэгговские углы отражения, поэтому отвечающие этим плоскостям пятна располагаются ближе других к отверстию в центре пленки. (Это — входное отверстие для нерассеянных рентгеновских лучей, которые соответствуют нулевому брэгговскому углу.)

При исследовании каждого нового кристалла работу обычно начинают с его ориентирования в камере. Когда кристалл установлен таким образом, что одна из его осей вертикальна, из рентгенограммы кристалла можно рассчитать период решетки в направлении этой оси. Для определения остальных параметров элементарной ячейки (два линейных и три угла) необходимо анализировать положение отдельных рядов пятен. Если кристалл имеет высокую симметрию, то на рентгенограмме вращения имеется не слишком большое количество рефлексов. В этом случае информацию об остальных параметрах ячейки можно получить, проведя соответствующий графический анализ рентгенограммы. Однако более часто для этого используют (при наличии соответствующего оборудования) съемку кристаллов либо в камере Вайссенберга, либо в прецессионной камере. Существенное преимущество этих двух методов заключается в возможности получения одной-единственной слоевой линии (о которой говорилось в методе вращения), все пятна которой «разворачиваются» на всю плоскость фотопленки.

В *методе Вайссенберга* съемка также производится на «цилиндрическую» фотопленку. Однако между кристаллом и пленкой помещают металлический экран, так что все дифракционные конусы, кроме одного, закрываются, т. е. все слоевые линии, кроме одной, исчезают. В процессе съемки кристалл слабо колеблется, и в то же время фотопленка синхронно перемещается вверх и вниз. (Способы синхронизации движения кристалла и фотопленки достаточно сложны, и здесь не рассматриваются.) Упрощенная схема вайссенбергограммы приведена на рис. 5.33. Дифракционная картина искривлена, что объясняется способом синхронизации качания кристалла и движения фотопленки. Прежде всего обратим внимание на две оси; если кристалл

Основная особенность рентгенограммы, снятой в прецессионной камере, состоит в том, что все расстояния на ней, т. е. расстояния между парами пятен, обратно пропорциональны соответствующим расстояниям в реальном кристалле. Рассмотрим рефлексы $h00$. Мы знаем, что $d_{100} = 2d_{200} = 3d_{300}$ и т. д. На рентгенограммах справедливо обратное: расстояние от начала координат (центра пленки) до пятна 100 равно половине расстояния от начала координат до рефлекса 200 и т. д. В этом состоит различие между *реальным пространством*, в котором существует кристалл, и *обратным пространством*, которое вводят для описания направлений распространения рассеянных лучей и, следовательно, для описания положения пятен на рентгенограммах монокристаллов. Звездочки над символами осей a^* и b^* позволяют отличать оси *обратной решетки* от их аналогов a и b в реальном пространстве. Если элементарная ячейка в реальном пространстве ортогональна ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), то оси в прямой и обратной решетках параллельны, так как, например, $a^* = 180^\circ - \alpha = 90^\circ = \alpha$ и т. д. Для неортогональных кристаллов параллельность этих осей не обязательна, если $\alpha \neq \alpha^*$ и т. д. Способы построения обратной решетки рассмотрены в приложении (разд. 7).

Достоинство прецессионного метода по сравнению с методом Вайссенберга заключается в том, что получаемые на рентгенограмме слои в обратной решетке регистрируются в неискаженном виде. Это заметно облегчает интерпретацию рентгенограмм, делает ее логичной. Недостаток — техническая сложность прецессионных камер.

Выше уже несколько раз упоминалось о возможности использования монокристалльных методов для изучения формы и размеров элементарной ячейки. Распространение этих методов на изучение типа решетки, возможной пространственной группы связано с исследованием систематического погасания рефлексов на рентгенограммах, снятых методом Вайссенберга или прецессионным методом. После того как проведено индентирование рядов на рентгенограммах, можно легко заметить, что некоторые группы рефлексов отсутствуют. (Напомним, что наличие винтовых осей, плоскостей скользящего отражения или центрированных решеток приводит к систематическому погасанию рефлексов.) Например, из расположения пятен на рис. 5.35, *a* видно, что в ряду a^* слоевой линии $hk0$ отсутствует каждый второй рефлекс. Пусть в слоевой линии $hk1$ (на рисунке не изображена) нет систематического погасания. Отсюда можно сделать вывод, что нет общего погасания рефлексов $hk0$ и нет общего погасания рефлексов $hk1$. Но часть рефлексов $h00$ погасает. Условием существования таких рефлексов является $h = 2n$ (т. е. рефлексы 100, 300, 500 и т. д. погасают.). Отсюда следует, что

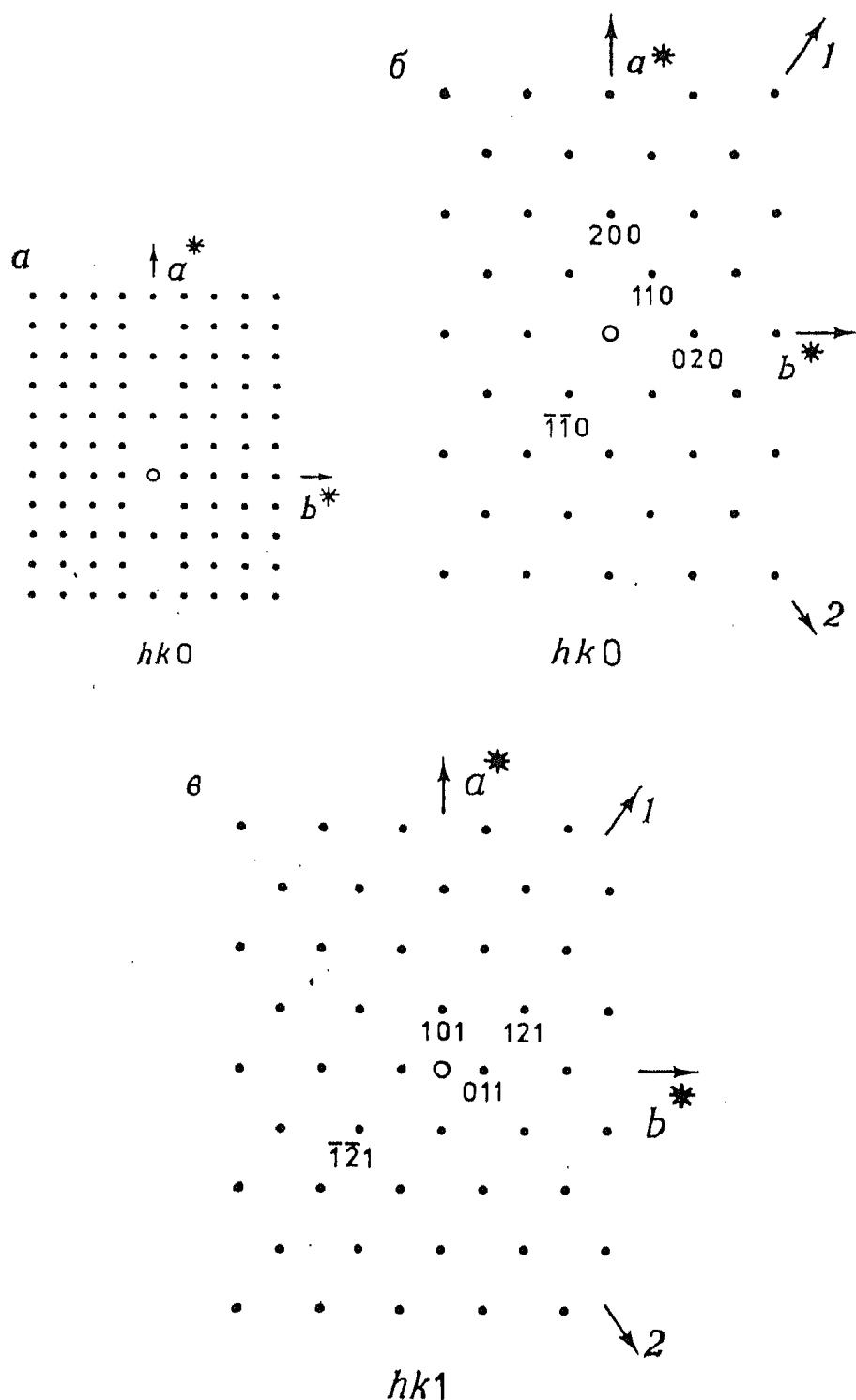


Рис. 5.35. Вид обратной решетки при наличии винтовой оси 2_1 , параллельной оси a (а), и в случае объемноцентрированной решетки (б и в).

в кристалле существует винтовая ось 2_1 , которая параллельна оси a .

На рис. 5.35, б и в схематически изображены снимки нулевой и первой слоевых линий объемноцентрированной решетки. Если посмотреть отдельно на рис. 5.35, б, то в качестве осей обратной

решетки можно было бы выбрать прямые 1 и 2. Однако с учетом рис. 5.35, *в* такой выбор оказывается неверным, так как на этой рентгенограмме на прямых 1 и 2 не расположено ни одного пятна. Правильно выбранные оси обозначены a^* и b^* . На рентгенограмме 5.35, *б* рефлексы систематически погасают через один. Таким образом, условие существования рефлексов $hk0$ запишется так: $h+k=2n$ (т. е. рефлексы 200, 400, 110, 130 и т. д. существуют). На рентгенограмме, изображенной на рис. 5.35, *в*, рефлексы погасают также через один, но условие существования рефлексов $hk1$ другое: $h+k=2n+1$ (т. е. присутствуют рефлексы 101, 011, 211 и т. д.). Если предположить, что слоевые линии $hk2$, $hk4$ и т. д. имеют ту же картину систематического погасания, что и $hk0$, а слоевые линии $hk3$, $hk5$ и т. д. — ту же картину, что и $hk1$, то можно вывести общее условие появления рефлексов: $h+k+l=2n$. Это условие отвечает существованию объемноцентрированной решетки. Читатель может самостоятельно нарисовать, как выглядит обратная решетка в случае гранецентрированного кристалла.

После того как определены кристаллографическая система, тип решетки и условия систематического погасания, можно установить пространственную группу. Для этого следует сравнить систематическое погасание рефлексов данного кристалла с систематическим погасанием рефлексов кристаллов различных пространственных групп. (Такие сведения приводятся, например, в «Интернациональных таблицах по рентгеновской кристаллографии», т. 1.) При этом число возможных пространственных групп, подходящих для имеющегося набора кристаллографических параметров обычно невелико — иногда одна, чаще две или три пространственные группы. Предположим, например, что кристалл имеет примитивную ромбическую элементарную ячейку и винтовую ось 2_1 , параллельную одной из осей элементарной ячейки. (Последнее, как уже было сказано, можно установить на основании систематического погасания рефлексов на рентгенограмме.) При изучении возможных для этого случая пространственных групп можно сделать вывод, что кристалл принадлежит к пространственной группе $P22_1$ (гл. 6).

5.5. Интенсивность рефлексов

Определение интенсивностей рентгеновских рефлексов преследует две цели. Во-первых, количественное измерение интенсивности необходимо для определения неизвестных кристаллических структур. Во-вторых, количественные или полуколичественные данные по интенсивности используют для идентификации веществ в методе порошка, особенно при применении справочных таблиц из картотеки порошкограмм. Хотя настоящая книга

специально не посвящена изложению методов определения кристаллической структуры, тем не менее весьма важно понимать факторы, влияющие на интенсивность рентгеновских рефлексов. С этой целью прежде всего следует обсудить влияние различных факторов на интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных на отдельном атоме, а затем уже необходимо рассмотреть данные об интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных на большом числе атомов, которые периодически расположены в кристалле.

5.5.1. Рассеяние рентгеновских лучей атомом

Причина рассеяния атомом рентгеновских лучей заключается в том, что под действием первичного рентгеновского пучка, который представляет собой электромагнитную волну, распространяющуюся в определенном направлении, каждый электрон атома начинает колебаться. Колеблющийся электрический заряд, в том числе и электрон, испускает электромагнитное излучение. Это излучение распространяется в одной фазе (*когерентно*) с первичным рентгеновским пучком. Таким образом, электроны атома являются вторичными источниками рентгеновского излучения. Когерентное рассеяние можно рассматривать как результат упругого столкновения волны и электрона: в результате взаимодействия с электроном направление распространения волны меняется, но потери энергии при этом не происходит. Поэтому длина волны не меняется. Интенсивность излучения, рассеянного когерентно «точечным вторичным источником» — электроном, задается, согласно классической теории, уравнением Томсона:

$$I_P \propto \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (5.9)$$

где I_P — интенсивность рассеянного пучка в некоторой точке P , а 2θ — угол между направлениями распространения первичного пучка и рассеянных лучей, проходящих через точку P . Из этого уравнения видно, что рассеянные лучи более интенсивны в том случае, если они распространяются параллельно или антипараллельно первичному пучку. Минимальная интенсивность рассеянных лучей наблюдается в направлении, перпендикулярном первичному пучку. Уравнение Томсона называют также *поляризационным фактором* или *поляризационной поправкой*, так как его обычно используют в качестве угловой поправки, которую вводят при обработке экспериментальных данных по интенсивности рассеянных рентгеновских лучей (например, в рентгеноструктурных исследованиях).

Здесь следует также упомянуть, что рентгеновские лучи могут взаимодействовать с электронами и другим способом. Так, неупругое «соударение» рентгеновского пучка с электронами,

при котором рентгеновское излучение теряет часть своей энергии, приводит к так называемому *комptonовскому рассеянию* (разд. 5.6.8). При комptonовском рассеянии длина волны рассеянных лучей увеличивается по сравнению с длиной волны первичного рентгеновского пучка; в результате рассеянные лучи распространяются не в фазе с падающим пучком, а также не в одной фазе и друг с другом. Существует близкая аналогия между комptonовским рассеянием и испусканием «белого» излучения в рентгеновской трубке. Оба типа излучения являются примерами некогерентного рассеяния, которое приводит к усилению фона на рентгеновских пленках или дифрактограммах. Поскольку причина комptonовского рассеяния заключается во взаимодействии рентгеновских лучей со слабо связанными валентными электронами, оно особенно заметно при изучении веществ, в состав которых входят атомы легких элементов. Комptonовское рассеяние поэтому затрудняет исследование органических веществ, в том числе полимеров (ухудшая качество порошкограмм).

Пучок рентгеновских лучей, рассеянных атомом, складывается из отдельных электромагнитных волн, рассеянных каждым электроном атома. Электроны можно рассматривать как частицы, которые занимают различные позиции в атоме. Поэтому рассеянные на них электромагнитные волны могут интерферировать друг с другом. Рассеянные в направлении первичного пучка лучи $1'$ и $2'$ (рис. 5.36, а) всегда распространяются в одной фазе, где бы электроны в атоме ни находились. Поэтому интенсивность рассеянного пучка в этом направлении равна сумме интенсивностей отдельных лучей. *Атомная функция рассеяния* (или *формфактор*) f пропорциональна атомному номеру элемента или, более точно, числу электронов в атоме.

