

Л. М. Ковба

РЕНТГЕНОГРАФИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

+

Допущено Государственным комитетом СССР по народному образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Химия".

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1991

ББК 24.1
K56
УДК 546

Рецензенты:

кафедра неорганической химии МГПИ им. В.И.Ленина
(зав. кафедрой профессор В.И. Цирельников),
член-корр. АН СССР, профессор В.Б.Лазарев

Ковба Л.М.

K56 Рентгенография в неорганической химии: Учеб.
пособие. - М.: Изд-во МГУ, 1991. - 256 с.: ил.
ISBN 5-211-01630-0.

Книга является учебным пособием по курсам "Рентгенография", "Рентгенофазовый анализ" и "Методы исследования неорганических веществ". Рассматриваются качественный и количественный фазовый анализ, идентификация веществ, определение параметров элементарных ячеек и стехиометрического состава соединений. Большое внимание уделено применению метода порошка для решения структурных задач, проверке моделей кристаллических структур. Показано влияние дефектов структуры и размеров кристаллитов на дифракционную картину, а также возможность изучения некристаллических тел.

Для студентов химических специальностей высших учебных заведений; может быть полезно специалистам в области неорганической химии, химической технологии неорганических веществ, катализа и т.д.

К 1704000000 (4309000000)-079 107-91
077 (02)-91

ББК 24.1

ISBN 5-211-01630-0

© Ковба Л.М., 1991
БИБЛИОТЕКА УНИ

*Посвящается памяти моих учителей -
Юрия Петровича Симанова и
Екатерины Александровны Ипполитовой.*

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние десятилетия наблюдалось бурное развитие рентгеноструктурного анализа (в первую очередь с использованием монокристаллов), а также других дифракционных методов исследования. Это обусловлено рядом причин. Одной из них явилось кардинальное усовершенствование рентгеновской аппаратуры, включая разработку ряда типов дифрактометров, управляемых ЭВМ, для съемки монокристаллов, внедрение новых способов регистрации рентгеновского излучения, использование монохроматоров. В результате точность экспериментальных данных резко возросла и появилась возможность решения принципиально новых задач (локализация легких атомов, определение деталей распределения электронной плотности на базе совместных данных нейтронографического и рентгеновского методов). Не менее важным обстоятельством явилась разработка комплексов программ обработки результатов измерений и определения структуры кристаллов, зачастую с недостаточно охарактеризованным химическим составом. Этой области применения рентгеноструктурного анализа в химии посвящено несколько прекрасных монографий и учебников, и структурные разделы почти обязательно включаются в работы по синтезу новых соединений, так как дают непосредственные данные о пространственном расположении атомов в кристаллах, а иногда являются и удобным способом определения химического состава, в особенности если известен качественный состав.

Наряду с монокристалльными методами, которые нами рассматриваться не будут, получили дальнейшее развитие и методы исследования поликристаллических объектов. Хотя при решении чисто структурных задач исследование поликристаллических образцов далеко не всегда позволяет получить однозначные результаты, это в какой-то степени компенсируется более скромными требованиями к объектам исследования – порошкам, керамике, шлифам. Усовершенствование методов исследования происходило по двум основным нап-

равлениям. Создание более совершенных фокусирующих камер-монокроматоров типа камеры Гинье и ее разновидностей, включая высокотемпературные камеры, например Гинье-Ленна, позволило улучшить аппаратуру с фотографической регистрацией рентгеновского излучения. В рентгеновской порошковой дифрактометрии произошла постепенная замена счетчиков Гейгера пропорциональными и сцинтиляционными счетчиками, а это позволило использовать амплитудные анализаторы и резко снизить уровень фона. Порошковые дифрактометры последних выпусков обычно снабжены управляющими ЭВМ, на которых возможна и обработка результатов. Результатом прогресса в рентгеновской аппаратуре явилось повышение точности определения межплоскостных расстояний в области малых дифракционных углов примерно на порядок, что увеличило в свою очередь надежность интерпретации данных, в частности надежность индирования.

Многие теоретические аспекты обработки рентгеновских данных с целью получения сведений о дефектах кристаллов известны давно, но экспериментальных работ в этой области было мало. В настоящее время такие работы занимают все более важное место среди других методов испытания материалов. Данная книга посвящена главным образом обсуждению возможностей порошковой рентгенографии, что проиллюстрировано примерами исследований различных групп неорганических соединений (в основном оксидов).

Поскольку традиционные методики и аппаратура продолжают использоваться в практике многих лабораторий, им уделено некоторое внимание, так как, по наблюдениям автора, далеко не всегда применяется рациональная обработка результатов измерений, что может приводить к ошибочным выводам.

Таким образом, изучение поликристаллических объектов позволяет получить данные о фазовом составе препаратов, что необходимо при исследовании диаграмм состояния или их разрезов. Прецизионное определение параметров элементарных ячеек обычно является одним из способов уточнения границ областей гомогенности. При всей ограниченности возможностей порошковой рентгенографии для решения задач структурного анализа роль этого метода неоценима в тех случаях, когда синтез монокристаллов по тем или иным причинам невозможен. Большую помощь в решении таких задач оказывает применение принципа гомологии, т.е. установление закономерностей изменения структур при измене-

нии состава для структурно родственных серий соединений. В качестве первого этапа решения структурных задач можно рассматривать определение параметров элементарных ячеек, т.е. индигирование рентгенограмм. Во многих случаях этого достаточно (в совокупности с данными о плотности и валовом химическом составе или границах области гомогенности) для решения вопроса о стехиометрическом составе соединения. Определение стехиометрического состава соединения, т.е. состава, отвечающего "бездефектной" структуре или учитывающего доминирующие типы дефектов, принципиально невозможно без сведений о размерах и симметрии элементарной ячейки. Конечно, более надежные данные могут быть получены при полном определении структуры.

Еще более сложная проблема – получение данных о строении аморфных веществ, растворов и расплавов. Некоторое облегчение здесь дает возможность сопоставления со структурными данными для кристаллов: обычно речь идет о том, насколько глубоко структурные изменения при плавлении или растворении вещества.

Еще одна задача, решаемая методом порошковой рентгенографии, – определение размеров областей кристалла с ненарушенной периодичностью, т.е. областей когерентного рассеяния (ОКР), которые иногда называются кристаллитами. Для некоторых образцов размеры ОКР совпадают с размерами частиц. Методически близки к решению этой задачи вопросы определения некоторых типов дефектов. Для решения этого комплекса проблем необходим тщательный анализ профиля дифракционных линий.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

*"Что же представляют собой
все эти инструменты, которыми
ученые и любопытные загромож-
дают свои кабинеты да музеи?"*

А. Франс

Нельзя сделать правильных выводов о фазовом составе и структуре поликристаллического образца, не имея надежных экспериментальных данных, а для этого необходимо правильно выбрать длину волны рентгеновского излучения и способ съемки образца. Поэтому кратко рассмотрим спектры рентгеновских лучей и основные виды рентгеновской аппаратуры.

1.1. Рентгеновские спектры и выбор излучения

Источником рентгеновского излучения, используемым в рентгенофазовом и рентгеноструктурном анализе, обычно является рентгеновская трубка. В рентгеновской трубке поток электронов, испускаемый вольфрамовой спиралью (катодом), ускоряется из-за большой разности потенциалов между катодом и анодом (несколько десятков киловольт, кВ) и ударяется об анод. При этом происходят два основных процесса – торможение электронов (с одновременным возбуждением тепловых колебаний, т.е. нагревом анода и испусканием рентгеновских квантов, дающих сплошной спектр) и ионизация атомов (удаление электронов с внутренних и внешних электронных оболочек атомов). За счет последующих электронных переходов происходит излучение рентгеновских квантов, дающих линейчатый, или характеристический спектр, вид которого определяется материалом анода.

Коротковолновый край сплошного спектра, т.е. излучение с минимальной длиной волны, $\lambda_{\min}$ определяется из соотношения:

$$h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} = eU,$$

где ν , λ – частота и длина волны рентгеновского излучения, e – заряд электрона, U – напряжение на трубке. Если выразить

λ в ангстремах, а U — в киловольтах, то $\lambda_{\text{min}} = \frac{12,394}{U}$. Максимальной интенсивности сплошного излучения отвечает примерно в полтора раза большая длина волны.

Ионизированные атомы материала анода переходят из возбужденного в основное состояние либо с одновременным испусканием рентгеновского излучения, либо путем безизлучательного перехода, когда энергия, связанная с переходом электрона на более низкий уровень, передается другому электрону, который выбивается за пределы атома (оже-электроны).

Если электрон выбивается с $1s$ -орбитали, то возникает K -серия рентгеновского излучения, при удалении электрона с $2s - 2p$ -орбиталей — L -серия. Наиболее вероятны переходы на вакантную $1s$ -орбиталь с уровней $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ L -оболочки и $3p_{3/2}$ M -оболочки. Этим переходам отвечают линии рентгеновского спектра α_2, α_1 и β_1 соответственно, которые являются наиболее интенсивными в спектре (рис. 1). Интенсивность остальных линий (β_2, β_3 и β_5) примерно на три порядка ниже и их можно не принимать во внимание. Съемка рентгенограмм проводится почти исключительно на излучении K -серии. Для возбуждения этого излучения энергия попадающих на анод электронов должна быть больше или равна энергии связи $1s$ -электрона. Минимальное напряжение, при котором это реализуется, называется потенциалом, или напряжением возбуждения (U_0).

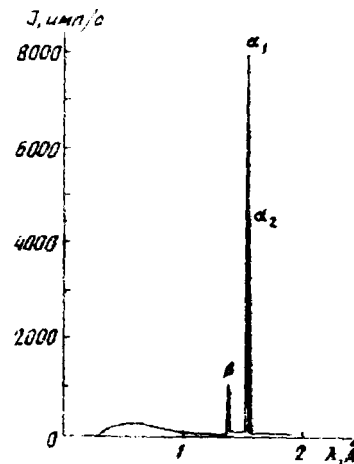


Рис. 1. Схема рентгеновского спектра (Cu - анод, $U = 40$ кВ)

При фотографической регистрации дифракция сплошного излучения является одной из причин, усиливающих фон, поэтому необходимо выбрать напряжение на трубке, при котором достигалось бы оптимальное соотношение между интенсивностью сплошного и характеристического излучения. Эта оптимальная величина рабочего напряжения равна $5-6 U_0$. В современных типах дифрактометров, регистрирующая схема которых включает амплитудные анализаторы, влияние сплошного излучения снижается, но на выбор оптимального значения напряжения это не влияет.

Поскольку основная часть энергии электронного пучка преобразуется в тепловую энергию, в качестве анодов рентгеновских трубок выбираются достаточно тугоплавкие металлы с хорошей теплопроводностью (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo). Длины волн характеристического излучения лежат для этих металлов (кроме молибдена) в интервале $2,3-1,5 \text{ \AA}$, что удобно для исследования поликристаллических образцов, так как обеспечивает хорошую разрешающую способность. Рентгеновские трубки с Mo-анодом широко используются в рентгеноструктурном анализе монокристаллов, так как в этом случае важно иметь возможно полный набор экспериментальных данных, а это, как будет показано ниже, обеспечивается выбором излучения с меньшей длиной волны.

Рентгеновское излучение рассматриваемого интервала длин волн ($0,7-2,3 \text{ \AA}$), проходя через вещество, рассеивается электронами (доля рассеяния ядрами атомов пренебрежимо мала) или вызывает процессы типа фотоэффекта: выбиваются электроны с различных уровней облучаемого образца, а это вызывает появление вторичного рентгеновского излучения. По длине волны и интенсивности вторичного излучения можно определить содержание того или иного элемента в образце, что используется в рентгенофлуоресцентном анализе. При съемке рентгенограмм такое вторичное излучение лишь увеличивает уровень фона, т.е. снижает качество рентгенограмм. Поскольку вторичное излучение и первичное, используемое для съемки, имеют близкие длины волн, применение амплитудных анализаторов для уменьшения влияния вторичного излучения на уровень фона обычно неэффективно.

Чтобы выбить электрон с той или иной оболочки, энергия рентгеновского кванта должна быть, конечно, больше энергии связи электрона, причем вероятность этого процесса тем больше, чем ближе эти энергии по величине. Суммарный эффект поглощения излучения веществом может быть охарактеризован линейным коэффициентом поглощения μ .

Тогда интенсивность излучения, прошедшего через пластинку толщиной d , будет равна

$$I = I_0 e^{-\mu d},$$

где I_0 и I – интенсивности первичного пучка, прошедшего через пластинку. Для смеси веществ или соединений массовые коэффициенты поглощения, равные μ/ρ , где ρ – плотность, могут быть рассчитаны по простой аддитивной схеме:

$\mu/\rho = c_1 \mu_1/\rho_1 + c_2 \mu_2/\rho_2$, где c – массовая доля компонента смеси. При выборе оптимального излучения для съемки важно учитывать зависимость коэффициентов поглощения от длины волны излучения (рис. 2).

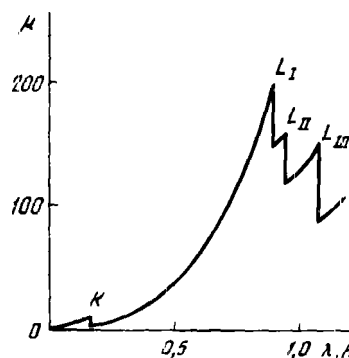


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения рентгеновского излучения (μ) от длины волны (λ) для платины

В спектрах поглощения рентгеновского излучения наблюдаются скачки, так называемые края полос поглощения, которые и соответствуют длинам волн излучения с энергией, необходимой для того, чтобы выбить электроны (в основном с $1s$ – и $2s$ – $2p$ –уровней) за пределы атома. В тех случаях когда внешние электронные оболочки не заняты или заняты частично, возможен переход электронов на эти оболочки. Поэтому края полос поглощения имеют тонкую структуру, анализ которой позволяет получить данные о плотности энергетических состояний в зоне проводимости твердого тела. Если же ниже зоны проводимости имеются дискретные незаполненные уровни, то в спектре поглощения появляются слабые дополнительные линии. Однако при рассмотрении спектров поглощения в связи с выбором излучения для съемки этими деталями можно пренебречь.