Рассеянные под некоторым углом 2θ к направлению первичного пучка лучи $1''$ и $2''$ имеют некоторую разность хода XU и соответствующий ей фазовый сдвиг. Этот фазовый сдвиг обычно гораздо меньше длины волны рентгеновских лучей (т. е. $XU < 1,5418 \text{ \AA}$ для CuK_α -излучения), так как расстояния между электронами в атоме невелики. В результате лучи $1''$ и $2''$ незначительно гасят друг друга. Суммарный эффект интерференции лучей, рассеянных всеми электронами атома, сводится к постепенному уменьшению их интенсивности по мере увеличения угла рассеяния 2θ . Например, рассеивающая способность атомов меди при $2\theta = 0$ пропорциональна Z^2 , при $2\theta = 90^\circ$ — 14, при $2\theta = 120^\circ$ — 11,5. Из рис. 5.36, б ясно видно, что для данного угла рассеяния 2θ суммарная интенсивность уменьшается с уменьшением длины волны рентгеновского излучения. Формфакторы различных атомов приведены в «Интернациональных таблицах», т. 3. Они табулированы в зависимости от величины

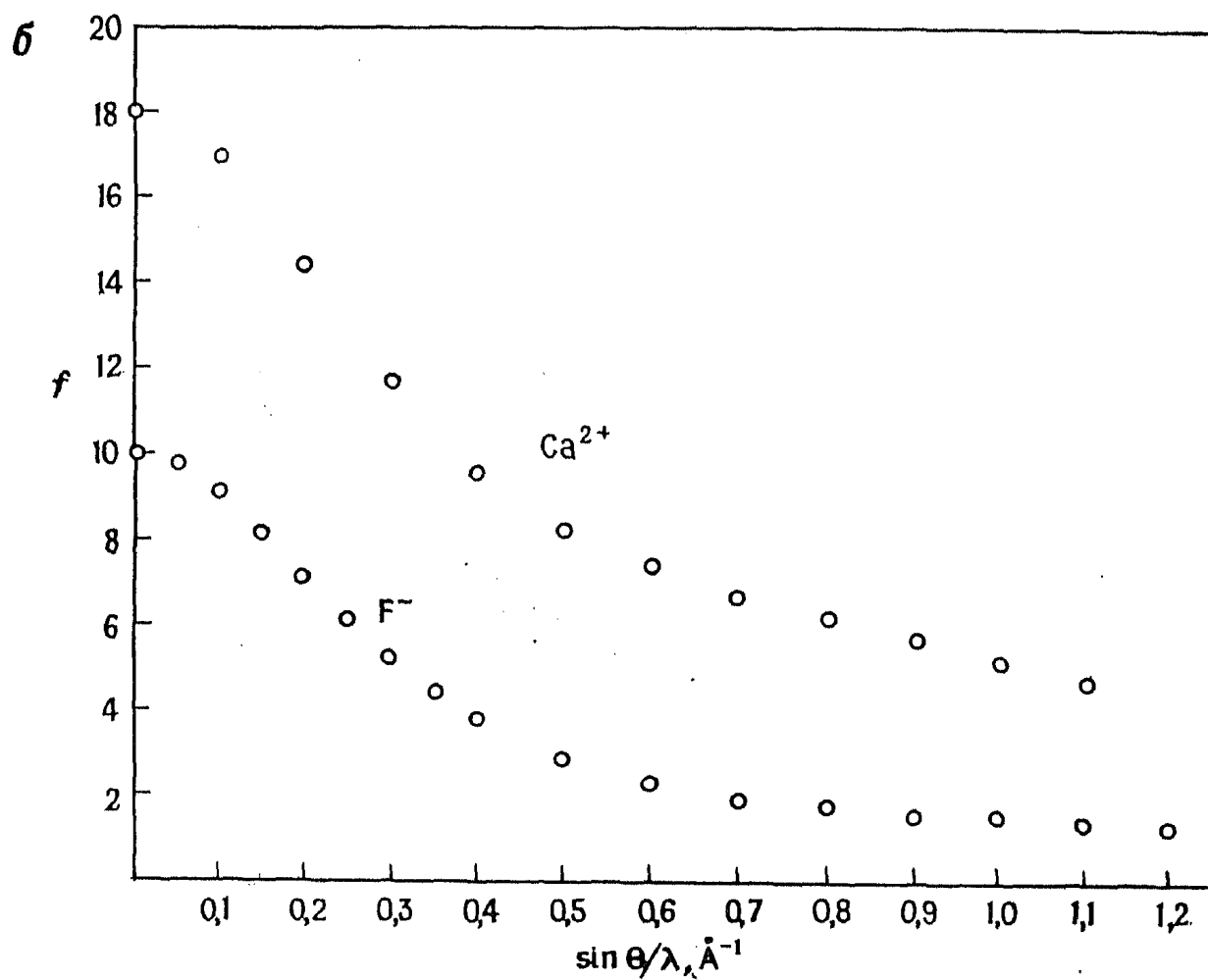
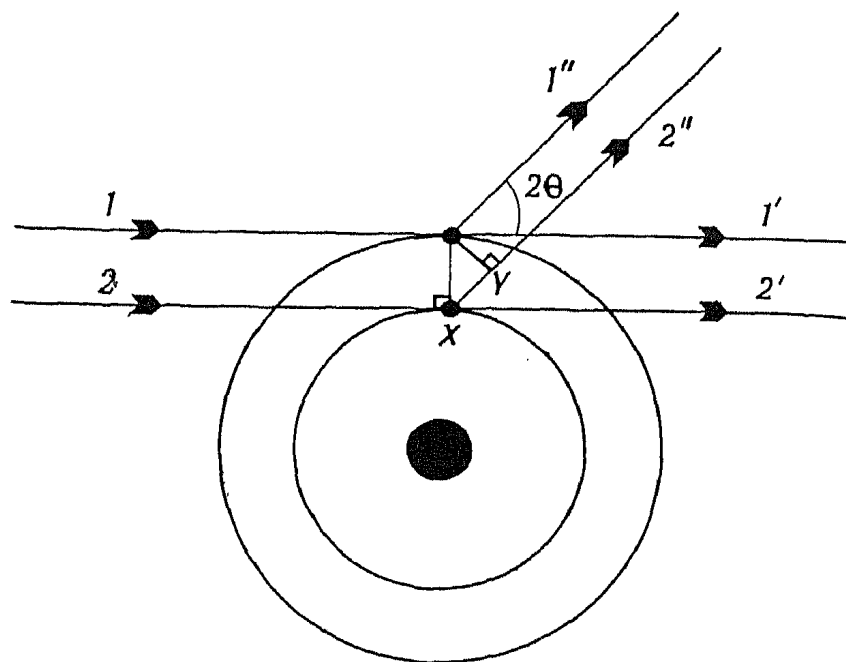


Рис. 5.36. Рассеяние рентгеновских лучей электронами атома (а) и формфакторы ионов Ca^{2+} и F^- (б).

отношения $\sin \theta/\lambda$. Такой способ представления формфактора позволяет учесть как влияние угла рассеяния, так и длины волны рентгеновского излучения; на рис. 5.36, б приведены в качестве примера зависимости формфакторов ионов Ca^{2+} и F^- от величины $\sin \theta/\lambda$.

Из зависимости формфактора от величины отношения $\sin \theta/\lambda$ и атомного номера Z вытекают два следствия. Во-первых, дифракционные линии на порошкограммах многих веществ на больших углах ($2\theta > 60-70^\circ$), как правило, слабы. Несмотря на то что в интенсивность этих линий вносят вклад формфакторы нескольких атомов, слабое рассеяние рентгеновских лучей атомами под большими углами приводит к их малой интенсивности (рис. 5.36, б). Во-вторых, путем рентгеноструктурного анализа трудно определить точные координаты атомов легких элементов, так как дифракция рентгеновских лучей на них слабая. Обычно невозможно определить координаты атомов водорода, даже в его соединениях с другими легкими элементами (например, в кристаллическом гидриде бора). Положение же многоэлектронных атомов (например, кислорода) в кристаллической структуре вещества установить можно и в случае, если их партнерами в химическом соединении являются достаточно тяжелые атомы (например, уран). Особые сложности возникают при расшифровке кристаллической структуры соединений, содержащих большое число атомов с одинаковой атомной массой, например если это большие органические молекулы, в состав которых входят углерод, азот, кислород. В таких случаях распространенным приемом является получение производных этих соединений, содержащих атомы тяжелых металлов. Положение тяжелых атомов в кристаллической структуре удается определить весьма просто, что облегчает выяснение расположения остальных атомов. Из-за близости атомных номеров алюминия и кремния возникают трудности при определении положения атомов этих элементов в кристаллической структуре алюмосиликатов. Один из возможных выходов заключается в использовании нейтронографии вместо (или наряду с) рентгеновской дифракции. Дело в том, что зависимость атомных функций рассеяния нейтронов от атомного номера элемента несколько другая, чем для атомных функций рассеяния рентгеновских лучей. Например, атомы легких элементов, таких, как водорода и лития часто хорошо рассеивают нейтроны (разд. 3.2.1.5).

5.5.2. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом

Каждый атом вещества можно рассматривать как вторичный точечный источник рентгеновских лучей. Если вещество — некристаллическое, то атомы рассеивают рентгеновские лучи во

всех направлениях. В кристаллических же веществах рентгеновские лучи, рассеянные во множестве возможных направлений, гасят друг друга. В других направлениях интенсивность рассеянных лучей при интерференции усиливается, и именно эти лучи регистрируются в рентгеновских экспериментах. Интенсивность рефлекса на рентгенограмме зависит от фазового сдвига одного рассеянного луча относительно другого, распростра-

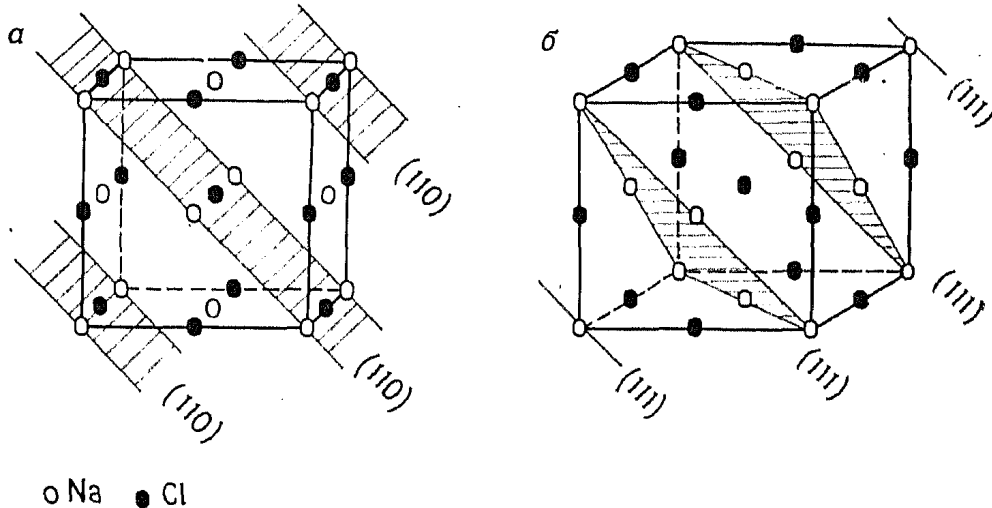


Рис. 5.37. Плоскости (110) (а) и (111) (б) в NaCl.

няющегося в том же направлении, а в конечном счете от положения атомов в кристаллической структуре.

В разд. 5.3.9 уже обсуждалось появление систематического погасания рефлексов. Приводились примеры, в которых центрировка решетки или наличие открытых элементов симметрии в ней обуславливали исчезновение семейств линий или пятен на рентгенограммах. Ниже продолжено обсуждение вопросов, связанных с частичным погасанием рассеянных рентгеновских лучей, а в заключение предложено общее выражение для интенсивности рефлексов.

Рассмотрим кристаллическую структуру NaCl. Известно, что в случае гранцентрированной кубической ячейки на рентгенограмме появляются отражения только от тех плоскостей, у которых все индексы Миллера hkl либо четные, либо нечетные (табл. 5.5). Согласно этому правилу, например, линии 110 систематически погасают, а линии 111 присутствуют на рентгенограммах. На рис. 5.37 изображены обе эти плоскости в кубической гранцентрированной ячейке. Из рис. 5.37, а видно, что в плоскостях (110) находятся как ионы Na^+ , так и ионы Cl^- , причем равное количество этих ионов располагается между плоскостями (110) на половине расстояния между ними. Поэтому и происходит полное погасание рефлексов 110. В плоскостях (111) (рис. 5.37, б) расположены только ионы Na^+ , а ионы Cl^- занимают позиции между этими плоскостями. Хотя при

таким расположении ионы Na^+ и Cl^- рассеивают рентгеновские лучи в противоположной фазе, наблюдается лишь частичное ослабление интенсивности рефлексов, так как ионы Na^+ и Cl^- имеют различную рассеивающую способность. Таким образом, интенсивность рефлексов 111 в веществах со структурой NaCl зависит от разности атомных номеров аниона и катиона. Интенсивность линий 111 в галогенидах калия увеличивается в ряду

$$\text{KCl} < \text{KF} < \text{KBr} < \text{KI}$$

причем на рентгенограмме KCl эта линия отсутствует, поскольку ионы K^+ и Cl^- содержат одинаковое число электронов. Некоторые данные, подтверждающие сказанное, приведены в табл. 5.7.

Аналогичные эффекты наблюдаются и в других простых кристаллических структурах. В примитивной кубической ячейке CsCl расположение ионов Cs^+ и Cl^- (если пренебречь их разной химической природой) такое же, как в объемноцентрированной кубической ячейке $\alpha\text{-Fe}$ (рис. 5.24). На рентгенограмме $\alpha\text{-Fe}$ рефлексы 100 систематически погасают. На рентгенограмме CsCl эти рефлексы существуют, так как рассеивающая способность ионов Cs^+ и Cl^- различна, т. е. $f_{\text{Cs}^+} \neq f_{\text{Cl}^-}$.

Таблица 5.7. Порошкограммы галогенидов калия
(по данным картотеки порошкограмм JCPDS)

(hkl)	KF, $a=5,347 \text{ \AA}$		KCl, $a=6,2931 \text{ \AA}$		KI, $a=7,0655 \text{ \AA}$	
	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I
111	3,087	29	—	—	4,08	42
200	2,671	100	3,146	100	3,53	100
220	1,890	63	2,224	59	2,498	70
311	1,612	10	—	—	2,131	29
222	1,542	17	1,816	23	2,039	27
400	1,337	8	1,573	8	1,767	15

5.5.3. Интенсивность рефлексов. Общие формулы и модельный расчет для CaF_2

Каждый атом в кристалле рассеивает рентгеновские лучи в соответствии с его рассеивающей способностью. В суммарную интенсивность рассеянного всем кристаллом рентгеновского пучка вносят вклад волны, рассеянные каждым отдельным атомом. При таком наложении лучей важное значение приобретает как *амплитуда*, так и *фаза* каждой волны. Если известно положение атомов в кристаллической структуре, то можно рассчитать амплитуду и фазу волны, соответствующих каждому из атомов в элементарной ячейке. Проводя затем с помощью различных математических методов суммирование, удастся моделировать процесс дифракции в кристалле. Проанализируем фазовый

сдвиг, возникающий при рассеянии рентгеновских лучей атомами разного сорта в элементарной ячейке. На рис. 5.38, *a* изображены две плоскости (100) кристалла, имеющего ортогональную элементарную ячейку (т. е. $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Атомы А, В, С, А' расположены на оси *a*, перпендикулярной плоскостям (100),

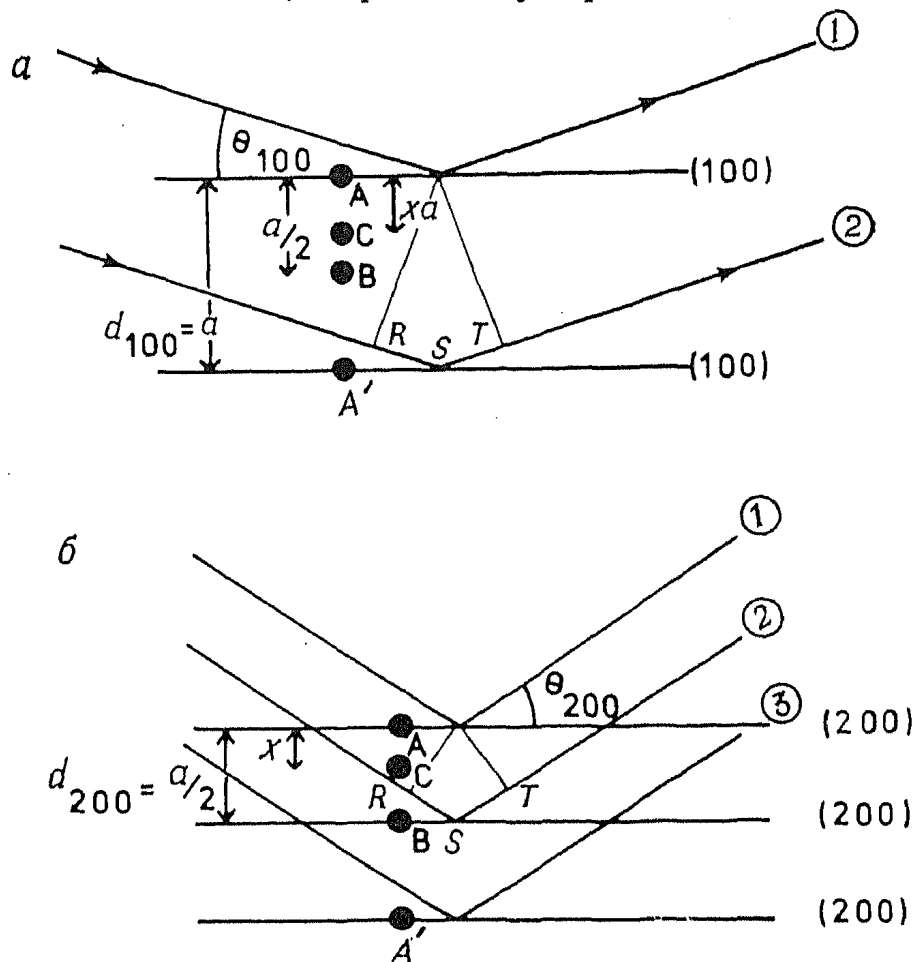


Рис. 5.38. Плоскости (100) (*a*) и (200) (*б*) ортогональной элементарной ячейки ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Атомы А, В, С, А' расположены на ребре *a* ячейки.