Если электрон выбивается с $1s$ -уровня, то говорят о K -крае полосы поглощения, если же с уровня $2s$ - $2p$ - то об L_I -, L_{II} - и L_{III} -краях. В интервалах между краями полос поглощения коэффициент поглощения μ зависит от длины волны λ и порядкового номера поглощающего элемента Z :

$\mu \approx k \lambda^3 Z^3$. Значение коэффициента k различно для разных участков спектра. Наибольшая интенсивность вторичного излучения K -серии наблюдается у элементов с порядковым номером на 2-3 меньше порядкового номера элемента, соответствующего материалу анода. В этом случае энергия K_α -излучения лишь немного превышает энергию связи $1s$ -электронов в облучаемом образце. У элемента с порядковым номером на единицу меньше, чем у материала анода, K -край находится между линиями K_α и K_β , что может быть использовано для получения излучения с ослабленной линией K_β . Поскольку при переходе через K -край полосы поглощения μ изменяется примерно на порядок, достаточно сравнительно тонкого "фильтра" (табл. 1), уменьшающего интенсивность K_β -излучения в 500-600 раз. Интенсивность K_α -линии уменьшается при этом всего в 2 раза. Для Mo -излучения в качестве фильтра используют не Nb , а Zr , так как в этом случае в интервал между K_α - и K_β -линиями попадают K -края полос поглощения и Nb и Zr , но у циркония край полосы поглощения ближе к линии $Mo K_\beta$ и его применение более эффективно. В качестве фильтров удобнее использовать тонкие (около 0,02 мм) металлические пластинки, хотя можно взять и, например, оксиды элементов, если приготовление металлической фольги связано с трудностями. Конечно, более радикальным способом упрощения спектрального состава используемого излучения является применение кристаллов-монокроматоров.

Повышенное поглощение и вторичное излучение, связанное с наличием L -краев, может иметь место при съемке соединений некоторых лантанидов. В таблице 1 приведены длины волн наиболее употребительных типов излучения и указано, при съемке соединений каких элементов их не рекомендуется использовать. Если образец содержит несколько таких "нежелательных" элементов, необходимо вспомнить, что спектр поглощения сложного вещества является суммой спектров компонентов с коэффициентами, пропорциональными их весовой (или массовой) концентрации. Поэтому, например, рентгенограммы сплавов системы $Cr - Ti$ удобно сни-

Таблица 1

Выбор излучения для съемки

Анод	U_0 , кВ	Длины волн, Å			Материал *, толщина фильтра, мм	Нежелательно при- менять для съем- ки соединений элементов
		α_1	α_2	β_1		
Cr	6,0	2,28962	2,29351	2,08480	V ; 0,016	Ti, J - Ba
Fe	7,1	1,93597	1,93991	1,75653	Mn ; 0,016	V, Cr, Ba - Nd
Co	7,7	1,78892	1,79278	1,62075	Fe ; 0,018	Cr, Mn, La - Sm
Ni	8,3	1,65784	1,66169	1,50010	Co ; 0,020	Cr, Mn, Fe, Ce - Jd
Cu	8,9	1,54051	1,54433	1,39217	Ni ; 0,021	Fe, Co, Sm - Jd
Mo	20	0,70926	0,71354	0,63225	Zr ; 0,118	Sr, Y

* Приведена толщина фильтра, дающая ослабление β_1 - линии до соотношения $J_{\alpha} / J_{\beta_1} = 500$. Интенсивность α - линии ослабляется примерно в 2 раза.

мать на излучении $\text{Cr } K\alpha$ при малом содержании титана и $\text{Cu } K\alpha$ – при большом.

Несколько сложнее обстоит дело с выбором излучения для съемки препаратов элементов от йода до диспрозия, так как три полосы поглощения L -серии охватывают значительный интервал длин волн (0,3–0,35 Å). При обсуждении этого вопроса следует иметь в виду, что выгоднее использовать излучение, возбуждающее только одну из полос, необходимо также помнить о зависимости коэффициента поглощения от λ^3 . Поэтому при съемке рентгенограмм препаратов Ва, например, оптимальным является излучение $\text{Cu } K\alpha$: полосам поглощения L_I , L_{II} и L_{III} соответствуют длины волн много меньшие, чем у этого излучения. Можно использовать то же излучение и при съемке препаратов Dy и Tb (возбуждается только линия L_{III}). Во всех трех случаях интенсивность вторичного излучения и повышение фона невелики. При большой разнице в длинах волн первичного и вторичного излучения используется тот же закон пропорциональности коэффициента поглощения λ^3 , и поверх рентгеновской пленки следует поместить слой алюминиевой фольги или засвеченной рентгеновской пленки. Так, при съемке препаратов хрома на $\text{Cu } K\alpha$ -излучении возникает вторичное излучение $\text{Cr } K$, хотя интенсивность его не очень велика, но уровень фона повышается. Коэффициенты поглощения $\text{Cu } K\alpha$ и $\text{Cr } K$ фольгой или засвеченной пленкой различаются в 3,5 раза, поэтому поверх экспонируемой пленки накладывают засвеченную. Время экспозиции возрастает в полтора–два раза, но качество рентгенограммы улучшается.

Рассеяние рентгеновских лучей электронами может быть когерентным (без изменения длины волны) и некогерентным. Во втором случае часть энергии рентгеновского кванта при упругом соударении передается электрону (эффект Комптона, который наблюдается в основном для жесткого рентгеновского излучения). Интерференция когерентно рассеянного излучения приводит к дифракционным эффектам. Поскольку длины волн рентгеновских лучей сравнимы с межплоскостными расстояниями в кристаллах, то кристаллы играют роль дифракционных решеток. Представим кристалл как комплекс параллельных плоскостей, на которых расположены атомы. Вследствие периодического строения расстоя-

ния между параллельными плоскостями будут одинаковы. Отраженные лучи будут усиливаться, если разность хода для лучей, отраженных от соседних плоскостей, окажется равной целому числу длин волн (рис. 3). Из рисунка нетрудно видеть, что это отвечает условию $n\lambda = 2d\sin\theta$ (закон Брэгга-Вульфа). Действительно, разность хода лучей $M_1A_1N_1$ и $M_2A_2N_2$ равна $B_2A_2C_2$, т.е. $2d\sin\theta$, если расстояние между плоскостями d , а угол падения лучей θ . Отсюда и следует уравнение Брэгга-Вульфа.

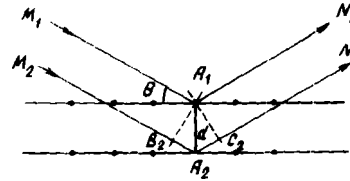


Рис. 3. К выводу закона Брэгга-Вульфа

При дифракции от поликристаллического образца дифракционные лучи образуют серии вложенных друг в друга конусов с общей вершиной в центре образца. Приведенное уравнение не учитывает эффекта преломления, но коэффициенты преломления для рентгеновских лучей близки к единице и отличаются от нее на $10^{-5} - 10^{-6}$ (в зависимости от среднего атомного номера материалов). Учет преломления при прецизионном определении параметров решетки будет рассмотрен в соответствующем разделе.

1.2. Принцип устройства рентгеновских установок для структурного и фазового анализа

Рентгеновская установка включает источник питания, рентгеновскую трубку и защитное устройство, которое обеспечивает защиту от рентгеновского излучения. На катод рентгеновской трубки подается выпрямленное высокое напряжение, которое обязательно должно быть сглаженным при съемке в дифрактометрах. В случае фотографической регистрации требования к постоянной величине напряжения

являются менее жесткими, так как одновременно регистрируется вся рентгенограмма. Более того, в принципе на трубку может подаваться переменное напряжение, так как сама она является выпрямителем, но такие рентгеновские установки менее эффективны, а срок службы трубок резко снижается. Поэтому в качестве источника питания обычно используются генераторы высокого напряжения постоянного тока, в которых, например, применяется схема удвоения, а колебания напряжения сглаживаются конденсаторами и индуктивным сопротивлением между ними. В этом случае колебания напряжения на трубке не превышают нескольких процентов. Дополнительно предусматривается стабилизация исходного напряжения, подающегося на первичную обмотку высоковольтного трансформатора, и контроль силы тока через трубку (т.е. контроль напряжения накала вольфрамовой спирали, служащей источником электронов). Возможные схемы рентгеновских установок приведены в [2,4,8]. В качестве выпрямителей ранее использовались кенотроны, в настоящее время чаще используются кремниевые выпрямляющие стержни. Анод трубки охлаждается водой (или маслом – в мощных установках для просвечивания). Анод трубки, одна из клемм высоковольтного трансформатора и трансформатора накала трубки заземлены.