причем атомы А и А' находятся в началах координат соседних элементарных ячеек. Рентгеновские лучи, падающие на плоскости (100) под брэгговским углом, рассеиваются атомами А и А' в одной фазе, так как разность хода точно равна длине волны, а фазовый сдвиг равен 2π (закон Брэгга). Атом В расположен посередине между соседними плоскостями (100), его координата *x*, выраженная в долях периода элементарной ячейки (относительно атома А), равна $1/2$. Фазовый сдвиг между волнами, рассеянными атомами А и В, равен $1/2 \cdot 2\pi = \pi$, поэтому волны, отраженные от А и В, распространяются в противофазе. Атом С имеет координату *x* (т. е. находится на расстоянии xa от атома А), поэтому создаваемый им фазовый сдвиг (относительно атома А) равен $2\pi x$.

Рассмотрим отражение рентгеновских лучей от плоскостей (200) той же элементарной ячейки (рис. 5.38, б). Чтобы на рентгенограмме возникали рефлексы 200, лучи, рассеянные атомами А и В, должны распространяться в одной фазе, т. е. фазовый сдвиг должен быть равен 2π . Как отмечалось выше, при отражении от плоскостей (100) фазовый сдвиг между волнами, отраженными от А и В, равен π . (Согласно закону Брэгга, если значение d уменьшилось вдвое, то $\sin \theta$ должен возрасти в два раза, т. е. $\theta_{200} \gg \theta_{100}$.) Сравнивая условия возникновения рефлексов 100 и 200, можно сделать вывод о том, что уменьшение межплоскостного расстояния d в два раза связано с увеличением в два раза фазового сдвига между волнами, отраженными парой атомов (например, атомами А и В). Таким образом, при отражении от плоскостей (200) фазовый сдвиг, обусловленный отражением от А и С, равен $(2 \times 2\pi)$.

В ортогональной ячейке расстояния d между соседними плоскостями семейства $(h00)$ равны $(1/h)a$. Фазовый сдвиг δ , обусловленный отражением от А и С, в общем случае равен

$$\delta = 2\pi hx \quad (5.10)$$

Таким образом, фазовый сдвиг между волнами, отраженными от двух атомов, зависит от двух факторов: индексов Миллера соответствующих рефлексов и координат атомов, выраженных в долях периодов элементарной ячейки. Приведенные выше рассуждения можно легко распространить на случай трехмерной решетки. При отражении от плоскостей семейства (hkl) фазовый сдвиг δ между волнами, отраженными от двух атомов, один из которых находится в начале координат, а второй — в точке с координатами (x, y, z) , равен

$$\delta = 2\pi (hx + ky + lz) \quad (5.11)$$

Эта важная формула пригодна для любых элементарных ячеек. Попробуем применить ее к гранецентрированной кубической ячейке γ -Fe. Атомы железа расположены здесь в вершинах куба и в центрах граней, т. е. имеют следующие координаты:

$$(0, 0, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

Подставив координаты атомов в выражение для δ [уравнение (5.11)], имеем

$$0; \pi(h+k); \pi(h+l); \pi(k+l)$$

Как зависят фазовые сдвиги от индексов Миллера? Если все h , k и l либо четные, либо нечетные, то фазы волн, отраженных от каждого из атомов, смещены на угол, пропорциональный 2π .

Таким образом, все эти волны распространяются в одной фазе, и на рентгенограмме наблюдаются рефлексy, имеющие либо четные, либо нечетные индексы.

Если же, например, h — нечетное, а k и l — четные, то имеем следующие фазовые сдвиги:

$$0, (2n+1)\pi, (2n+1)\pi, 2n\pi$$

Волны, отраженные от первого и последнего атомов, находятся в противофазе с волнами, отраженными от второго и третьего атомов. Таким образом, отраженные лучи гасят друг друга. Структура γ -Fe — простой пример гранцентрированной кубической решетки, в которой атомы железа занимают узлы решетки. Приведенный пример с ячейкой γ -Fe фактически является проверкой правил систематического погасания рефлексов (табл. 5.5). Читатель может самостоятельно проверить справедливость условия систематического погасания в объемноцентрированной кубической структуре, рассмотрев, например, фазы волн, рассеянных атомами в структуре α -Fe.

Вторым важным фактором, влияющим на интенсивность рефлексов на рентгенограммах, является амплитуда волны, рассеянной каждым атомом, т. е. атомная функция рассеяния f . В разд. 5.5.1 уже говорилось, что f пропорциональна атомному номеру Z , а также уменьшается по мере увеличения брэгговского угла θ .

Применим сказанное к случаю рассеяния рентгеновских лучей данным атомом элементарной ячейки. Рассеянная атомом j волна, характеризующаяся амплитудой f_j и фазой δ_j , представляет собой синусоидальную волну:

$$F_j = f_j \sin(\omega t - \delta_j) \quad (5.12)$$

Волны, рассеянные каждым атомом элементарной ячейки, имеют одинаковую угловую частоту ω , но разные значения f и δ . Суммарная интенсивность рассеянных лучей получается сложением отдельных синусоидальных волн. Математически сложение волн можно рассматривать как сложение векторов в плоскости комплексных чисел. Амплитуда и фаза волны, рассеянной атомом j , определяется комплексным числом F_j :

$$F_j = f_j (\cos \delta_j + i \sin \delta_j) \quad (5.13)$$

или

$$F_j = f_j e^{i\delta_j} \quad (5.14)$$

Интенсивность излучения пропорциональна квадрату амплитуды волны, т. е.

$$I \propto f_j^2 \quad (5.15)$$

Эту формулу можно получить путем умножения F_j на сопряженное с ним комплексное число:

$$I \propto (f_j e^{i\delta_j}) (f_j e^{-i\delta_j})$$

откуда

$$I \propto f_j^2$$

или в другом виде:

$$[f_j (\cos \delta_j + i \sin \delta_j)] [f_j (\cos \delta_j - i \sin \delta_j)] = f_j^2 (\cos^2 \delta_j + \sin^2 \delta_j) = f_j^2$$

Подставляя в уравнения (5.13) и (5.14) выражения для δ [уравнение (5.11)], имеем

$$\begin{aligned} F_j &= f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \\ F_j &= f_j [\cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)] \end{aligned} \quad (5.16)$$

Записав эти формулы, можно легко провести суммирование F_j для всех атомов j в элементарной ячейке. Таким образом получают выражение для так называемой *структурной амплитуды* F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1-n}^n f_j e^{i\delta_j}$$

или

$$F_{hkl} = \sum_j f_j (\cos \delta_j + i \sin \delta_j) \quad (5.17)$$

Интенсивность рефлекса I_{hkl} , отвечающего отражению от плоскостей (hkl) кристалла, пропорциональна *структурному фактору* $|F_{hkl}|^2$, который имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} I_{hkl} &\propto |F_{hkl}|^2 = \left[\sum_j f_j (\cos \delta_j + i \sin \delta_j) \right] \left[\sum_j f_j (\cos \delta_j - i \sin \delta_j) \right] = \\ &= \sum_j (f_j \cos \delta_j)^2 + \sum_j (f_j \sin \delta_j)^2 \end{aligned} \quad (5.18)$$

Последняя формула имеет важное значение в кристаллографии, поскольку с ее помощью, зная координаты атомов в элементарной ячейке, можно рассчитать интенсивность рефлекса hkl . Рассмотрим один из примеров таких расчетов.

Фторид кальция CaF_2 кристаллизуется в структуре типа флюорита. Координаты ионов Ca^{2+} и F^- в гранецентрированной элементарной ячейке приведены ниже:

Ca	0, 0, 0	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
F	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$

Подставляя эти координаты в уравнение для структурной амплитуды (5.17), получаем

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

Поскольку фторид кальция имеет гранецентрированную кубическую структуру, то условие существования рефлексов на рентгенограмме следующее: все h , k и l должны быть либо четными, либо нечетными. Любая иная комбинация индексов приводит к $F=0$ (убедитесь в этом самостоятельно). Рассмотрим рефлекс 202:

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

Таким образом,

$$\begin{aligned}
 F_{202} = & f_{Ca} (1 + 1 + 1 + 1) + if_{Ca} (0 + 0 + 0 + 0) + \\
 & + f_F (1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1) + \\
 & + if_F (0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0)
 \end{aligned}$$

или

$$F_{202} = 4f_{Ca} + 8f_F$$

Межплоскостное расстояние d , отвечающее рефлексу 202 на рентгенограмме CaF_2 , равно 1,929 Å ($a=5,464$ Å), поэтому для $CuK\alpha$ -излучения ($\lambda=1,5418$ Å) имеем $\theta_{202}=23,6^\circ$ и $\sin \theta/\lambda=0,259$. Формфакторы кальция и фтора приведены на рис. 5.36,б. Для значения $\sin \theta/\lambda=0,259$ величины f_{Ca} и f_F можно получить графической интерполяцией:

$$f_{Ca} = 12,65 \quad \text{и} \quad f_F = 5,8$$

Поэтому

$$F_{202} = 97$$

В табл. 5.8 приведены результаты расчетов атомных амплитуд для целого ряда рефлексов. Здесь же для сравнения представлены экспериментально полученные значения $F_{\text{норм}}^{\text{эксп}}$, приведенные в ту же шкалу, что и расчетные значения. Исследование любой неизвестной кристаллической структуры на практике сводится к построению такой модели этой структуры, для которой рассчитанные значения $F_{hkl}^{\text{расч}}$ хорошо согласовались бы с экспериментально полученными $F_{hkl}^{\text{эксп}}$.

Таблица 5.8. Расчет структурных амплитуд CaF_2^a

$d, \text{Å}$	hkl	Интенсивность I	Фактор повторяемости	$I_{\text{уточ}} = I / (\text{фактор повторяемости} \times L_p)$	$F^{\text{эксп}}$	$F^{\text{расч}}$	$F^{\text{эксп норм}}$	$ F^{\text{эксп}} - F^{\text{расч}} $
3,143	111	100	8	0,409	0,640	67	90	23
1,929	202	57	12	0,476	0,690	97	97	0
1,647	311	16	24	0,098	0,313	47	44	3
1,366	400	5	6	0,193	0,439	75	62	13
1,254	331	4	24	0,047	0,217	39	31	8

$$^a \sum F^{\text{эксп норм}} = 324; \sum |F^{\text{эксп}} - F^{\text{расч}}| = 47; R = \frac{\sum |\Delta F|}{\sum F^{\text{экс п}}} = \frac{47}{324} = 0,15.$$

Существенной особенностью проведенного расчета, заметно упростившей его, было то обстоятельство, что все синусы обратились в нуль. Причина этого заключается в том, что начало координат элементарной ячейки — центр симметрии. Иначе говоря, каждому атому с координатами (x, y, z) соответствует атом с координатами $(-x, -y, -z)$. (Например, иону F^- с координатами $(1/4, 1/4, 1/4)$ в данной элементарной ячейке центрально-симметричен ион F^- с координатами $(-1/4, -1/4, -1/4)$ в другой элементарной ячейке. Последнему в данной ячейке эквивалентен ион F^- с координатами $(1-1/4, 1-1/4, 1-1/4)$ или $(3/4, 3/4, 3/4)$.). Поскольку $\sin(-\delta) = -\sin \delta$, то сумма синусов координат всех атомов элементарной ячейки равна нулю. Если же в качестве начала координат выбрать ион F^- , то синусы не обратятся в нуль, так как ион F^- , находящийся в тетраэдрическом окружении четырех ионов Ca^{2+} , уже не центр симметрии. Конечно, многие соединения имеют нецентрированные кристаллические ячейки. Поэтому при расчете структурной амплитуды по формуле (5.17) бывает невозможно избавиться ни от синусов, ни от косинусов. Дальнейшее обсуждение табл. 5.8 проведено в разд. 5.5.5.

5.5.4. Факторы, влияющие на интенсивность

Интенсивность рефлексов зависит не только от обсуждавшейся выше структурной амплитуды. К основным факторам, влияющим на интенсивность излучения, относятся:

- 1) поляризационный фактор (или поляризационная поправка); учет его необходим в связи с тем, что интенсивность рассеянного излучения зависит от угла рассеяния (разд. 5.5.1);
- 2) структурная амплитуда; как было показано ранее, интенсивность рефлексов зависит от положения атомов в элементарной ячейке и их рассеивающей способности (разд. 5.5.3);
- 3) лоренцева поправка; это геометрический фактор, учитывающий конкретный тип рентгеновской аппаратуры и зависящий от угла θ . На практике поляризационная и лоренцева поправки вводятся совместно для коррекции экспериментально полученной величины интенсивности рефлекса. Эта единая поправка обозначается L_p и называется угловым множителем;

4) фактор повторяемости, т. е. число различных отражений, вносящих вклад в наблюдаемую экспериментально интенсивность рефлекса (разд. 5.3.10);

5) температурный фактор, поскольку тепловые колебания атомов уменьшают интенсивность рассеянного пучка и усиливают фон на рентгенограммах (разд. 5.6.8);

6) поглощение рентгеновских лучей образцом (абсорбционный фактор); этот фактор зависит от формы образца и геометрических размеров рентгеновских камер. Для того чтобы исследуемый образец обладал одинаковой поглощающей способностью во всех направлениях, он должен иметь сферическую форму;

7) преимущественная ориентация кристаллитов (текстура); этот фактор проявляется в том случае, когда при съемке порошковых рентгенограмм кристаллы ориентированы не случайным образом, а вдоль определенного направления (разд. 5.4.1 и 5.6.1);

8) экстинкция, поскольку практически совершенные кристаллы обладают пониженной рассеивающей способностью по сравнению с порошком того же вещества. Этот фактор не влияет на интенсивность линий порошковых рентгенограмм.

При расшифровке кристаллической структуры веществ все эти факторы необходимо охарактеризовать количественно. При определении формы и размеров элементарной ячейки монокристаллическими методами или при использовании метода порошка достаточно иметь обычные данные по интенсивности рефлексов без учета вышечисленных факторов, влияющих на интенсивность.

5.5.5. R-факторы и расшифровка структуры

В разд. 5.5.3 показано, как можно рассчитать структурную амплитуду $F_{hkl}^{\text{расч}}$ для любого рефлекса hkl , исходя из известных координат атомов в элементарной ячейке. В табл. 5.8 приведены рассчитанные значения $F_{hkl}^{\text{расч}}$ для первых пяти линий порошковой рентгенограммы CaF_2 . Экспериментально полученные значения интенсивностей этих линий I_{hkl} также представлены в той же таблице. Проводя коррекцию интенсивности с учетом поляризационной и лоренцевой поправок (L_p), а также факторов повторяемости линий (разд. 5.5.4, факторы 1, 3, 4), получают уточненные значения интенсивности $I_{\text{уточн}}$. Экспериментальное значение структурной амплитуды $F_{hkl}^{\text{эксп}}$ связано с величиной уточненной интенсивности уравнением $F_{hkl}^{\text{эксп}} = \sqrt{I_{\text{уточн}}}$. Чтобы можно было проводить сравнение значений $F_{hkl}^{\text{эксп}}$ и $F_{hkl}^{\text{расч}}$, необходимо перенести их в единую шкалу. Это делают путем следующей операции: приравнивают суммы структурных амплитуд $\sum F_{hkl}^{\text{эксп}} = \sum F_{hkl}^{\text{расч}}$. Отсюда получают коэффициент перевода значений $F_{hkl}^{\text{эксп}}$ в шкалу значений $F_{hkl}^{\text{расч}}$. В случае CaF_2 для такого перевода необходимо умножить все значения $F_{hkl}^{\text{эксп}}$ на 141; тогда будут получены величины, приведенные в колонке 7 табл. 5.8. Мерой согласованности значений $F_{hkl}^{\text{эксп}}$ и $F_{hkl}^{\text{расч}}$ является фактор расходимости R (*R-фактор*):

$$R = \frac{\sum ||F^{\text{эксп}}| - |F^{\text{расч}}||}{\sum |F^{\text{эксп}}|} \quad (5.19)$$

Разности $||F_{\text{эксп}}| - |F_{\text{расч}}||$ для различных рефлексов рентгенограммы, приведенные в табл. 5.8, позволяют рассчитать R -фактор, который в случае структуры CaF_2 оказывается равным 0,15.