Форма вольфрамовой спирали трубки (источника электронов) во многом определяет размер и форму фокуса, т.е. участка анода, на который попадает пучок электронов и который является источником рентгеновского излучения. Различают трубки с круглым и линейчатым фокусом. Для вывода используемых в работе пучков рентгеновского излучения трубка бывает снабжена двумя или четырьмя окошками из бериллиевой фольги или специального "линдеммановского" или "гетанового" стекла (содержащего наряду с кремнеземом оксиды лития, бериллия и бора) для уменьшения поглощения рентгеновского излучения окошком трубки. Проекция фокуса (выводится пучок излучения под небольшим углом к поверхности анода) будет одинакова для всех четырех направлений в случае круглого фокуса, но различается для трубок с линейчатым фокусом мощностью и расходимостью (см.[4, с.57]). Для фокусировки электронов спираль окружена металлическим экраном, связанным со спиралью. Предель-

ная мощность трубки определяется температурой плавления металла анода и скоростью отвода тепла охлаждающей жидкостью. Существует большое число различных конструкций трубок. В большинстве установок для рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа используются отпаянные электронные трубки; марка трубки отражает ее особенности. Например, аббревиатура БСВ означает, что трубка безопасная, для структурного анализа (или рентгенофазового), с водяным охлаждением. Неиспользуемая часть рентгеновского излучения поглощается металлическим стаканом (со свинцовой прокладкой), отсюда название "безопасная".

В рентгеновских установках предусмотрена блокировка, т.е. автоматическое выключение напряжения при прекращении подачи воды, а в современных установках – также при открытии защитных шторок. Хотя основная часть рентгеновского излучения поглощается металлическим стаканом, а большая доля излучения выводных пучков, используемых в работе, металлическими корпусами рентгеновских камер, остается заметная доля рентгеновского излучения, рассеянного от корпусов камер. В этом легко убедиться, поместив между ними кусок рентгеновской пленки и затем проявив его. Поэтому в настоящее время рентгеновские установки (типа УРС-60, например) снабжены защитными шторками из просвинцованной резины или кожухом из стекла, содержащего оксид свинца. Это предохраняет сотрудников рентгеновских лабораторий от облучения.

В последние годы постепенно расширяется область применения синхротронного излучения (СИ), испускаемого электронами, движущимися в синхротроне. Это излучение охватывает большой интервал длин волн, включая рентгеновскую область спектра. Для монохроматизации необходимо отражение от монокристалла. Перспективы использования СИ обусловлены высокой интенсивностью источников излучения, возможностью плавного изменения длины волны, что представляет интерес для структурного анализа, так как позволяет более эффективно использовать эффект аномального рассеяния (см. раздел 7.4). Другая область – применение длинноволнового рентгеновского излучения для структурного анализа биологических объектов с большими параметрами решетки.

1.3. Рентгеновские камеры для съемки поликристаллических образцов

В рентгеновских камерах применяется фотографическая регистрация излучения. Уже в первых опытах Дебая по дифракции рентгеновских лучей была использована камера цилиндрического типа, общая схема которой оставалась долгое время неизменной, хотя детали ее конструкции изменились довольно значительно. К камерам подобного типа относятся камеры РКД-57, РКУ-86 и РКУ-114, которые до сих пор применяются во многих лабораториях. Простота конструкции и эксплуатации этих камер компенсирует в известной степени их недостатки (невысокие точность и разрешающую способность). В камерах РКУ-86 и РКУ-114 в качестве держателя образца можно применять гониометрическую головку для съемки монокристаллов (что позволяет снимать рентгенограммы вращения и качания вдоль направления, близкого к оси головки, и с хорошей точностью получать данные о межплоскостных расстояниях, отвечающих нулевой слоевой

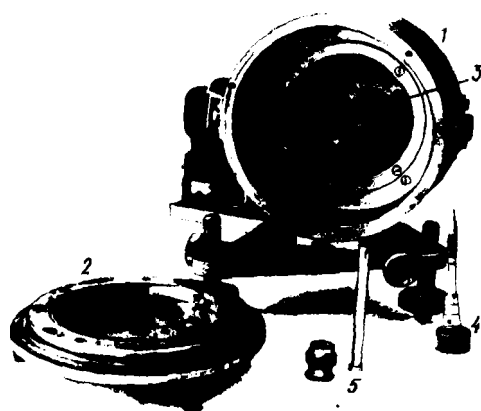


Рис. 4. Рентгеновская камера РКУ-86: 1 - цилиндрический корпус камеры; 2 - крышка (с пружинами, прижимающими пленку); 3 - держатель образца; 4 - коллиматор; 5 - ловушка с флуоресцентным экраном

линии). На рис. 4 показана камера РКУ-86. Коллиматор 4 служит для выделения пучка примерно коаксиальных лучей. Поскольку значительная часть пучка проходит через образец,

не поглощаясь в нем, на пути первичного пучка за образцом устанавливается ловушка. Она подготовлена с таким расчетом, чтобы рентгеновский пучок не попадал на края ловушки – металлической трубки (иначе на рентгенограмме будут получаться паразитные линии).

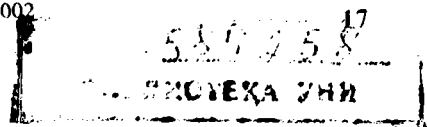
Образцы для съемки готовятся нанесением на стеклянный "усик" (толщиной около 0,1 мм) пасты из исследуемого вещества и цапон-лака. Предварительно вещество растирается с этиловым спиртом или ацетоном, так как сухое растирание сопровождается появлением напряжений в кристаллах и ухудшением качества рентгенограммы. При съемке плохо растертых образцов на линиях видны пятна – дифракция от отдельных кристаллов.

Вещества, изменяющиеся на воздухе (гигроскопичные, пироторные и т.д.), готовят для съемки, набивая капилляры из кварца, стекла "пирекс" или стекол иного типа, не содержащих тяжелых элементов. Толщина стенок капилляра не должна превышать 0,01 мм, так как иначе становится неблагоприятным соотношение между интенсивностью излучения, рассеянного капилляром, и образцом внутри его. Общая толщина капилляра – 0,4–0,6 мм. В подобных же капиллярах, как указано ниже, производится съемка в камере Гинье-Де Вольфа и Гинье-Ленна (в последнем случае – в определенном интервале температур).