R -фактор служит одним из критериев достоверности предложенной в результате рентгеноструктурных исследований модели кристаллической структуры. Чем меньше R , тем выше вероятность того, что структура расшифрована верно. Проведенный выше расчет для пяти рефлексов рентгенограммы CaF_2 весьма отдаленно напоминает реальные практические расчеты, так как обычно в аналогичных целях используют сотни или тысячи рефлексов. Тем не менее он позволяет достаточно наглядно познакомиться с обсуждаемым подходом. Невозможно сформулировать жесткие правила относительно связи между R и достоверностью модели определяемой структуры. Однако можно утверждать, что если $R < 0,1 \div 0,2$, то расшифровка структуры проведена достаточно корректно. Если на основании высококачественных данных по интенсивности кристаллическая структура вещества расшифрована полностью, то R обычно составляет $0,02 \div 0,06$.

5.5.6. Карты электронной плотности

Карта электронной плотности — это диаграмма, дающая представление о распределении электронной плотности в элементарной ячейке. Для определения положения атомов в элементарной ячейке при расшифровке неизвестной кристаллической структуры часто строят такие карты электронной плотности. По мере уточнения структуры качество карты электронной плотности улучшается: фоновая электронная плотность уменьшается, и в то же время максимумы электронной плотности, соответствующие отдельным атомам, разрешаются лучше. В настоящей книге методы постепенного уточнения кристаллической структуры вещества не обсуждаются. Остановимся лишь на результатах этой процедуры и окончательном виде карты электронной плотности, получаемой в результате сложных математических расчетов. Такая карта содержит весьма полезную информацию. Набор карт электронной плотности для одного вещества, как правило, представляет собой сечения кристаллической структуры, находящиеся на одинаковом расстоянии друг от друга; при расположении этих сечений в определенном порядке возникает трехмерная картина распределения электронной плотности во всем кристалле. На рис. 5.39 показано распределение электронной плотности в одном из сечений простой кристаллической структуры NaCl . Это сечение параллельно одной из граней элементарной ячейки, оно проходит через центры ионов Na^+ и Cl^- . Карта электронной плотности характеризуется следующими особенностями.

Карта электронной плотности по своему внешнему виду напоминает географическую карту рельефа земной поверхности. Линии на этой карте соединяют точки одинаковой электронной плотности. Отчетливо выраженные максимумы электронной плотности отвечают отдельным атомам; координаты атомов в элементарной ячейке совпадают с координатами этих максимумов. Выводы о том, какой из максимумов отвечает какому атому, делаются на основании изучения интенсивности максимумов: интенсивность максимума электронной плотности пропорциональна количеству электронов, т. е. атомному номеру элемента. Такая пропорциональность практически выполняется для всех, кроме самых легких элементов. На рис. 5.39 можно заметить два типа максимумов, интенсивности которых равны 100 и 50. Они отвечают ионам хлора и натрия ($Z_{\text{Cl}} = 17$, $Z_{\text{Na}} = 11$; ион Cl^- имеет 18 электронов, ион Na^+ — 10, поэтому наблюдаемые интенсивности максимумов находятся в хорошем согласии с ожидаемыми величинами).

Из карт электронной плотности видно, что наши представления об атомах как о сферических частицах вполне оправданны. В некоторой точке прямой, соединяющей пары соседних атомов, электронная плотность понижается почти до нуля (рис. 5.39). Это подтверждает предположение об ионном характере связи в NaCl . На картах электронной плотности веществ с ковалент-

ным характером связи минимумы электронной плотности не равны нулю. При количественном определении распределения валентных электронов в более сложных структурах, чем структуры галогенидов щелочных металлов, возникают существенные трудности. Так, в большинстве методов постепенного уточнения кристаллической структуры возникает необходимость варьировать не только координаты атомов, но и температурные факторы, характеризующие их

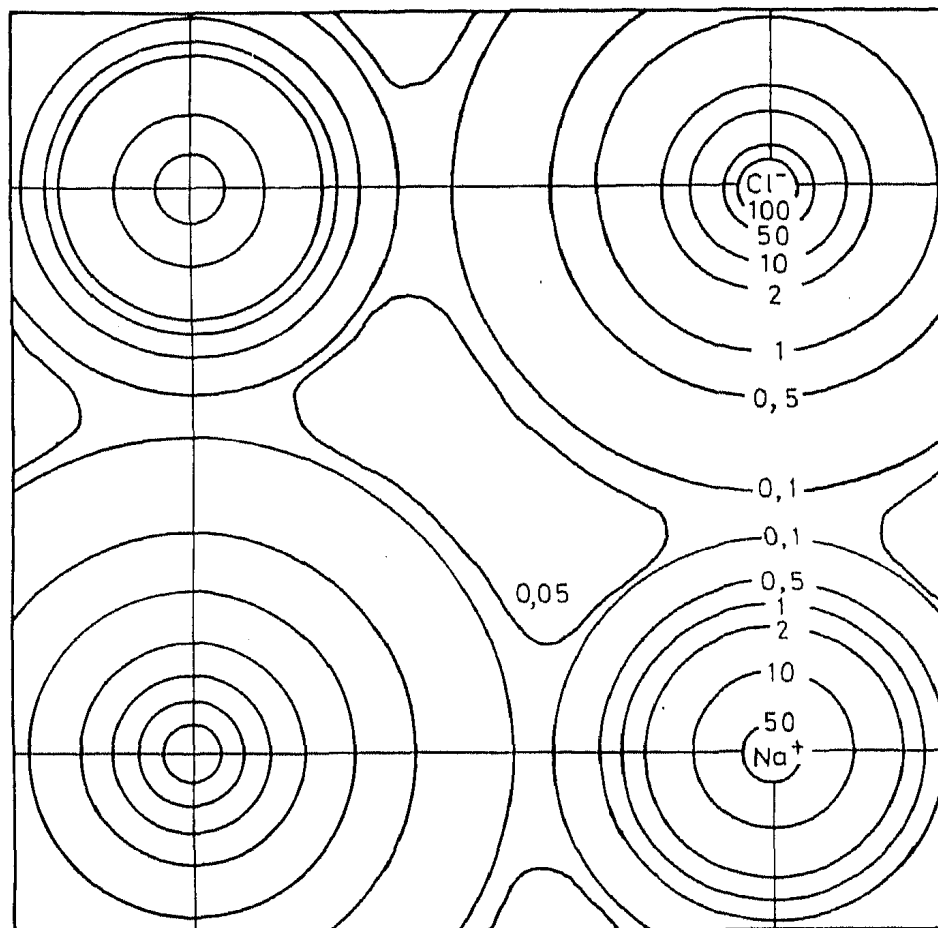


Рис. 5.39. Карта распределения электронной плотности в NaCl.

тепловые колебания. Только такой подход позволяет достичь хорошего согласия между рассчитанными и экспериментально определенными из интенсивностей рефлексов структурными амплитудами. Таким образом, на внешний вид карты электронной плотности существенно влияют термические колебания решетки. Поэтому карта электронной плотности вовсе не обязательно правильно отражает распределение валентных электронов. При расшифровке более простых кристаллических структур координаты атомов обычно известны с большой точностью. Это позволяет гораздо более надежно установить температурные факторы и, следовательно, построить четкую карту электронной плотности.

5.6. Современные методы съемки порошкограмм и их применение

5.6.1. Порошковые дифрактометры

Наиболее распространенным прибором для съемки порошкограмм в настоящее время является дифрактометр. Принципы его работы рассмотрены в разд. 5.4.1. Рентгеновское излучение

в дифрактометрах регистрируют с помощью пропорциональных, сцинтилляционных счетчиков или счетчиков Гейгера, которые соединены с самописцем или имеют цифровой выход. Обычно счетчик вращается относительно образца с постоянной угловой скоростью. (На практике, как правило, регистрируют не брэгговский угол θ , а угол между падающим и рассеянным пучком 2θ ; см. разд. 5.2.9.) Съемку чаще всего проводят в области значений 2θ $10\div 80^\circ$. Этого вполне достаточно для получения той части порошкограммы, которая содержит наиболее ценную информацию. Пример типичной порошкограммы, полученной с помощью дифрактометра, приведен на рис. 18.6, а (порошкограмма SiO_2). На ней в линейном масштабе отложены значения 2θ . Расчет межплоскостных расстояний d , отвечающих отдельным линиям, ведут по уравнению Брэгга. При этом часто используют справочные таблицы, в которых приведены значения d как функции 2θ . Скорость вращения счетчика обычно составляет 2 град./мин. Для съемки одной порошкограммы необходимо ~ 30 мин. Интенсивности линий рассчитывают по высоте пиков, хотя более правильно рассчитывать площади под пиками (что и делают обычно при прецизионных исследованиях). Интенсивность самой сильной линии принимают равной 100, интенсивности остальных линий рассчитывают относительно этой линии.

Для более точного определения значений d и интенсивности уменьшают скорость вращения счетчика (например, до $\frac{1}{8}$ град./мин). В этих же целях используют и другой прием — вводят в образец внутренний стандарт (чистое вещество, например KCl , с хорошо известными значениями межплоскостных расстояний). Путем сопоставления межплоскостных расстояний стандарта с табличными данными можно рассчитать поправку, которую необходимо вводить при расчете межплоскостных расстояний исследуемого вещества. Необходимо отметить, что вводимая поправка зависит от угла 2θ . Значения интенсивностей рентгеновских линий получают путем взвешивания диаграммной бумаги, вырезанной по контурам пика. Кроме того, значения интенсивности можно определить, измеряя площадь под ним с помощью планиметра или автоматического интегратора, подсоединенного к дифрактометру.

Исследуемые в дифрактометрах образцы имеют различную форму: это могут быть тонкие слои мелкодисперсного порошка, нанесенные на стеклянную пластинку с помощью вазелина, или тонкие слои, помещенные в специальную стеклянную кювету. Исследователи применяют различные способы приготовления образцов, но в любом случае стремятся получить мелкодисперсный порошок с беспорядочной ориентацией отдельных кристаллов в нем. Если в образце существует *преимущественная ориентация* кристаллов — текстура, это может привести к заметной

ошибке в измеряемой интенсивности рефлексов. Возникновение преимущественной ориентации кристаллитов — серьезная проблема, особенно при исследовании материалов, имеющих характерную, существенно отличную от сферической форму, например пластинчатую или кубическую. В частности, определенные трудности возникают при съемке природных глинистых минералов или материалов, содержащих кристаллы кубической формы, которые при размельчении распадаются на маленькие кубики. Такие кристаллиты в процессе приготовления образцов для

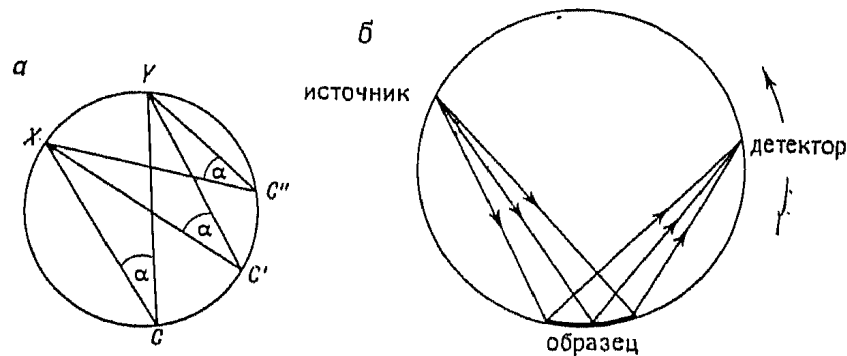


Рис. 5.40. Свойства окружности, используемые для фокусировки рентгеновских лучей (а) и взаимное расположение образца, источника излучения и детектора на окружности (б).

съемки ориентируются большей частью вовсе не случайным образом, а параллельно одной из граней кристалла.

Большим недостатком камер, применяемых для съемки по методу Дебая — Шерера, является некоторая неизбежная расходимость и малая интенсивность как первичного рентгеновского пучка, так и рассеянных лучей. В дифрактометрах и современных фокусирующих камерах для съемки применяют сходящийся пучок рентгеновских лучей. Это приводит к резкому увеличению разрешающей способности. Кроме того, благодаря увеличению интенсивности излучения заметно сокращается время съемки. К сожалению, для фокусировки рентгеновских лучей не существует приспособлений, аналогичных оптическим линзам. Для фокусировки используют некоторые особые геометрические свойства окружности (рис. 5.40, а). Дуга XU составляет часть окружности, и все вписанные в круг углы, опирающиеся на эту дугу, равны друг другу, т. е. $\angle XCU = \angle XC'U = \angle XC''U = \alpha$. Предположим, что X — источник рентгеновского излучения, а XC и XC' — границы расходящегося пучка, излучаемого источником X . Пусть этот пучок рассеивается образцом, который расположен на дуге между точками C и C' , причем рассеивающие плоскости образца направлены по касательной к окружности. Тогда рассеянные лучи (CU и $C'U$) фокусируются в точке U . Таким образом, фокусировка рентгеновских лучей основывается на взаимном расположении источника излучения, образца и де-

тектора, при котором они все располагаются на одной окружности (рис. 5.40, б).

Способ фокусировки рентгеновских лучей в дифрактометре схематически демонстрируется на рис. 5.41. Штриховая линия изображает *фокусирующую окружность*. На ней расположены источник излучения S , образец и входная щель детектора F . Фокусирующая окружность имеет непостоянный радиус: с увеличением брэгговского угла θ ее радиус уменьшается. (Направление движения детектора F вокруг образца в дифрактометре в сторону больших углов θ показано стрелкой.) Очевидно, что образец должен обязательно иметь абсолютно плоскую поверхность. (В идеале образец должен изгибаться и менять радиус кривизны по мере изменения положения детектора, но на практике это, конечно, недостижимо.) Если поверхность образца не плоская или фокусирующая окружность искажена, то фокусировка нарушается.

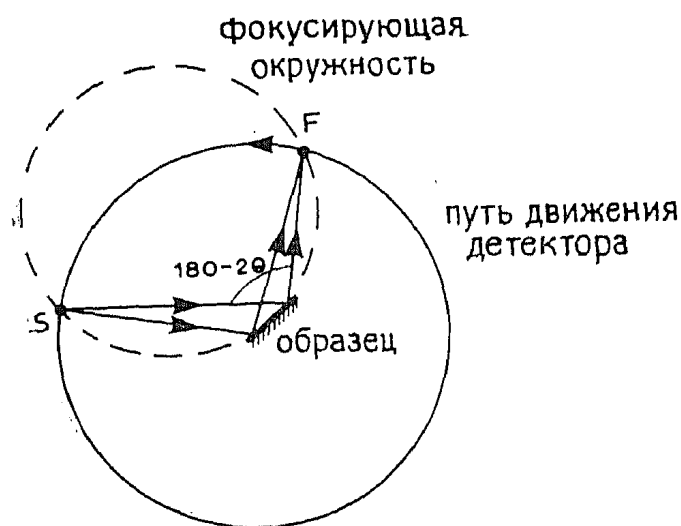


Рис. 5.41. Фокусировка рентгеновских лучей в дифрактометре.

кусировка окружность искажена, то фокусировка нарушается.

Сплошной линией на рис. 5.41 показана граница круга, по которой движется детектор. Радиус этого круга постоянен. Образец находится в центре круга. Чтобы при изменении угла 2θ фокусировка сохранялась, необходимо сохранение постоянного направления отражающей поверхности образца по касательной к фокусирующей окружности. Это достигается путем одновременного вращения образца и детектора, причем угловая скорость вращения детектора ($2\theta/\text{мин}$) вдвое больше угловой скорости вращения образца ($\theta/\text{мин}$) в том же направлении.

5.6.2. Фокусирующие камеры (камеры Гинье)

Несмотря на то что конструкция фокусирующих камер отличается от конструкции дифрактометров, некоторые приемы фокусировки, используемые в дифрактометрах, нашли свое применение и при создании фокусирующих камер. Дополнительной особенностью фокусирующих камер является наличие в них *кристалла-монокроматора*. Такие монокроматоры предназначены, во-первых, для получения монохроматического излучения, а во-вторых, для образования интенсивного сходящегося первич-

ного пучка. Существует несколько источников фонового рассеяния в дифракционных экспериментах (разд. 5.6.8). Одной из причин возникновения фона является присутствие в первичном рентгеновском пучке лучей с длиной волны, отличной от длины волны K_{α} -излучения. Монохроматическое K_{α} -излучение может быть выделено путем использования фильтров или, более эффективно, кристаллов-монокроматоров.