Одним из основных недостатков камер РКД и РКУ, как и других камер с фотографической регистрацией рентгеновского излучения, является неточность в значениях интенсивностей линий. Возможно, этот недостаток будет преодолен при более широком распространении микроденситометров – приборов для определения плотности почернения пленки D . Плотность почернения определяется формулой:

$D = \lg(I_1/I_2)$, где I_1/I_2 – отношение интенсивностей пучка света до и после прохождения пленки. На начальном участке кривой $D = f(I t)$, где I – интенсивность излучения, регистрируемого пленкой, а t – время экспозиции, D (за вычетом химической вуали) пропорционально $I t$. Химическая вуаль – плотность почернения необлученной пленки после обработки. В интервале $D = 0,8–2,5$ плотность почернения пропорциональна $\lg I t$, а при дальнейшем возрастании

2-1002



Ит рост D замедляется и затем D начинает уменьшаться (соляризация). Этот эффект наблюдается либо в месте попадания первичного пучка рентгеновских лучей, либо в случае сильно переэкспонированных пленок. Зависимость D от It показана на рис. 5, она различается для различных сортов пленки, но общий вид зависимости сохраняется. Зависимость от длины волны регистрируемого излучения определяется степенью поглощения и на ней выделяются края полос поглощения брома и серебра (рис. 6). При фотографической регист-

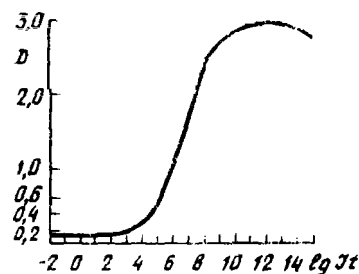


Рис. 5. Зависимость плотности почернения D рентгеновской пленки от интенсивности излучения (I) и времени экспозиции (t); D при $\lg It \ll 0$ - вуаль

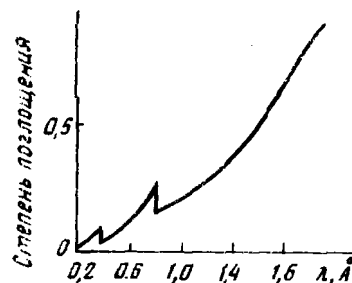


Рис. 6. Зависимость чувствительности рентгеновской пленки от длины волны

рации интенсивности линий определяются визуально или путем фотометрирования с использованием микроденситометров. При визуальной оценке удобно использовать марки почернения - пленку со штрихами, полученными при различных временах экспозиции (обычно с шагом $\sqrt{2}$, т.е. время экспозиции для соседних штрихов различается $\sqrt{2}$, т.е. в 1.19 раза). Определение интенсивности визуальным способом или по маркам почернения недостаточно точно для количественного фазового анализа. Чувствительность рентгеновской пленки зависит и от длины волны излучения, причем эта зависимость определяется видом изменения коэффициента поглощения рентгеновской пленки, и должна содержать скачки при длинах волн, отвечающих K -краям полос поглощения Ag ($0.486 \text{ \AA}$) и Br ($0.920 \text{ \AA}$).

В предыдущих параграфах указывалось, что применение селективных фильтров является наиболее распространенным способом выделения из рентгеновского спектра излучения, отвечающего характеристическим линиям $K\alpha_1, \alpha_2$. Получаемое при этом излучение не является монохроматическим, но относительная интенсивность линий $K\alpha_1, \alpha_2$ резко усиливается. Более совершенным способом является монохроматизация путем отражения пучка лучей от кристалла, однако при этом происходит значительное ослабление интенсивности отраженного пучка, если для отражения используется плоский кристалл. Поэтому разработано несколько конструкций рентгеновских камер, в которых отраженный от изогнутого кристалла пучок фокусируется на определенном расстоянии от кристалла в узкий штрих или точку (при двойном изгибе

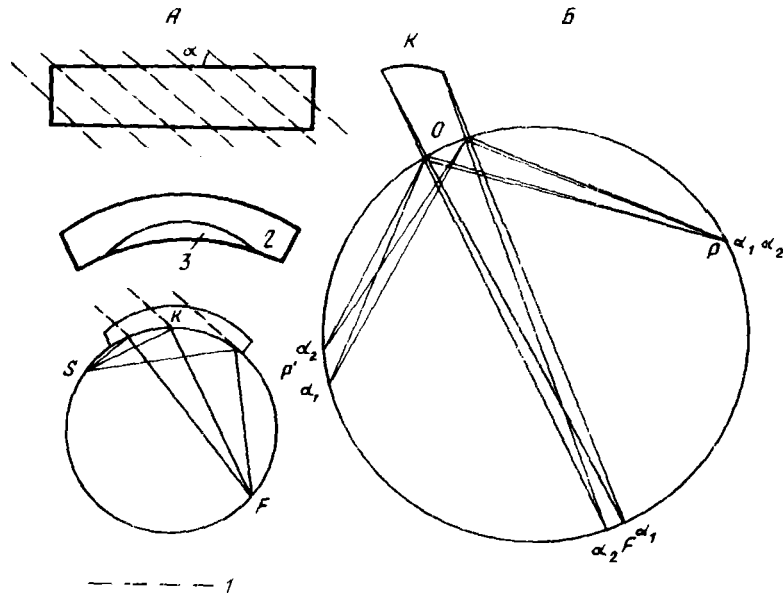


Рис. 7. Схема камеры-монокроматора с фокусировкой по Иоганссону

А: 1 - ориентация отражающих плоскостей кристалла; 2 - кристалл, изогнутый до кривизны $2R$; 3 - выточенный участок с кривизной R ; α - угол между отражающей плоскостью и поверхностью кристалла; S - источник; F - точка фокусировки; K - кристалл; $SK = 2R \sin(\theta - \alpha)$; $KF = 2R \sin(\theta + \alpha)$. Б: Ход лучей в камере-монокроматоре; θ - образец; p - точка с совпадающими линиями α_1, α_2 ; F - точки, куда попадают первичные лучи α_1 и α_2

кристалла). Наиболее удобны камеры – монохроматоры с фокусировкой по Иоганссону (рис. 7), когда радиус изгиба кристалла вдвое превышает радиус цилиндра по образующей которого выточен кристалл. В этом случае могут быть использованы довольно сильно расходящиеся пучки, а при условии, что поверхность кристалла и отражающая плоскость находятся под некоторым углом $\alpha < \theta$ друг к другу, можно изготовить асимметричный монохроматор с различающимися расстояниями источник–кристалл и кристалл–точка фокусировки (выгодно установить кристалл возможно ближе к источнику). Эта схема применяется в камерах Гинье–Де Вольфа, причем для более полного использования мощности сфокусированного пучка (тонкий штрих с разделяющимися компонентами дублета $K\alpha_1\alpha_2$) пространство камеры разделено перегородками на 3 или 4 части, что позволяет снимать одновременно три или четыре образца. Некоторые другие типы камер–монохроматоров более подробно описаны в [4,5,6]. Если дублет $\alpha_1\alpha_2$ не удастся разделить, то и в этом случае на рентгенограмме фактически происходит совпадение линий (рис. 7Б), точное для угла, равного дифракционному углу кристалла–монохроматора и приближенное для более широкого интервала углов. Камера–монохроматор конструируется таким образом, что на пленке фиксируется та сторона рентгенограммы, где происходит наложение линий $\alpha_1\alpha_2$.

В камере Гинье FR–552 ось кристалла–монохроматора (по Иоганссону) расположена горизонтально (т.е. расположение рентгеновской трубки должно быть вертикальным). Если она эксплуатируется совместно с трубкой, имеющей острый линейный фокус (8x0,04 мм) и выбрано оптимальное положение монохроматора, то возможно разделение пучка, отраженного от кристалла, на компоненты, соответствующие α_1 - и α_2 -линиям. Съемка ведется на излучении $K\alpha_1$.

При увеличении угла θ происходит дополнительное уширение линий, так как уменьшается угол между пленкой и пучком лучей. При съемке на прохождение фиксируются углы с $\theta < 35^\circ$. Образец для съемки готовится либо в виде суспензии с клеем, наносимой на кальку, либо в виде тонкостенного капилляра.

Общая схема фокусировки сохраняется и в камере Гинье–Ленна, предназначенной для съемки при высоких и низких

температурах. Возможна съемка в режиме непрерывного нагрева или при ступенчатом нагреве. Образец готовится либо нанесением на платиновую сетку, либо исследуемое вещество набивается в капилляр из кварца или пирекса. На одной пленке фиксируются результаты съемки при разных температурах, т.е. за одну съемку можно получить картину фазовых превращений в определенном температурном интервале. Это преимущество камеры перед рядом других моделей (на основе камер типа камеры Дебая), в которых обычно возможна съемка только при заданной температуре.

Некоторым недостатком камер-монокроматоров, использующих для монохроматизации отражение от кристалла кварца, является присутствие паразитного излучения с длиной волны, вдвое меньшей длины волны характеристического излучения. Это не вызывает неудобств при рутинном фазовом анализе, но может быть источником неопределенностей при поисках слабо выраженной сверхструктуры. Для устранения этой неоднозначности под руководством Ю.П.Симанова была сконструирована камера-монокроматор [6], в которой для монохроматизации использовалось отражение от плоскости (111) пластически изогнутого при высокой температуре монокристалла германия. Интенсивность линий (222) в германии практически равна нулю, т.е. излучение с $\lambda/2$ в монохроматизированном пучке отсутствует. К сожалению, пластические свойства германия очень чувствительны к степени совершенства кристалла (они резко ухудшаются при уменьшении концентрации дислокаций), и камеры такого типа не нашли широкого применения. Монокристаллы кварца гораздо дешевле и доступнее.

1.4. Рентгеновские дифрактометры

В большой группе приборов для структурного и фазового анализов рентгеновское излучение регистрируется с помощью различного типа счетчиков. В этой области около 20–30 лет назад произошли существенные и принципиальные изменения, связанные с заменой ионизационных счетчиков Гейгера-Мюллера на более совершенные пропорциональные и сцинтилляционные счетчики. Принципиальное преимущество двух последних типов счетчиков – зависимость регист-

рируемого сигнала от энергии кванта, т.е. от длины волны излучения, что позволяет использовать в регистрирующих устройствах дискриминаторы или амплитудные анализаторы. С помощью подобных схем можно резко снизить фон от "белого" излучения, обладающего значительно меньшей длиной волны, а также от вторичного, люминесцентного излучения. При этом происходит значительное улучшение качества дифрактограмм. Ионизационный счетчик обычно представляет собой цилиндр с проволочным анодом по оси цилиндра и коаксиально расположенным цилиндрическим катодом [8]. Счетчик наполнен газом, и на электроды подается постоянное напряжение. В отличие от счетчиков "жесткого" излучения счетчики рентгеновского излучения имеют окошки из бериллия или слюды, через которые излучение попадает внутрь него. При этом происходит первичная ионизация газа. Вторичные процессы включают переход иона в основное состояние с испусканием квантов флюоресцентного рентгеновского излучения, оже-электронов и вторичную ионизацию. В зависимости от разности потенциалов на электродах счетчика дальнейшие процессы протекают по-разному, но во всех случаях каждому кванту излучения соответствует импульс тока, величина которого определяется первичной ионизацией (т.е. энергией кванта) и разностью потенциалов между

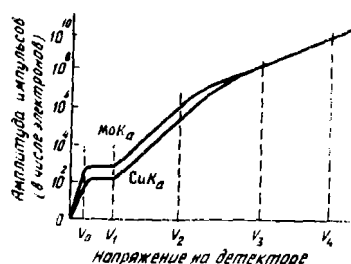


Рис.8. Зависимость амплитуды импульса в счетчике от энергии первичного кванта и разности потенциалов в электродах счетчика (V)

электродами V (рис.8). При $V < V_0$ происходит рекомбинация части ионов и электронов, в интервале $V_0 - V_1$ электродов достигают все ионы, образовавшиеся при попадании кванта излучения (это режим работы ионизационной каме-

ры). Амплитуда импульса зависит только от энергии кванта. Недостаток такого счетчика – малая величина импульса в случае сравнительно мягкого рентгеновского излучения: усиление таких малых импульсов нецелесообразно, поэтому ионизационные камеры не используются.

В интервале $V_1 - V_2$ ускорение электронов, образовавшихся при ионизации, происходит до таких энергий, когда они могут вызывать ударную ионизацию газа-наполнителя. Число электронов увеличивается в N раз (N – коэффициент газового усиления), N зависит от разности потенциалов V , поэтому для получения пропорциональности между величиной импульса и энергией кванта необходимо жестко стабилизировать величину V . В таком режиме работают пропорциональные счетчики. Амплитуда импульса на 3–4 порядка больше, чем в случае ионизационной камеры. При $N \approx 10^4$ возможно также возбуждение молекул газа с последующим излучением квантов с энергией в области коротковолнового ультрафиолета. Для предотвращения этого к основному одноатомному газу-наполнителю (Ar , Kr , Xe) добавляют многоатомные газы.

Область $V_2 - V_3$ соответствует режиму работы полупропорционального счетчика. Поскольку в этом случае нет строгого соответствия амплитуды импульса энергии кванта, такие счетчики нельзя использовать в комбинации с амплитудным анализатором, и они мало используются в дифрактометрах. В пропорциональных счетчиках такая зависимость есть, но она имеет статистический характер из-за малого числа пар ионов, образующихся при первичной ионизации. Поэтому обычно практически невозможно разделить с помощью амплитудного анализатора сигналы от излучения с близкими длинами волн, например $K\alpha$ и $K\beta$, но можно снизить фон от "белого" или флуоресцентного излучения.

В большинстве дифрактометров первого поколения использовались счетчики Гейгера-Мюллера, работающие в области $V_3 - V_4$ (при $V > V_4$ возможен пробой, т.е. разряд без первичной ионизации излучения). В этом интервале происходит ускорение электронов и ионов до таких энергий, что разряд охватывает все пространство счетчика за счет не только ударной ионизации, но и испускания возбужденными атомами и ионами квантов ультрафиолетового излучения.

Разряд становится самостоятельным, т.е. независимым от попадания новых квантов излучения. Прекращение разряда происходит вследствие уменьшения разности потенциалов на электродах (экранирование анода малоподвижными положительными ионами и падение напряжения на сопротивлении, включенном последовательно со счетчиком, при большем разрядном токе). Для предотвращения нового разряда, который может возникнуть, если в пространстве счетчика сохранятся возбужденные атомы до момента, когда восстановится разность потенциалов на электродах, добавляют многоатомные молекулы органических соединений или галогены. Органические добавки в конце концов разлагаются, а атомы галогенов рекомбинируют вновь, давая молекулы. Поэтому срок работы счетчиков с галогенными добавками значительно больше. Большая амплитуда импульсов позволяет регистрировать их без усиления.

В последние десятилетия получили широкое распространение сцинтиляционные счетчики. Они состоят из люминесцирующего кристалла (например, NaI, активированный таллием), фотоэлектронного умножителя и усилителя. Рентгеновский квант вызывает ионизацию большого числа атомов или ионов в кристалле, которые испускают ультрафиолетовое излучение, возвращаясь в стабильное состояние. Кванты этого излучения выбивают электроны с катода фотоумножителя, которые после ускорения попадают на электрод умножительной системы (динод). Каждый из электронов выбивает вторичные электроны, и после повторения этого процесса на 10–15 каскадах первоначальный импульс усиливается в 10^7 – 10^8 раз. Для регистрации достаточно усиления этих импульсов примерно в тысячу раз. Как и в случае пропорциональных счетчиков, амплитуда импульса пропорциональна энергии кванта и возможно применение дифференциальной дискриминации (с теми же оговорками относительно статистического характера процесса).