Кристалл-монокроматор представляет собой большого размера монокристалл, например кварца, ориентированный таким образом, чтобы одно из семейств его плоскостей (в кварце — плоскости $10\bar{1}1$) отражало лучи точно под брэгговским углом к первичному пучку. Этот брэгговский угол соответствует только $\lambda_{K_{\alpha 1}}$, поэтому от такого кристалла отражается лишь $K_{\alpha 1}$ -излучение. В этом состоит суть монохроматизации излучения с помощью монокристаллов. (Фактически под тем же брэгговским углом θ от плоскостей $(20\bar{2}2)$ отражаются рентгеновские лучи с длиной волны $1/2\lambda_{K_{\alpha}}$. Легко, однако, убедиться в том, что интенсивность этих отраженных лучей крайне мала.) При использовании в качестве монокроматоров монокристаллов с плоской поверхностью значительная часть K_{α} -излучения теряется, так как испускаемый рентгеновский пучок — расходящийся и, следовательно, лишь для небольшой части K_{α} -излучения выполняется условие дифракции Брэгга. С целью повышения интенсивности отраженного пучка используют изогнутый монокристалл-монокроматор. В этом случае первичный рентгеновский пучок может быть расходящимся. После отражения от монокристалла изогнутой формы он становится монохроматическим, сходящимся и интенсивным. На рис. 5.42 показано устройство фокусирующей камеры или камеры Гинье. В ней используется монокристалл-монокроматор M . Фокусировка лучей в такой камере также основана на геометрических свойствах окружности. Сходящийся пучок монохроматического излучения проходит через образец X . Нерассеянные лучи попадают в точку фокусировки A , в которой перед фотопленкой расположен поглотитель рентгеновского излучения, препятствующий почернению пленки. Различные лучи, отраженные от образца, собираются в точках B , C и др., которые также являются фокусами изогнутого монокристалла M . Из геометрических свойств окружности известно, что все точки A , B , C и X должны лежать на ней. Фотопленка, помещенная в кассету цилиндрической формы, находится как раз на окружности $ABCX$. Расстояния между рефlekсами на фотопленке, как и на диаграммной бумаге в дифрактометре, пропорциональны углам 2θ . Схема рефлексов на фотопленке приведена на рис. 3.1. В отличие от дифрактограммы, где регистрируются пики различной высоты, здесь линии различной интенсивности можно об-

наружить по различной степени почернения фотопленки. Небольшие размеры пленки ($\sim 1 \times 15$ см) делают ее весьма удобной для работы. Линия, отвечающая $2\theta = 0$ или $d = \infty$, соответствует нерассеянному первичному лучу (А на рис. 5.42). Эту линию можно использовать как начало отсчета при промере рентгенограммы. Ее получают на пленке путем кратковременного (на доли секунды) удаления поглотителя рентгеновского излучения. При необходимости на фотопленку может быть нанесена шкала. Расстояние от каждой линии рентгенограммы до линии — нача-

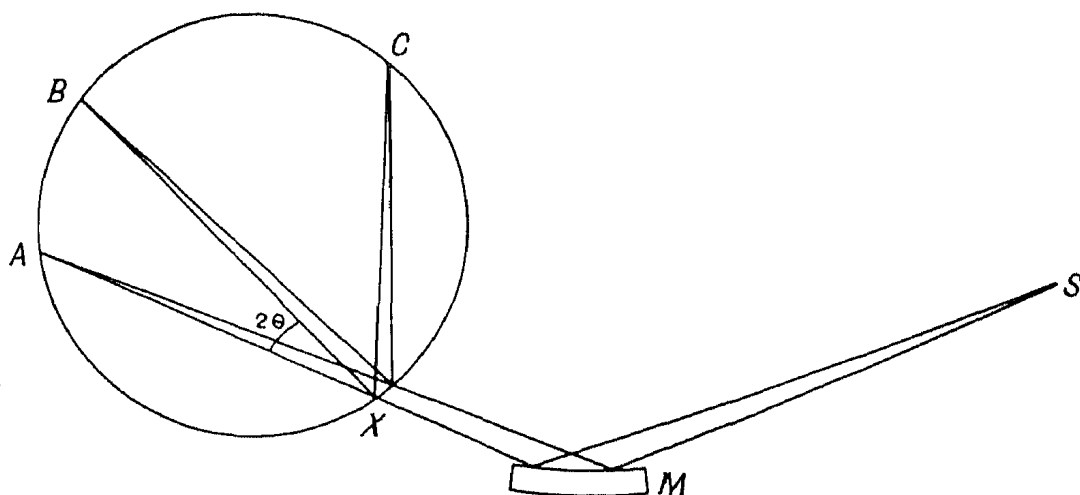


Рис. 5.42. Устройство фокусирующей камеры. М — монохроматор, S — источник излучения и X — образец.

ла отсчета измеряют с помощью перемещающегося микроскопа (компаратора) или, лучше, с помощью микроденситометра. По результатам промеров рассчитывают 2θ , а затем из таблиц получают d .

Съемка в камере Гинье позволяет весьма точно определить значения межплоскостных расстояний d . По своей точности эти результаты сравнимы с данными, получаемыми в дифрактометре при медленном вращении счетчика. Интенсивности линий оценивают либо визуально, либо количественно с помощью микроденситометра. Массы исследуемых веществ малы (≤ 1 мг). Время съемки составляет 5—60 мин в зависимости от степени кристалличности образца, присутствия или отсутствия атомов тяжелых элементов, поглощающих рентгеновское излучение, и т. п.

5.6.3. Расчет порошкограмм и сравнение дифрактограмм с рентгенограммами, полученными фотографическим методом

Расчет порошкограмм имеет целью количественно измерить три основные характеристики (указаны в порядке важности): 1) межплоскостные расстояния; 2) интенсивности рефлексов; 3) форму (профиль) линий.

5.6.3.1. Межплоскостные расстояния. При проведении обычных рентгеновских исследований или фазового анализа, как правило, не требуется каких-либо серьезных ухищрений или особой тщательности в подготовке образцов и промерах фотопленки или дифрактограмм. Для идентификации совершенно неизвестных веществ лучше использовать съемку в дифрактометре, так как обычно это более быстрый и простой эксперимент. Из дифрактограмм сразу после съемки можно получить с достаточной точностью значения межплоскостных расстояний и примерно оценить интенсивности рентгеновских линий. При использовании фотографических методов регистрации рентгеновских лучей требуется примерно 1—2 ч на проявление пленки и подготовку ее к промеру.

Большое преимущество фотометода по сравнению с исследованием в дифрактометре заключается в простоте сравнения порошкограмм различных образцов. Практически невозможно сопоставить рентгеновские рефлексы на нескольких кусках диаграммной бумаги, каждая из которых имеет длину ~ 1 м. Что касается рентгеновских пленок, то их можно легко наложить друг на друга прямо на экране, где проводится их изучение. При работе с одними и теми же объектами в течение длительного времени целесообразно создать собственный архив эталонных рентгеновских пленок всех фаз, которые могут встретиться в данной системе. В этом случае идентификация неизвестных фаз и, что, вероятно, более важно, фазовый анализ неизвестных смесей выполняются очень быстро и не вызывают никаких затруднений.

Для прецизионного определения межплоскостных расстояний как правило, проводят съемку порошкообразных веществ в дифрактометре. Большинство рентгенограмм, содержащихся в картотеке порошкограмм, получены именно таким методом. Для устранения приборных погрешностей в исследуемый образец вводят внутренний стандарт — вещество, межплоскостные расстояния которого хорошо известны. При медленном вращении счетчика ($\sim 1/8$ град./мин) удается растянуть шкалу диаграммной бумаги. Для расчетов желательно использовать лишь линии, отвечающие большим углам отражения. Для получения качественной дифрактограммы необходимы 1) хорошая юстировка прибора и 2) плоская и гладкая поверхность образца (всякое отклонение от последнего требования приводит к ухудшению фокусировки). Недостатком этого метода является длительность съемки: иногда для получения дифрактограммы требуется несколько часов.

Достигнутый в последние годы прогресс в создании новых типов фокусирующих камер заметно повлиял на устоявшееся мнение о преимуществе дифрактометров перед рентгеновскими

камерами с фоторегистрацией при прецизионном определении межплоскостных расстояний. На фотопленке, снятой в камере Гинье, можно очень точно определить положение рентгеновских линий и их интенсивность (с помощью микроденситометра). Точность измерения межплоскостных расстояний в этом случае не уступает точности измерения d в дифрактометре, а время съемки значительно сокращено. При этом на относительно небольшое время съемки не влияет то, для каких целей впоследствии будет использована рентгеновская пленка.

5.6.3.2. Интенсивности. Получение надежных данных об интенсивности рефлексов на порошкограммах вовсе не простая задача. Особое значение при рентгенографических исследованиях порошков имеет подготовка образца. Сложно (да и вряд ли возможно) полностью исключить преимущественную ориентацию кристаллитов в порошкообразных образцах. Размеры частиц после размельчения должны составлять 1—10 мкм (перед съем-

Таблица 5.9. Сравнение возможностей дифрактометров и фокусирующих камер^a

Сравниваемая характеристика метода	Дифрактометр	Фокусирующая камера
Время съемки	30 мин (обычно)	10 мин — 1 ч
Точность определения угла 2θ	Хорошая — очень хорошая	Хорошая — очень хорошая
Точность определения интенсивности	Очень хорошая	Плохая — средняя
Определение формы линии	Очень простая операция	Вызывает значительные затруднения — средние затруднения
Сравнение порошкограмм разных образцов	Затруднено (проводить неудобно)	Очень простая операция
Разрешение близко расположенных линий	Хорошее	Отличное
Количество образца для съемки	0,05—2 г	~ 1 мг
Удобство порошкограмм для хранения и отыскания нужной рентгенограммы	Неудобны для хранения, но для отыскания можно использовать ЭВМ	Легко создать картотеку порошкограмм, причем пользование такой картотекой не вызывает затруднений
Примерная стоимость оборудования (без стоимости генератора)	15 000 ф. ст.	5000 ф. ст.

^a Для сравнения были выбраны приборы фирмы Philips: дифрактометр 1020 и фокусирующая камера Хегга.

кой желательно просеять порошок через сито). Один или два крупных кристаллита (диаметром ~ 1 мм) в общей массе порошка могут внести полный беспорядок в распределение интенсивности на порошкограммах.

Интенсивность рефлексов наиболее удобно определять по дифрактограммам, так как высоту пика или площадь под ним легко промерить на диаграммной бумаге. Особенно точно это можно сделать при съемке на медленной скорости сканирования счетчика. Получить точные сведения об интенсивности рефлексов фотометодом весьма сложно, даже если для этого использовать микроденситометр.

5.6.3.3. Форма (профиль) линии. Для некоторых специальных видов исследований необходимо иметь информацию о форме рентгеновских линий. Линии обычно имеют некоторую конечную ширину, однако при определенных условиях может происходить уширение линий. (Подробно причины уширения линий обсуждаются позже.) К уширению линий приводят, в частности, напряжения в исследуемом образце, возникающие, например, при наклепе (разд. 5.6.6), или присутствие в порошке слишком мелких частиц диаметром менее ~ 2000 Å (разд. 5.6.5). Обычно для изучения профиля линий используют дифрактометрию.

Из табл. 5.9 можно получить представление о достоинствах и недостатках дифрактометров и фокусирующих камер.

5.6.4. Высокотемпературная рентгенография порошков

Для съемки рентгенограмм при высоких температурах имеется несколько выпускаемых промышленностью рентгеновских аппаратов. Некоторые дифрактометры укомплектованы небольшой печью для нагревания образца. Съемка порошкограмм производится аналогично съемке при комнатной температуре. При работе в области очень высоких температур (~ 2000 °С) используются жаростойкие конструкционные материалы, например вольфрам и иридий.

Для высокотемпературных исследований применяется и фотометод. Так, для съемки порошкограмм до температур ~ 1200 °С используют камеру Гинье — Ленна. Платиновая сетка с нанесенным на нее тонко размельченным порошком подвешивается в горячей зоне небольшой печи. Сходящийся монохроматический рентгеновский пучок получают с помощью монокристаллического кварца. Дифракционная картина регистрируется на фотопленке, расположенной в фокусе кристалла-монохроматора. Печь с образцом нагревается и охлаждается в программном режиме с постоянной скоростью. Съемка рентгенограммы производится непрерывно. Фотопленка прямоугольной формы из-

гибается таким образом, чтобы ее можно было поместить на фокусирующую окружность (цилиндр) камеры. Пленка может перемещаться в камере с постоянной скоростью вверх или вниз. При таком перемещении в каждый момент времени дифракционная картина регистрируется на новой узкой полоске пленки шириной 5 мм. На рис. 5.43 приведена схема рефлексов на порошковой фотографии, полученной фотометодом при изучении полиморфных фазовых переходов в $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$. Как всегда, горизонтальная ось — ось межплоскостных расстояний (или углов 2θ), а верти-

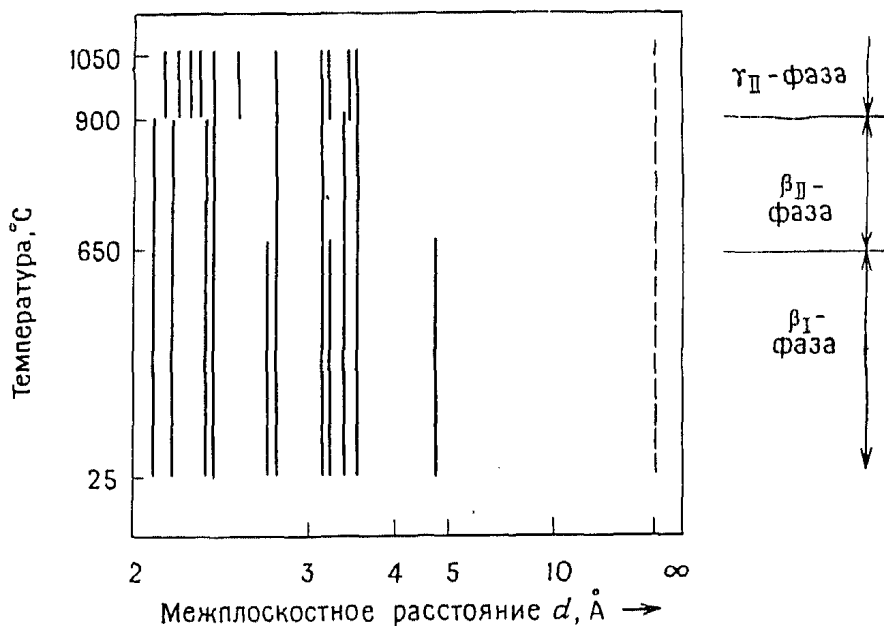


Рис. 5.43. Схема порошковой фотографии $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$, снятой фотометодом в высокотемпературной камере Гинье.

кальная ось — ось температур. Одно из достоинств такой камеры состоит в возможности непрерывной съемки рентгенограмм. Это позволяет непосредственно при нагревании образца следить за фазовым превращением в нем. Часто это оказывается более удобным, чем сравнивать фотопленки образцов, снятые до начала и после окончания фазового перехода.

Рассмотрим кратко изменения на порошковой фотографии (рис. 5.43), происходящие при повышении температуры. На ней отчетливо видны последовательные превращения в $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ типа $\beta_I \xrightarrow{650^\circ\text{C}} \beta_{II} \xrightarrow{900^\circ\text{C}} \gamma_{II}$. При 650°C на порошковой фотографии исчезает часть линий, принадлежащих $\beta_I\text{-Li}_2\text{ZnSiO}_4$, что доказывает возникновение $\beta_{II}\text{-Li}_2\text{ZnSiO}_4$. Это превращение относится к фазовым переходам типа «порядок — беспорядок». В данном случае при низких температурах, по-видимому, происходит ориентационное упорядочение тетраэдров MO_4 . Низкотемпературную модификацию $\beta\text{-Li}_2\text{ZnSiO}_4$ (β_I) можно рассматривать как сверхструктуру по

отношению к разупорядоченной высокотемпературной фазе. Фазовый переход $\beta_{II} \rightarrow \gamma_{II}$ отличается от перехода $\beta_I \rightarrow \beta_{II}$ тем, что на порошкограмме в этом случае часть линий исчезает, а некоторые новые линии появляются. Это означает, что в результате фазового перехода происходит существенная реорганизация структуры вещества. Тот факт, что некоторые линии на порошкограмме, снятой при температурах 900 °С. и представленной на рис. 5.43, не наблюдаются, дает основание считать, что фазовый переход $\beta_{II} \rightarrow \gamma_{II}$ сопровождается изменением объема. Это позволяет отнести его к фазовым переходам I рода (гл. 12).

Высокотемпературная рентгенография порошков — очень важный метод идентификации и исследования фаз, существующих только при высоких температурах. Многие фазы, например β -кварц, стабильный при температурах выше 573 °С, претерпевают фазовые переходы (в α -кварц) при охлаждении. При этом никакие специальные приемы, в частности быстрая закалка образцов, не позволяют воспрепятствовать протеканию этого процесса. Единственная возможность для структурных исследований таких фаз связана с применением высокотемпературной рентгенографии.

Другой областью применения высокотемпературной рентгенографии порошков является измерение коэффициентов термического расширения материалов, для которых весьма сложно получить соответствующие данные обычным дилатометрическим методом. Расширение некубических кристаллов обычно происходит анизотропно. Рентгенографически можно легко зарегистрировать различные коэффициенты термического расширения кристалла вдоль его разных осей. Знание величин коэффициентов термического расширения очень важно для материалов, используемых в высокотемпературных установках, или для материалов, температура которых в процессе эксплуатации сильно изменяется (например, для металлов и керамики).

5.6.5. Влияние размеров кристаллов на вид порошкограммы. Измерение размеров частиц

Если средний размер частиц образца ниже некоторого предела (~ 2000 Å в диаметре), то рассеянные рентгеновские пучки слегка расширяются. Измеряя уширение линий порошкограммы, можно определить средний размер частиц в порошке. Даже если в образце отсутствуют частицы малого размера, рентгеновские линии имеют некоторую конечную ширину. Объясняется это следующими причинами: 1) используемое рентгеновское излучение не абсолютно монохроматично; 2) K_{α} -линии рентгеновского спектра в соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга имеют также некоторую конечную ширину; 3) по

ряду причин не всегда удается достичь идеальной фокусировки лучей в рентгеновской аппаратуре. Для того чтобы понять, почему наличие частиц малых размеров приводит к уширению линий порошкограмм, необходимо рассмотреть дифракцию рентгеновских лучей в условиях, когда первичный пучок слегка отклоняется от направления, отвечающего брэгговскому углу. Ниже

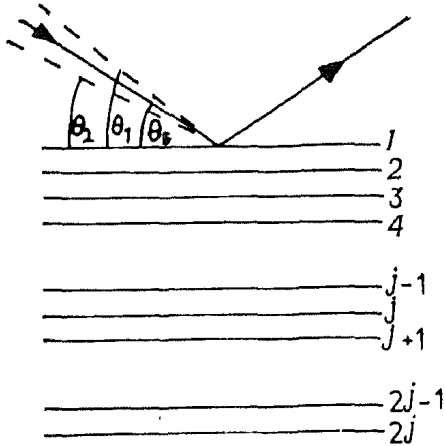


Рис. 5.44. Уширение рентгеновских линий, обусловленное малыми размерами частиц.

приведено качественное объяснение наблюдающихся при этом явлений. При попадании первичного рентгеновского луча на плоскость кристалла под брэгговским углом θ_B волна, отраженная от данной плоскости, отстает от волны, отраженной от предыдущей плоскости того же семейства, ровно на одну длину волны. Поэтому все отраженные волны распространяются в одной фазе, и их интерференция приводит к возникновению максимума интенсивности на рентгенограмме. Если первичный пучок падает под несколько большим углом θ_1 (рис. 5.44), то разность хода лучей, отраженных от соседних плоскостей, чуть больше длины волны: $\lambda + \delta\lambda$. Пусть для волны, отраженной от $(j+1)$ -ой плоскости, суммарное увеличение отставания по сравнению с первой плоскостью достигает половины длины волны, т. е.

$$j\delta\lambda = \lambda/2$$

Таким образом, рентгеновскому пучку, падающему под углом θ_1 , соответствуют лучи, отраженные от плоскости 1 и $(j+1)$, которые распространяются в противофазе и гасят друг друга. Если общее количество плоскостей этого семейства в кристалле равно $2j$, то суммарная интенсивность лучей, рассеянных под углом θ_1 , равна нулю, так как лучи, отраженные от плоскостей $1 \rightarrow j$, гасят лучи, отраженные от плоскостей $(j+1) \rightarrow 2j$. В интервале углов от θ_B до θ_1 интенсивность рассеянных лучей падает от максимальной (при θ_B) до нуля (при θ_1). Аналогичные рассуждения можно привести для пучка, падающего под углом θ_2 , которому соответствует разность хода лучей, отраженных от соседних плоскостей, $(\lambda - \delta\lambda)$. Таким образом, ширина дифракционной линии, отвечающая рассеянию под углами $\theta_1 - \theta_2$, определяется числом плоскостей $2j$, т. е. толщиной кристалла. Если число плоскостей очень велико, то заметного уширения линии не наблюдается, так как $\delta\lambda$ и, следовательно, $\theta_2 - \theta_1$ пренебрежимо малы. Обычно для определения среднего размера

частиц в порошке используют формулу Шерера:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

где t — толщина кристалла (в ангстремах), λ — длина волны рентгеновских лучей, θ_B — брэгговский угол. Уширение линий B

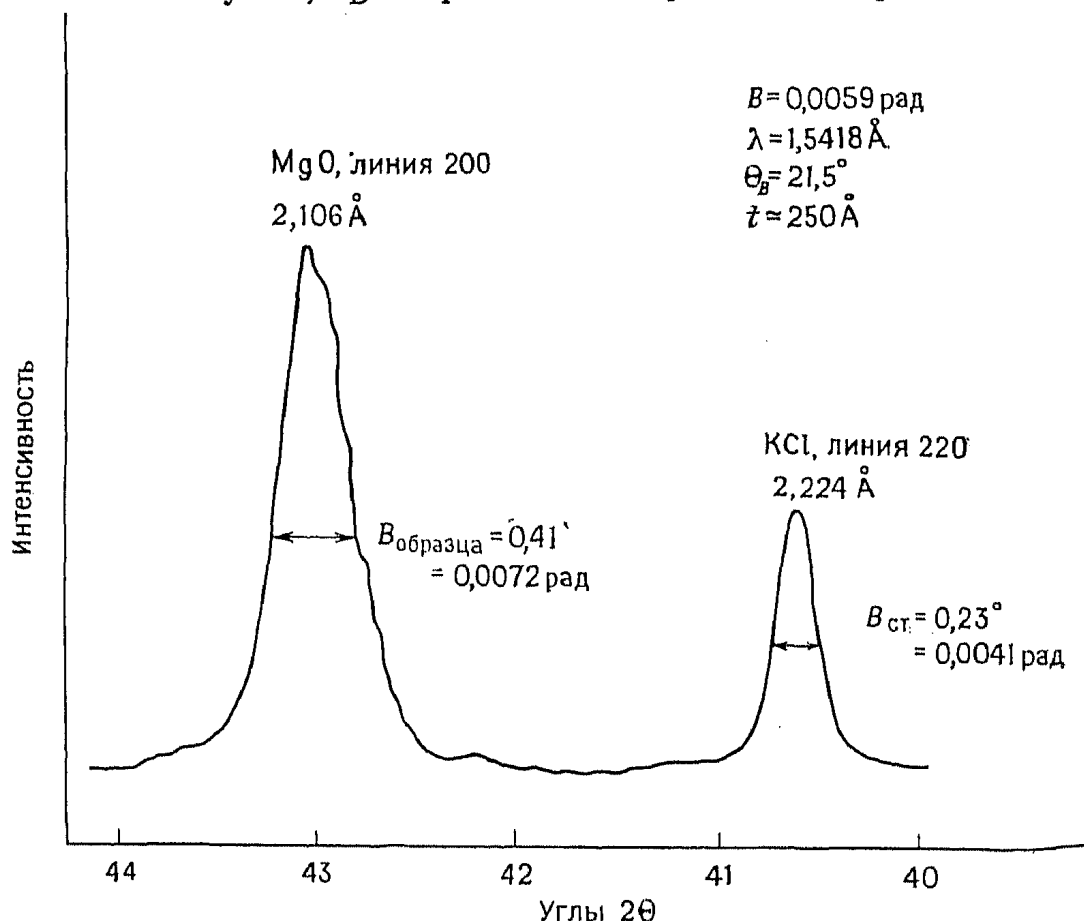


Рис. 5.45. Часть дифрактограммы смеси MgO (тонкодисперсный порошок) и KCl (внутренний стандарт).

вычисляется после измерения ширины линий на половине их высоты по формуле Уоррена:

$$B^2 = B_{\text{образца}}^2 - B_{\text{ст.}}^2 \quad (5.21)$$

где $B_{\text{образца}}$ — измеренная ширина линии (в радианах) на половине ее высоты (рис. 5.45), а $B_{\text{ст.}}$ — ширина линии введенного в образец внутреннего стандарта, размеры частиц которого значительно больше 2000 Å. Линии исследуемого вещества и стандарта, ширина которых измеряется, должны находиться вблизи друг от друга.

При использовании надежной рентгеновской аппаратуры можно изучать уширение линий при больших углах для кристаллов толщиной до ~ 2000 Å (т. е. для кристаллов, содержащих 2000 плоскостей с $d \approx 1$ Å). Особенно легко обнаружить и

измерить уширение линий для кристаллов толщиной 50—500 Å (рис. 5.45). Нижний предел для обнаружения уширения линий определяется тем, что если линия слишком широка, она сливается с фоном. Для частиц очень малых размеров приходится однако использовать лишь линии при малых углах, поскольку для кристаллов данного размера уширение линий возрастает с увеличением угла рассеяния. Для очень мелких кристаллов измерение ширины линий при малых углах предоставляет единственную возможность оценки их размеров, так как линии на больших углах практически не отличимы от фона.

5.6.6. Влияние напряжений на вид порошкограмм

Порошкограммы кристаллов, находящихся в напряженном состоянии, по своему внешнему виду отличаются от порошкограмм ненапряженных кристаллов. Все линии порошкограммы могут быть сдвинуты в сторону более малых межплоскостных расстояний d . Это объясняется возможным сжатием элементарной ячейки. Если напряжение в разных частях образца непостоянно, то различные кристаллы или даже различные области одного и того же кристалла деформируются в разной степени. Это приводит к уширению линий порошкограммы. Оба эти эффекта могут проявляться на порошкограммах одновременно, вследствие чего дифракционные линии сдвигаются и уширяются.

Возникновение напряжений в образце может быть обусловлено как действием внешнего давления, так и протеканием в объеме кристалла химических реакций. Примером напряжений первого типа является наклеп в металлах, который связан с остаточной деформацией после механической обработки. Причины появления напряжений второго типа в образцах гораздо больше. Это и выделение второй фазы при распаде пересыщенного твердого раствора (упрочнение при старении металлов и керамики), и протекание фазовых переходов при охлаждении (в случае когда при фазовом переходе меняются объем и форма кристаллов и эти кристаллы зарождаются в матрице исходной фазы, тогда жесткая матрица исходной фазы препятствует полному протеканию фазового превращения).

5.6.7. Уточнение параметров элементарной ячейки и индцирование порошкограмм

Параметры элементарной ячейки обычно определяют из результатов рентгенографического исследования монокристаллов. При изучении рефлексов на фотопленке, полученной при съемке монокристаллов, прежде всего устанавливают симметрию кристалла или тип элементарной ячейки. Затем с максимально воз-

можной точностью измеряют положения отдельных пятен на фотопленке, по которым рассчитывают параметры элементарной ячейки. Существует целый ряд ограничений, препятствующих увеличению точности таких измерений: невозможность введения внутреннего стандарта, сжатие фотопленки и т. п. Поэтому точность определения линейных параметров ячейки составляет 0,05—0,2%. Углы моноклинных и триклинных элементарных ячеек можно обычно измерить с точностью до $\sim 1^\circ$. Для многих практических задач указанная точность определения параметров вполне достаточна, например, если такое определение является просто одним из этапов расшифровки кристаллической структуры вещества. Однако часто в химии твердого тела возникает необходимость измерения параметров элементарной ячейки с большей точностью. Весьма существенно также приписать каждой линии порошкограммы определенный индекс Миллера. Однако если параметры ячейки известны лишь приблизительно, то однозначно проиндексировать порошкограммы не всегда возможно. В то же время точные значения параметров элементарной ячейки получают методом наименьших квадратов из значений межплоскостных расстояний, отвечающих линиям при больших углах порошкограммы, индексы которых известны совершенно определенно. Таким образом, получается замкнутый круг: точное определение параметров ячейки должно основываться на знании индексов Миллера рефлексов, а однозначность индексирования порошкограммы невозможно без точных значений параметров. Как правило, эту проблему решают методом последовательных приближений. Из значений параметров элементарной ячейки, полученных при съемке монокристаллов, определяют однозначно индексы, по крайней мере нескольких рефлексов при малых углах. Методом наименьших квадратов по величинам межплоскостных расстояний этих линий уточняют параметры элементарной ячейки. Значения межплоскостных расстояний d , рассчитанные из уточненных параметров ячейки, позволяют провести надежное индексирование еще нескольких линий порошкограммы. После этого вновь повторяют расчет методом наименьших квадратов и т. д. С помощью такой итерационной процедуры удается повысить точность определения линейных параметров решетки до 0,002%, а углов — до $\sim 0,1^\circ$.

Особенно полезно использовать результаты исследований монокристаллов при индексировании порошкограмм в тех случаях, когда некоторым или всем линиям порошкограммы можно приписать два или больше равновероятных наборов индексов (hkl). Интенсивность отдельных линий порошкограммы можно оценить качественно для каждого из наборов (hkl) на основании изучения рентгенограмм монокристаллов. Тот из набо-

ров (hkl), который дает наиболее интенсивные пятна на рентгенограмме монокристалла, отвечает линиям, которые возникают на порошкограмме. Это объясняется тем, что в случае, когда тип элементарной ячейки известен, индицирование рентгенограммы монокристалла становится относительно простой операцией, и слабые пятна на этой рентгенограмме, как правило на порошкограмме, не проявляются, даже если последняя сильно передержана.

Существуют различные программы для ЭВМ, позволяющие проводить предположительное индицирование порошкограмм без предварительных сведений о кристаллографической системе кристалла. Следует весьма осторожно применять эти программы, так как с их помощью иногда получают неверную информацию об элементарной ячейке и ее параметрах, которая может ввести в заблуждение. Если существуют независимые способы проверки справедливости предположений о типе элементарной ячейки, на основании которых проводится индицирование линий порошкограммы, такая программа может быть весьма полезной; в противном случае результаты машинного индицирования можно считать в лучшем случае как предварительные.

Определенные проблемы особенно часто возникают при индицировании порошкограмм кристаллов, которые не принадлежат ни к кубической, ни к триклинной системе. Положение линий на порошкограммах кубических веществ определяется единственным параметром — периодом элементарной ячейки — a . Поэтому индицирование рентгенограмм кубических веществ относится к не слишком трудным задачам. Для триклинных кристаллов нельзя выбрать корректно одну-единственную элементарную ячейку, поэтому ее выбор не имеет серьезных последствий для индицирования рентгенограмм. Для кристаллов остальных кристаллографических систем значения межплоскостных расстояний определяются двумя или несколькими параметрами. Поэтому совпадение расчетных значений d с величинами, полученными на основании предполагаемой элементарной ячейки, не может служить надежным доказательством правильности проведенного индицирования.

5.6.8. Источники фонового излучения. Флуоресценция

Качество порошкограмм в значительной степени зависит от уровня фонового излучения. При наличии высокого фона в лучшем случае трудно обнаружить слабые рефлексии на рентгенограмме, в худшем — когда образец флуоресцирует — интенсивность всех дифракционных рефлексив заметно понижается, а фоновое рассеяние резко усиливается.

Ниже перечислены некоторые источники фонового рассеяния и способы их устранения.

1) Столкновение рассеянных рентгеновских лучей с молекулами газов воздуха. Для улучшения качества рентгенограмм

получаемых в камере Гинье, полезно вакуумировать ту часть прибора, где находятся образец и фотопленка.

2) *Наличие в первичном рентгеновском пучке электромагнитных волн из области сплошного спектра.* Они легко устраняются с помощью кристалла-монокроматора.