Эффективность счетчиков (т.е. число зарегистрированных импульсов по отношению к числу квантов) зависит от ряда причин, в том числе и от поглощения окном счетчика, что особенно важно для рентгеновского излучения с большой длиной волны (см. раздел 1.1). Важной характеристикой счетчиков является мертвое время (у пропорционального и

сцинтилляционного счетчиков оно равно около 10^{-6} с, у счетчиков Гейгера–Мюллера – на два порядка больше). Это время, разделяющее возможную регистрацию квантов, последовательно попадающих в счетчик. Собственный фон счетчиков – еще одна существенная характеристика. Он также меньше у пропорциональных и сцинтилляционных счетчиков с амплитудными анализаторами. Есть и другие параметры, характеризующие счетчики, но они нами рассматриваться не будут.

Дифрактометры обладают рядом преимуществ перед камерами с фотографической регистрацией, хотя у них есть и недостатки. К числу достоинств следует отнести большую точность определения интенсивностей, возможность регистрации профиля линий, регистрацию части дифракционной картины, и т.д. Однако для практической реализации этих потенциальных преимуществ необходима тщательная подготовка образцов к исследованию. При фотографической регистрации исследователь имеет возможность наблюдать распределение интенсивности по дифракционной линии и их отклонения от идеальной картины, обусловленные большой зернистостью образца, преимущественной ориентацией кристаллитов (текстурой). Поэтому такие факторы не могут быть источником грубых экспериментальных ошибок. В дифрактометре регистрируется распределение интенсивностей лишь вдоль середины дифракционных линий. Предусмотренное во многих случаях вращение образца не может в полной мере устранить источники возможных ошибок. Для уменьшения влияния текстуры приходится иногда добавлять в исследуемый образец аморфный наполнитель, который препятствует преимущественной ориентации кристаллов. Образец для съемки готовится в виде плоского шлифа, суспензии с клеем, нанесенной на плоскую поверхность, либо путем заполнения специальной кюветы. Во всех случаях образец имеет плоскую поверхность и при съемке происходит фокусировка дифракционных линий, так как вследствие одновременного вращения образца и счетчика для регистрируемой линии сохраняется необходимое равенство углов между первичным и отраженным лучами и поверхностью образца (рис. 9). Запись дифракционных линий производится на диаграммную ленту или выводится в виде таблицы. Образцы, чувствительные к воздействию воздуха или паров воды, могут быть изолированы от

внешней среды тонкой пленкой. Современные дифрактометры снабжены управляющими ЭВМ, которые могут быть также использованы для первичной обработки и хранения получаемой информации.

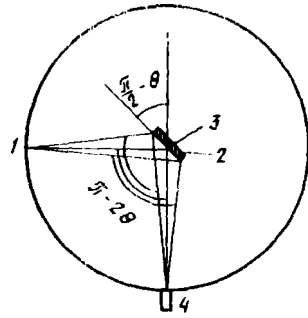


Рис. 9. Схема фокусировки в дифрактометре (по Брентано): 1 - источник; 2 - образец; 3 - след первичного пучка; 4 - счетчик

Известны многочисленные конструкции приставок к дифрактометрам для съемки при высоких и низких температурах.

При всех своих преимуществах дифрактометры обладают все же несколько меньшей разрешающей способностью в области малых дифракционных углов, чем камеры-монокроматоры. Это объясняется значительным влиянием неоднородностей поверхности образца на качество дифрактограмм при малых θ (в съемке на прохождение, которая реализуется в камерах-монокроматорах, особенно хорошо регистрируются как раз линии при небольших θ).

Для количественных измерений интенсивностей толщина образца должна быть достаточно большой, чтобы исключить влияние угла падения излучения на реально облучаемый объем образца. В общем количество вещества, необходимое для съемки, в несколько раз больше, чем в камере-монокроматоре и почти на два порядка больше, чем минимальное количество для съемки в камере Дебая. Толщина образца d должна удовлетворять условию $\mu d \gg 3,5$. Для веществ с низкими коэффициентами поглощения соблюдение указанного условия иногда приводит к дополнительному уширению линий, так как в создании дифракционной линии принимает

участие толстый слой образца. В этом случае приходится варьировать его толщину для точного измерения интенсивностей и точной регистрации положения и профиля дифракционных линий (тонкий образец). В качестве примера может быть рассмотрен дифрактометр XZG -4. Он состоит из источника рентгеновского излучения для структурного анализа ИРИС (в котором предусмотрена эксплуатация одновременно двух рентгеновских трубок, расположенных вертикально или горизонтально). Защитное устройство обеспечивает снижение дозы рентгеновского излучения до уровня, предусмотренного техникой безопасности (не более 0,25 мр/ч на расстоянии 5 см от поверхности источника). Для регистрации используется пропорциональный или сцинтиляционный счетчик с амплитудным анализатором. Вертикальная и горизонтальная расходимость первичного и отраженного пучков ограничивается с помощью системы диафрагм. Вертикальную расходимость уменьшают также с помощью щелей Соллера (стопка тонких параллельных пластинок длиной около 30 мм с зазором между ними около 0,5 мм). Ограничение расходимости необходимо для получения узких линий. При графическом методе записи проходится диапазон регистрируемых углов с шагом $0,001^\circ$ и регистрацией на ленте в виде кривой $I(2\theta)$. Через каждый градус 2θ на диаграммной ленте наносится отметка. Этим методом можно быстро записать всю дифрактограмму (скорость движения счетчика $1/16-6^\circ/\text{мин}$). Точность регистрации уменьшается с ростом скорости, этот метод обычно используется для рутинного фазового анализа. При интеграционном методе количество импульсов, зарегистрированных в данном интервале углов, выдается на цифро-печатающее устройство. При шаговом методе регистрация излучения производится через заданные интервалы углов с неподвижным счетчиком и образцом в момент измерения. Этот метод удобен для регистрации отдельных линий и применяется для более точного определения интенсивностей, положения и профиля линий, что необходимо при прецизионном определении параметров решетки, рентгеноструктурном анализе методом порошка, количественном фазовом анализе и изучении дефектов. В дифрактометре STADI (фирма "Штое", ФРГ) предусмотрена возможность съемки как на отражение (по схеме Брэгга-Брентано), так и на прохождение. Для монохро-

матизации излучения используется изогнутый монокристалл германия и съемка ведется на излучении $K\alpha$, например, $Si K\alpha$. Помимо сцинтилляционных счетчиков применяются пропорциональные позиционные счетчики двух типов. С помощью этих счетчиков возможна одновременная регистрация излучения не в узком интервале углов (определяемом шириной щели счетчика), а в интервале $4-7$ или около $45^\circ 2\theta$. Во втором случае анод представляет собой проволоку, изогнутую таким образом, что она совпадает с окружностью фокусировки в дифрактометре. Каждый квант излучения дает два импульса (один проходит через цепь задержки). Разность времени поступления этих импульсов в дискриминатор определяет дифракционный угол. Эти данные накапливаются в процессе измерения в 4096-канальном анализаторе, преобразуются в данные для компьютера и передаются на графопостроитель. Таким образом, при неподвижном счетчике можно зарегистрировать дифракционную картину в широком интервале углов, а меняя расположение счетчика – во всем нужном интервале. Затем проводится сопоставление с эталонами. Время регистрации значительно меньше, чем в случае "точечных" счетчиков, что особенно удобно при изучении фазовых переходов и их кинетики, а также экспрессного фазового анализа. С помощью линейного позиционного счетчика, перекрывающего интервал углов $4-7^\circ 2\theta$, можно получить прецизионные данные о профиле линий, например, при структурном анализе полнопрофильным методом Ритвелда (см. гл.8). Этот же дифрактометр может быть использован и с источником синхротронного излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хараджа Ф.Н. Общий курс рентгенотехники. М., 1956.
2. Уманский М.М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований. М., 1960.
3. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. М., 1964.
4. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961.
5. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М., 1976.
6. Симанов Ю.П., Трунов В.К., Мерзляков Г.М. и др.//Новые машины и приборы для испытания металлов. М., 1963.
7. Иевиньш А.Ф., Озол Я.К. Прецизионное определение параметров решетки асимметрическим методом. Рига, 1956.