3) *Флуоресценция.* Она начинается тогда, когда образец становится вторичным источником рентгеновских лучей. Если флуоресцентное излучение слабое, его можно поглотить поместив между образцом и детектором фильтр, например положив на фотопленку пластинку из никелевой фольги. Если излучение интенсивное, то лучше всего изменить длину волны первичного рентгеновского пучка, например заменив рентгеновскую трубку с медным анодом на трубку с железным или молибденовым анодом.

Причиной флуоресценции является выбивание первичным рентгеновским пучком (испускаемым, например, медным анодом) электронов с внутренних уровней атомов образца. Электроны с внешних орбиталей переходят на освободившиеся более низкорасположенные энергетические уровни, излучая при этом избыточную энергию в виде рентгеновских лучей. Поэтому образец становится источником вторичного рентгеновского излучения. Интенсивность флуоресцентного излучения зависит от природы элементов (их атомных номеров), присутствующих в образце, и от природы материала анода, используемого для получения первичного пучка. Рассмотрим сказанное на конкретном примере. CuK_α -излучение с длиной волны 1,5418 Å генерируется в ходе электронного перехода $2p \rightarrow 1s$ (рис. 5.1). Чтобы удалить электрон из ближней к ядру электронной оболочки ($1s \rightarrow \infty$), необходимо затратить энергию, равную потенциалу ионизации. Для меди эта энергия соответствует излучению с длиной волны 1,3804 Å (рис. 3.19). Следовательно, первичное рентгеновское излучение с длиной волны 1,3804 Å или несколько меньшей может выбить $1s$ -электрон у атома меди. Аналогично рентгеновское CuK_α -излучение может выбить внутренние электроны у атомов, энергия ионизации которых соответствует излучению с длиной волны $\lambda > 1,5418$ Å. Так, для удаления $1s$ -электрона никеля, кобальта и железа требуется излучение с длиной волны, равной соответственно 1,4880, 1,6081 и 1,7433 Å. Поэтому под действием CuK_α -излучения $1s$ -электроны выбиваются из атомов кобальта и железа, а атомы никеля этим излучением не ионизируются. Таким образом, образцы, содержащие кобальт и железо, флуоресцируют под действием CuK_α -излучения. Более легкие, чем железо и кобальт, элементы также флуоресцируют в этих условиях. Но это флуоресцентное излучение слабое, так как флуоресценция наиболее интенсивна тогда, когда длина волны первичного пучка равна или совсем немного

меньше края полосы поглощения (т. е. потенциала ионизации) атома.

4) *Комptonовское рассеяние.* Когда рентгеновский пучок падает на образец, возникают два типа рассеянных лучей. Во-первых, под действием первичного пучка электроны атома начинают колебаться и, согласно классической теории, испускать лучи той же длины волны, что и первичное излучение. Таким образом, возникает характеристическое рассеянное излучение, с которым мы уже познакомились. Оно называется *когерентным немодифицированным излучением*. Первичный рентгеновский пучок может также неупруго взаимодействовать с внешними, более слабо связанными электронами атомов образца. Такое взаимодействие связано с неизбежной потерей первичным пучком части энергии. Поэтому возникающие в результате такого взаимодействия рассеянные рентгеновские лучи — *комptonовское рассеяние* — имеют несколько бóльшую длину волны, чем длина волны первичного пучка. Комptonовское рассеяние вносит вклад в общий фон. Оно особенно сильно проявляется при исследовании соединений легких элементов. По этой причине рентгенограммы органических соединений и полимерных материалов часто бывают низкого качества. Интенсивность дифракционных линий на порошкограммах этих веществ относительно низкая, а фон — относительно высок. Интенсивность комptonовского рассеяния увеличивается с ростом угла рассеяния (интенсивность дифракционных линий на рентгенограммах, наоборот, уменьшается с ростом угла дифракции; см. разд. 5.5). Часто на порошкограммах, например, полимеров имеются хорошо разрешенные интенсивные линии при малых углах и практически незаметные на уровне фона слабые линии (или просто фон) при больших углах. Избежать комptonовского рассеяния практически невозможно.

5) *Несовершенства кристалла и термодиффузное рассеяние.* Любые типы несовершенств в кристаллическом образце приводят к диффузному рассеянию под углами, отличающимися от брегговских углов. Такого диффузного рассеяния избежать невозможно. Идеальную порошкограмму можно получить при 0 К при дифракции на кристаллах с совершенной трехмерной решеткой в отсутствие напряжений, дефектов и поверхностных эффектов. О влиянии размеров частиц и напряжений на вид порошкограмм уже упоминалось ранее. Существенный вклад в диффузное рассеяние вносят колебания атомов, которые усиливаются по мере приближения температуры к точке плавления вещества. Диффузное рассеяние становится особенно заметным на порошкограммах, снятых при высоких температурах. С ростом температуры съемки интенсивность дифракционных линий закономерно понижается, а уровень фона повышается. Следует

обратить внимание на одно важное обстоятельство: для данного материала при данных условиях съемки общая интенсивность рассеянных рентгеновских лучей остается постоянной. Поэтому если интенсивность дифракционных линий уменьшается, то интенсивность фона должна увеличиваться.

5.6.9. Идентификация веществ по порошкограммам

Рентгенографическое исследование порошкообразных материалов — важный метод качественного анализа, поскольку каждое кристаллическое вещество имеет свою особенную, лишь ему присущую порошкограмму. Иногда порошкограмму вещества сравнивают с «отпечатками пальцев». Вид порошкограммы определяется двумя основными факторами: 1) размером и формой элементарной ячейки; 2) атомным номером и координатами различных атомов в ячейке. Так, два вещества с одной и той же кристаллической структурой почти наверняка имеют совершенно разные порошкограммы. Например, KF, KCl и KI относятся к структурному типу NaCl и, казалось бы, должны иметь одинаковый набор линий на порошкограммах. Однако, как видно из табл. 5.7, положение линий на порошкограммах этих веществ и их интенсивность различны. Линии на порошкограммах сдвинуты друг относительно друга из-за того, что элементарные ячейки этих веществ имеют разные размеры, а так как параметр a входит в формулу для расчета межплоскостных расстояний, то последние систематически изменяются. Интенсивности соответствующих линий порошкограмм KF, KCl и KI также различаются между собой, так как разные анионы с разными атомными номерами обладают различной рассеивающей способностью даже в том случае, если их окружение одинаково (катионы в этих структурах занимают позиции в вершинах и центрах граней кубической ячейки). KCl выпадает из этого ряда соединений, так как интенсивности рефлексов 111 и 311 данного вещества слишком малы, чтобы их можно было измерить. Пример этого соединения важен для иллюстрации различной рассеивающей способности атомов, входящих в состав веществ. Более подробно вопрос об интенсивности рефлексов обсуждается в разд. 5.5.

Порошкограммы различных веществ отличаются друг от друга двумя характерными особенностями: величинами межплоскостных расстояний d и интенсивностями линий. Более важное значение из этих двух параметров для идентификации веществ имеют межплоскостные расстояния. Их можно измерять с большой точностью. Величины межплоскостных расстояний хорошо воспроизводятся от образца к образцу, если в исследуемом веществе отсутствуют примеси, способные образовывать

твердые растворы, а само вещество находится в ненапряженном упорядоченном равновесном состоянии. В то же время интенсивности рефлексов трудно измерить количественно. Интенсивности одних и тех же линий часто меняются от образца к образцу. Так, при полуколичественном измерении интенсивностей рентгеновских линий разных образцов разброс в данных может составлять $\sim 20\%$, а в случае преимущественной ориентации кристаллов — значительно больше. Таким образом, различие в значениях интенсивностей одних и тех же линий рентгенограмм разных веществ, приведенных в табл. 5.7, например линий 220, вероятно, незначимо.

Вероятность того, что два вещества будут иметь одинаковые параметры ячейки и значения межплоскостных расстояний d , значительно уменьшается с понижением симметрии кристалла. Так, кубические кристаллы имеют лишь одну переменную a , и поэтому существует определенный шанс найти два вещества с одним и тем же значением периода решетки a . Что же касается триклинных кристаллов, то положение линий на их порошковых диаграммах зависит от шести переменных ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), и просто невероятно ожидать случайного совпадения всех этих параметров у двух веществ. Проблема однозначной идентификации фазы (если такая проблема вообще существует) с большей вероятностью может возникнуть для высокосимметричных кристаллов, в частности для веществ с кубической структурой.

5.6.10. Определение структуры по порошковым диаграммам

Определение кристаллической структуры веществ обычно проводят по результатам рентгеновского исследования монокристаллов, однако известны примеры весьма удачного применения в этих целях метода порошка. Так, структуры многих металлов и сплавов были расшифрованы по их порошковым диаграммам. Структуры этих веществ, как правило, кубические, гексагональные или тетрагональные, поэтому индексирование их рентгенограмм и расчет параметров элементарной ячейки — относительно несложные операции. Многие или даже все атомы в элементарных ячейках этих веществ занимают некоторые особые позиции, например начало координат, центры граней, центры ячеек и т. п. Таким образом, количество атомов, занимающих иные кристаллографические позиции, координаты которых необходимо определить, очень мало или равно нулю. Корректность предполагаемой структуры может быть затем подтверждена путем сравнения экспериментально обнаруженной и рассчитанной на основании модельных представлений интенсивности рефлексов. На порошковой диаграмме имеется 5—10 рефлексов, но и этого количества рефлексов достаточно для определения структуры кристаллов.

Расшифровка кристаллической структуры неметаллических веществ — гораздо более сложная операция, поскольку элементарные ячейки этих материалов имеют низкую симметрию и (или) содержат очень большое количество атомов, для которых следует определять координаты. Иногда, если подходящий кристалл фазы получить не удастся, кристаллографическую систему и параметры элементарной ячейки можно определить электронографически. Интенсивности же рефлексов, используемые для расшифровки структуры, определяют по порошкограммам. (Интенсивности рефлексов, полученных электронографически, ненадежны даже по сравнению с данными, получаемыми из порошкограмм.) Затруднения, возникающие при расшифровке кристаллической структуры по порошкограмме вещества, в первую очередь связаны с числом линий на рентгенограмме, интенсивности которых точно измерены и которые надежно проиндексированы. Расшифровка кристаллической структуры напоминает решение системы уравнений: система имеет единственное решение, если число уравнений равно числу переменных.

Несмотря на то что метод порошка не так уж часто используется для определения совершенно неизвестных структур, он имеет множество других областей применения в рентгеноструктурных исследованиях, в некотором роде как вспомогательный метод. С его помощью можно весьма быстро решить вполне определенные задачи. Например, представим себе, что была получена новая фаза, которая предположительно имеет структуру перовскита. С помощью ЭВМ по данному набору координат атомов можно рассчитать положение линий на порошкограмме. Если в программу кроме координат атомов были заложены и функции атомного рассеяния, то можно рассчитать интенсивности всех возможных рефлексов. Их следует сравнить с экспериментально найденными значениями интенсивностей рефлексов на порошкограмме новой фазы. Это позволит сделать вывод о корректности предложенной модели структуры.

В описанном выше примере не проводилось уточнения координат атомов в предполагаемой структуре. Все, что было сделано, имело своей целью проверить корректность предложенной модели. Другая задача возникает в том случае, если исследователь сомневается в правильной расшифровке какой-то части структуры. В качестве примера рассмотрим подход, используемый при изучении структуры шпинели. Шпинель может быть нормальной, обращенной или смешанной. Эти типы шпинелей различаются между собой способами размещения катионов по различным возможным позициям. Для данного вещества можно рассчитать положение и интенсивность линий на порошкограмме, исходя из различного катионного упорядочения. Та из моделей, которая дает наилучшее согласование с эксперименталь-

но полученными значениями интенсивности, очевидно, и более достоверна. Для решения таких задач, по-видимому, вовсе не обязательно проводить исследования монокристаллов. Ответ можно получить за несколько дней, располагая порошкограммой, и нет никакой необходимости тратить недели и месяцы на рентгеноструктурный анализ монокристаллов.

Ранее уже упоминалось, что метод порошка можно применять для исследования веществ, для которых не удается вырастить монокристаллы достаточных размеров. Это же относится и к кристаллографическому исследованию веществ при высоких температурах. Рентгеновское исследование монокристаллов при высоких температурах применяется не так уж часто, в то время как высокотемпературная рентгенография порошков — весьма распространенный метод исследования. Так, методом порошка было обнаружено структурное превращение в кристобалите SiO_2 при $\sim 270^\circ\text{C}$. Структура высокотемпературной модификации диоксида кремния также была расшифрована по порошкограмме. Высокотемпературная фаза представляет собой разупорядоченную структуру; атом кислорода может занимать одну из шести возможных позиций в нелинейной мостиковой группировке Si—O—Si . Были прослежены изменения структуры, происходящие при фазовом переходе низкотемпературной модификации в высокотемпературную.

Метод порошка имеет неоценимое значение для получения структурной информации о твердых растворах замещения, внедрения, а также о фазовых переходах типа «порядок — беспорядок», например, в сплавах. Более подробно эти вопросы обсуждаются в гл. 10.

5.6.11. Получение порошкограмм при исследовании монокристаллов. Камера Гандольфи

Существуют определенные обстоятельства, при которых необходимо получить порошкограмму вещества, имея лишь его отдельные монокристаллы. Для этих целей служит специальным образом модифицированная рентгеновская камера Дебая — Шерера, известная как камера Гандольфи. В этой камере монокристаллический образец приклеивается на стеклянный капилляр и подвешивается на вращающееся устройство, с помощью которого монокристалл вращается одновременно вокруг двух осей с разной угловой скоростью. За время съемки кристалл ориентируется большим количеством способов относительно первичного рентгеновского пучка. Полностью случайная, усредненная во времени ориентация так и не достигается, но тем не менее за время съемки кристалл бывает ориентирован во многих направлениях. Это позволяет получить вполне обыч-

ную по внешнему виду порошкограмму. Время съемки составляет 1—2 сут.

Съемку в камере Гандольфи часто применяют минералоги, когда имеют дело с редкими образцами, которые необходимо сохранить неповрежденными и, следовательно, невозможно превратить в порошок для съемки порошкограммы. Известны случаи, когда исследователь имеет лишь одно-два зерна определенной кристаллической фазы, и этого количества вещества недостаточно для съемки порошкограммы. В этих случаях также проводят съемку в камере Гандольфи.

5.6.12. Расчет порошкограмм по данным о кристаллической структуре

Расшифровку кристаллической структуры вещества обычно ведут по данным об интенсивности пятен на рентгенограммах монокристаллов и иногда по порошкограммам (разд. 5.6.10). Нередко бывает полезно проводить обратную операцию — по известной кристаллической структуре рассчитывать соответствующую порошкограмму. Эта операция заключается в расчете межплоскостного расстояния d для каждой линии порошкограммы и ее интенсивности. Расчет значений d относительно прост. Для его осуществления необходимо знание параметров элементарной ячейки и соответствующих формул (разд. 5.3.7 и приложение разд. 6). Расчет интенсивностей — несколько более сложная операция, поскольку требуются сведения о кристаллической структуре вещества, в частности координаты всех атомов в элементарной ячейке. Прежде всего устанавливают значения структурных амплитуд $F_{hkl}^{\text{расч}}$ для всех возможных рефлексов. Процедура проведения такого расчета была описана в разд. 5.5.3. Далее полученные значения структурных амплитуд пересчитывают в интенсивности рефлексов [уравнение (5.18)] с учетом поправки L_p и фактора повторяемости.

Расчет порошкограмм используют для различных целей, в частности:

- 1) для получения независимых сведений об интенсивностях линий порошкограмм веществ, склонных к преимущественной ориентации кристаллов, т. е. текстурированных материалов;
- 2) для доказательства того, что выбранный из массы образца монокристалл, структура которого расшифрована, отражает строение всего образца в целом;
- 3) для подтверждения того, что новая кристаллическая фаза имеет предполагаемую кристаллическую структуру (если рассчитанные и полученные экспериментально порошкограммы хорошо согласуются друг с другом);
- 4) для теоретического моделирования порошкограмм гипотетических кристаллических структур;

5) для индирования сложных порошкограмм, т. е. для нахождения индексов hkl каждой отдельной линии порошкограммы.

5.6.13. Влияние симметрии кристалла и фактора повторяемости на вид порошкограммы

Ранее мы уже могли убедиться в том, что относительная сложность порошкограммы, т. е. число линий на ней, возрастает по мере понижения симметрии кристаллов. Так, порошкограмма простого кубического вещества состоит лишь из несколь-

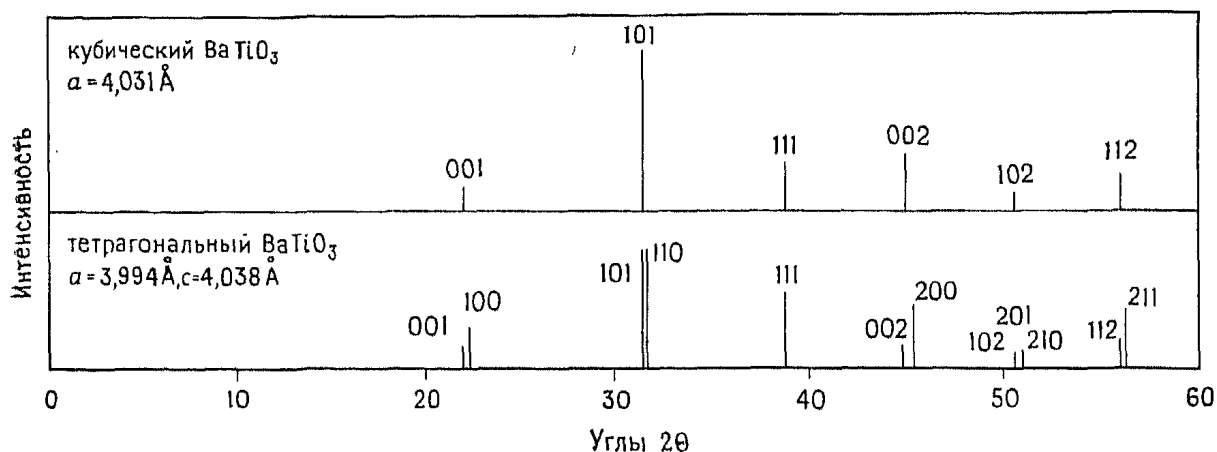


Рис. 5.46. Порошкограммы кубического и тетрагонального BaTiO_3 . Показано влияние симметрии кристалла и фактора повторяемости на число линий на порошкограмме.

ких линий. На порошкограммах триклинных веществ число линий достигает сотни. В разд. 5.3.10 это было объяснено фактором повторяемости линий. Порошкограммы кубических веществ также состоят из большого количества линий. Их число такое же, как у веществ с триклинной элементарной ячейкой равного размера. Однако для кубических веществ многие линии рентгенограммы перекрываются, поэтому набор линий для этих веществ гораздо менее многочислен. На рис. 5.46 схематически изображены порошкограммы двух полиморфных модификаций перовскита BaTiO_3 . Одна из полиморфных модификаций этого соединения имеет кубическую структуру, другая — тетрагональную. Однако тетрагональное искажение кубической ячейки у второй фазы выражено весьма слабо: параметр c только на $\sim 1\%$ превышает a . Как видно из рис. 5.46, тетрагональное искажение приводит к увеличению числа линий порошкограммы. Так, на порошкограмме тетрагональной фазы проявляются две линии 001 и 100, поскольку семейства плоскостей (001) и (100) характеризуются различными межплоскостными расстояниями. На порошкограмме кубической фазы эти рефлексы накладываются

ются друг на друга. То же самое можно сказать о линиях 110 и 101 ($\equiv 011$), накладывающихся друг на друга на порошковой фотографии кубической модификации и расщепляющихся на порошковой фотографии тетрагонального BaTiO_3 . Не все линии рентгенограммы кубического вещества расщепляются при тетрагональном искажении решетки. Так, на порошковых фотографиях обеих модификаций присутствует единственная линия 111, а линия 102 расщепляется на три линии 102, 201 и 210.

5.6.14. Рентгенофазовый анализ порошков

С помощью рентгенограмм, снятых в камере Гинье, легко провести фазовый анализ смеси порошкообразных веществ. В этой связи интересно рассмотреть такой пример из собственной практики автора. Как-то автору потребовался ортосиликат лития Li_4SiO_4 , и он получил банку с химическим реактивом,

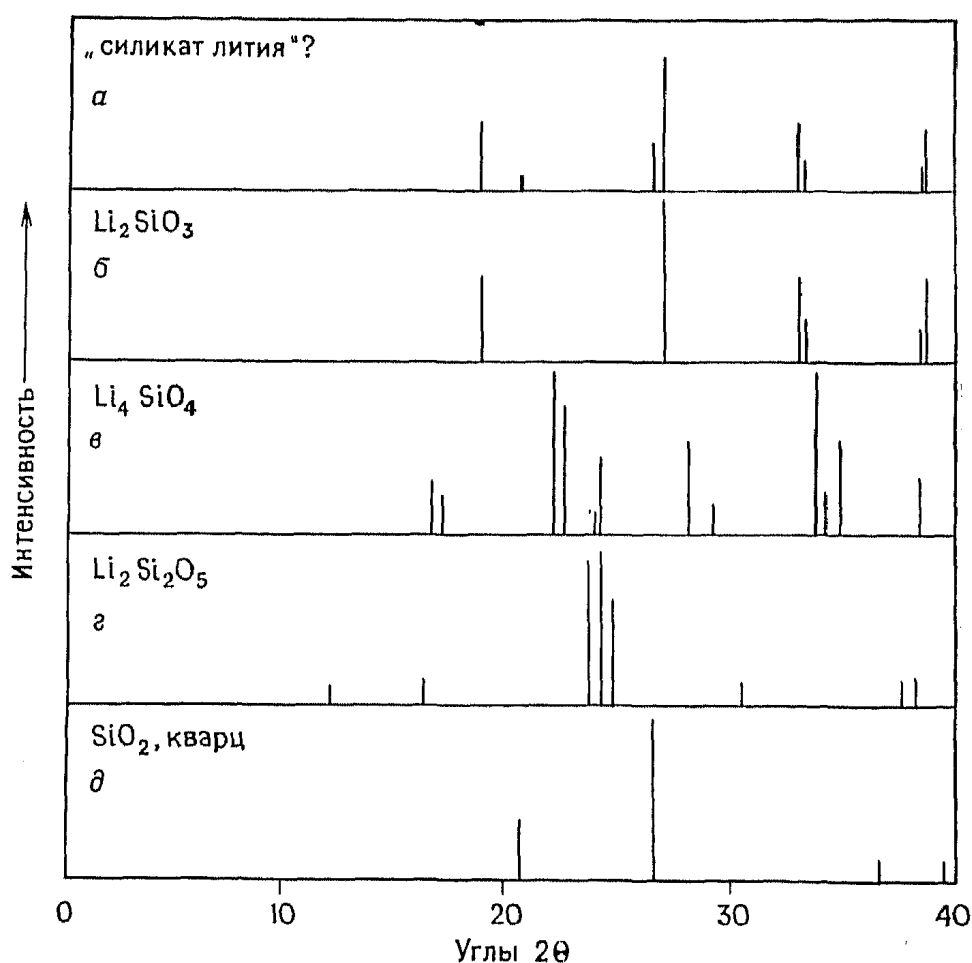


Рис. 5.47. Порошковая фотография продажного препарата, маркированного этикеткой «Силикат лития» (а) и порошковые фотографии различных силикатов лития и диоксида кремния (б—д).

на котором была этикетка «Силикат лития». Фрагмент порошковой фотографии содержимого банки схематически приведен на рис. 5.47, а. Здесь же (рис. 5.47, б—д) изображены порошковые фотографии различных силикатов лития и диоксида кремния. Сравнение этих порошковых фотографий однозначно свидетельствует о том, что в банке находилась смесь метасиликата лития Li_2SiO_3 и небольшого количества диоксида кремния, а вовсе не Li_4SiO_4 !

Упражнения

5.1. Проверьте графически выполнение закона Мозли, используя для этого приведенные в табл. 5.1 данные по K_{α} -излучению различных металлов. Какова, по вашим расчетам, должна быть длина волны $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения?

5.2. Какие элементы симметрии характерны для следующих молекул, имеющих форму тетраэдра: а) CH_3Cl ; б) CH_2Cl_2 ; в) CH_2ClBr ?

5.3. Покажите, что следующие решетки Бравэ эквивалентны: а) тетрагональная базоцентрированная и тетрагональная примитивная; б) тетрагональная гранецентрированная и тетрагональная объемноцентрированная; в) моноклиная бокоцентрированная и моноклиная примитивная; г) моноклиная базоцентрированная и моноклиная объемноцентрированная.

5.4. Определите вероятный тип решетки кристаллического вещества, на рентгенограмме которого имеются следующие рефлексы: а) 110, 200, 103, 202, 211; б) 111, 200, 113, 220, 222; в) 100, 110, 111, 200, 210; г) 001, 110, 200, 111, 201.

5.5. Рассчитайте значения 2θ и d первых пяти линий порошкограммы ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение) вещества, имеющего примитивную кубическую элементарную ячейку с параметром $a=5,0$ Å. Каков фактор повторяемости каждой линии?

5.6. При 20°C железо имеет объемноцентрированную кубическую ячейку ($Z=2$, $a=2,866$ Å), при 950°C — гранецентрированную кубическую ячейку ($Z=4$, $a=3,656$ Å), при 1425°C — вновь объемноцентрированную кубическую ячейку ($Z=2$, $a=2,940$ Å). Рассчитайте для каждой температуры: а) плотность железа; б) атомный радиус железа.

5.7. Значение n в уравнении Брэгга всегда принимается равным 1. Что происходит с отражениями более высоких порядков?

5.8. Оксид серебра Ag_2O имеет кубическую элементарную ячейку ($Z=2$). Координаты атомов серебра: $1/4, 1/4, 1/4$; $3/4, 3/4, 1/4$; $3/4, 1/4, 3/4$; $1/4, 3/4, 3/4$. Координаты атомов кислорода: $0, 0, 0$; $1/2, 1/2, 1/2$. Какими будут координаты этих атомов, если в начале координат будет находиться атом серебра? Каково координационное число Ag и O? Является ли структура Ag_2O centrosymmetrical?

5.9. Первые шесть линий порошкограммы галогенида щелочного металла отвечают следующим значениям межплоскостных расстояний (Å): 4,08; 3,53; 2,50; 2,13; 2,04; 1,77. Проиндицируйте эти линии и рассчитайте параметры элементарной ячейки. Плотность галогенида щелочного металла $3,126$ г/см³. Определите, какой это галогенид.

5.10. На одну элементарную ячейку некоторого гипотетического ромбического кристалла приходится два атома одного и того же сорта. Их координаты: $0, 0, 0$ и $1/2, 1/2, 0$. Выведите уравнение для структурной амплитуды. Покажите, что для базоцентрированной решетки существуют следующие условия отражения: $h+k=2n$.

5.11. Выведите уравнение структурной амплитуды для структуры перовскита SrTiO_3 . Координаты атомов: Sr $1/2, 1/2, 1/2$; Ti $0, 0, 0$; O $1/2, 0, 0$; $0, 1/2, 0$; $0, 0, 1/2$.

5.12. Линия 111 порошкограммы KCl имеет нулевую интенсивность, а эта же линия на порошкограмме KF средняя по интенсивности. Почему?

5.13. При высоких температурах сплав золото — медь имеет гранецентрированную кубическую элементарную ячейку, в которой атомы Au и Cu распределены беспорядочно по вершинам и центрам граней ячейки. При более низких температурах происходит упорядочение: атомы Cu преимущественно занимают позиции в вершинах и центрах одной пары граней ячейки, атомы Au занимают позиции в центрах двух других пар граней. Как скажется такое упорядочение на внешнем виде порошкограммы этого сплава?

5.14. На порошкограмме ромбического Li_2PdO_2 имеются следующие линии: $4,68$ Å (002), $3,47$ Å (101), $2,084$ Å (112). Рассчитайте значения параметров

элементарной ячейки. Плотность вещества $4,87 \text{ г/см}^3$. Чему равно число формульных единиц в элементарной ячейке?

5.15. Галогенид аммония NH_4X имеет при комнатной температуре структуру типа CsCl ($a=4,059 \text{ \AA}$). При 138°C происходит изменение типа структуры. Структура NH_4X становится структурой типа NaCl ($a=6,867 \text{ \AA}$). а) Плотность равновесной при комнатной температуре модификации равна $2,431 \text{ г/см}^3$. Определите, какое это вещество. б) Рассчитайте значения межплоскостных расстояний первых пяти линий порошкограммы каждой полиморфной модификации. в) Рассчитайте (в процентах) разность объемов элементарных ячеек этих двух модификаций без учета влияния термического расширения. г) Предположив, что эффективный радиус иона NH_4^+ (сферической формы) равен $1,50 \text{ \AA}$ и что анионы и катионы контактируют друг с другом, рассчитайте радиус аниона в структуре каждой из полиморфных модификаций. Контактуют ли между собой анионы в этих структурах?

5.16. «Каждое кристаллическое вещество имеет специфическую порошкограмму, которую можно использовать для его идентификации». Обсудите причины справедливости этого утверждения. Объясните, почему два твердых вещества с одинаковой структурой NaCl и NaF могут иметь различные порошкограммы.

5.17. Покажите чисто качественно на схеме, как отличаются друг от друга порошкограммы двух следующих образцов: а) механическая (1:1) смесь порошков NaCl и AgCl ; б) гомогенный твердый раствор этих веществ, образующийся при нагревании смеси.

5.18. Химический анализ гидроксида алюминия показал присутствие в нем примесей в виде ионов Fe^{3+} . Будет ли это влиять на вид порошкограммы $\text{Al}(\text{OH})_3$, и если да, то каким образом? Рассмотрите два случая: а) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ присутствует как самостоятельная фаза; б) ионы Fe^{3+} замещают ионы Al^{3+} в структуре $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Литература

1. Azaroff L. V., Elements of X-ray Crystallography, McGraw-Hill, 1968.
2. Barrett C. S., Massalski T. B., Structure of Metals, 3rd ed., McGraw-Hill, 1966.
3. Bloss F. D., Crystallography and Crystal Chemistry, Holt, Rinehart and Winston, 1971.
4. Buerger M. J., Crystal Structure Analysis, Wiley, 1960.
5. Bunn C. W., Chemical Crystallography, An Introduction to Optical and X-ray Methods, Clarendon Press, 1961.
6. Cullity B. D., Elements of X-ray Diffraction, Addison Wesley, 1978.
7. Dent Glasser L. S., Crystallography and its Applications, Van Nostrand Reinhold, 1977.
8. Henry N. F. M., Lipson H., Wooster W. A., The Interpretation of X-ray Diffraction Photographs, Macmillan, 1960.
9. Henry N. F. M., Lonsdale K. (eds.), International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 1, Kynoch Press, 1952.
10. Jenkins R., DeVries J. L., Worked examples in X-ray Analysis, Springer-Verlag, 1970.
11. Klug H. P., Alexander L. E., X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed., Wiley, 1974.
12. Ladd M. F. C., Palmer R. A., Structure Determination by X-ray Crystallography, Plenum Press, 1978.
13. Nuffield E. W., X-ray Diffractions Methods, Wiley, 1966.
14. Peiser H. S., Rooksby H. P., Wilson A. J. C., X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials, Chapman and Hall, 1960.
15. Sands D. E., Introduction to Crystallography, W. A. Benjamin, 1969.

16. *Stout G. H., Jensen L. H.*, X-ray Structure Determination: A Practical Guide, Macmillan, 1968.
17. *Vainstein B. K.*, Modern Crystallography, Springer-Verlag, 1981.
18. *Warren B. E.*, X-ray Diffraction, Addison Wesley, 1969.
19. *Whittaker E. J. W.*, Crystallography, Pergamon, 1981.
20. *Wilson A. J. C.*, Elements of X-ray Crystallography, Addison Wesley, 1970.
21. *Woolfson M. M.*, An Introduction to X-ray Crystallography, Cambridge University Press, 1970.
22. *Wormald J.*, Diffraction Methods, Clarendon Press, 1973.

Дополнительная литература. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. — М.: ИЛ, 1961; Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. — М.: Изд. МГУ, 1954; Гинье А. Рентгенография кристаллов. — М.: ИЛ, 1961; Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1976; Липсон Г., Стилл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. — М.: Мир, 1972; Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ: Справочное руководство. Т. 1, 2. — М.: Наука, 1976, 1981; Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. — М.: Металлургия, 1975; Пенкаля Т. Очерки по кристаллохимии. — Л.: Химия, 1974; Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. — М.: Изд-во МГУ, 1960; Уманский Я. С. Рентгенография металлов. — М.: Metallurgizdat, 1960; Хейкер Д. М., Зевин А. С. Рентгеновская дифрактометрия. — М.: Физматгиз, 1963.