8. Хейкер Д.М., Зевин А.С. Рентгеновская дифрактометрия. М., 1963.
9. Рентгенография в физическом металловедении//Под ред. Ю.А.Багряцкого. М., 1961. Гл. 1-7.
10. Асланов Л.А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. М., 1983.

*По наружности эта наука
не трудная... Однако ни в ка-
кой другой науке не случает-
ся столько эпизодов, как в этой.*
М.Е.Салтыков-Щедрин

2.1. Промер и расчет рентгенограммы порошка

Поскольку целью рентгенофазового анализа является идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний d и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме, для этого, согласно закону Брэгга-Вульфа, необходимо определение углов отражения θ .

Определение θ различается для разных способов съемки. Кратко рассмотрим методы определения θ при съемке цилиндрических образцов в камерах типа РКД-57 и РКУ, а также при съемке в камере-монокроматоре и в дифрактометре.

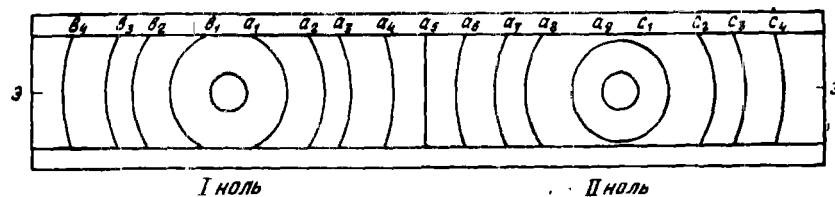


Рис. 10. Схема дебаевской дифракции

Наиболее удачным способом закладки пленки в дебаевскую камеру является асимметрический способ, позволяющий легко ввести поправки на изменение длины пленки при проявлении, высушивании и т.д. (поправка на эффективный

диаметр камеры). Рассмотрим процесс расчета пленки, снятой этим способом. Схематический вид соответствующей дебаеграммы показан на рис. 10, промер ведется по середине снимка ("экватору").

Для определения "экватора" измеряется ширина полосы почернения и на ее середине делается отметка. Достаточно нанести две точки, соответствующие середине полосы почернения, либо на концах рентгенограммы, либо около отверстий, пробитых в пленке, но ни в коем случае не на линиях. На рентгенограмме не следует проводить прямую, соответствующую экватору, так как это ухудшает качество промера. При промере визируется наиболее интенсивная часть линии. При передержке у наиболее ярких линий вследствие соляризации может наблюдаться уменьшение почернения на участках линий с максимальной интенсивностью. В таком случае визируется более светлая полоска.

Центры отверстий, пробиваемых на пленке, соответствуют примерно $\theta = 0$ ("I ноль") и $\theta = 90^\circ$ ("II ноль"). Сначала промеряются линии между I и II нолями a_n , затем все или часть симметричных им линий слева от I ноля b_n и справа от II ноля c_n . При некотором навыке I ноль на рентгенограмме легко отличить от II ноля (линии более узкие, отсутствуют дубликаты α_1, α_2 , и т.д.), но во избежание путаницы название образца записывается на пленке у I ноля.

Помимо названия образца на пленке записываются его диаметр, излучение и дата съемки. Все эти данные необходимо списать перед промером. Полусуммы отсчетов (для линий, симметричных относительно I ноля)

$$A_n = \frac{a_n + b_n}{2}$$

дают начало отсчета, а разность L полусумм отсчетов для линий, симметричных относительно II ноля $B_n = \frac{a_n + c_n}{2}$ и I ноля, равна длине дуги, соответствующей $\theta = 90^\circ$. Это позволяет вычислить углы для линий дебаеграммы:

$$l_I = a_I - A_{\text{ср}}; \quad l_n = a_n - A_{\text{ср}}; \quad L = B_{\text{ср}} - A_{\text{ср}}; \quad \theta_n = l_n \frac{90}{L};$$

Диаметр рентгеновских камер (мм) равен радиану (РКД-57) или кратен ему (РКУ-86 и РКУ-114). Поэтому при съемке в

Запись результатов промера пленки
(название образца, диаметр, излучение, дата съемки)

Интенсивность	a_n	θ_n, c_m	A_n, B_m	l_n	θ_n	d_n
I_1	a_1	θ_1	A_1	l_1	θ_1	d_1
...	...	...	...	...	...	...
I_n	a_n	θ_n	A_n	l_n	θ_n	d_n
...	...	...	...	...	...	...
I_m	a_m	c_m	B_m	l_m	θ_m	d_m

камерах РКД-57 ($L \approx 90$ мм): $L = 90 + \Delta L$, причем ΔL не превышает 0,5 мм.

Коэффициент пересчета l в θ рассчитывается по усредненному значению L . Нетрудно видеть, что выбор диаметров камер, кратных 57,3 мм, скорее дань традиции, так как при существующих способах обработки результатов схема расчета неизменна для камер любого диаметра.

Пример записи результатов промера дан в табл. 2. После определения углов θ в их значения вносятся поправки на поглощение. Необходимость введения поправки на поглощение и зависимость ее величины от угла θ ясны из рис. 11. Из него видно, что поглощение в образце вызывает сдвиг линии: если бы поглощения в образце не было, середина линии отвечала бы точке I, в случае же поглощения – точке II. Линия смещается в сторону больших углов и поправка на поглощение всегда вычитается. Смещение линии Δl равно¹ (как показано на рис. 11)

$$\Delta l = \frac{p}{2} (1 + \cos 2\theta),$$

¹ Если пренебречь расходимостью пучка и предположить полное поглощение рентгеновских лучей образцом.

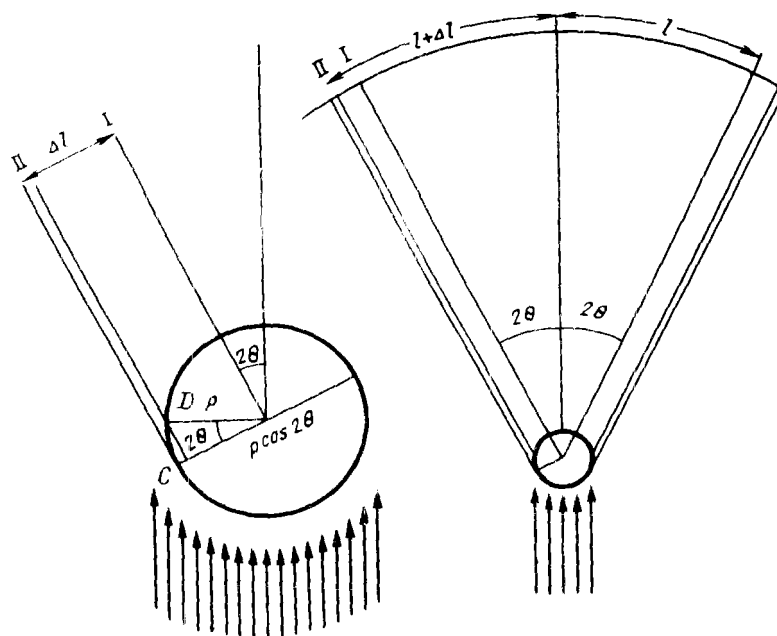


Рис. 11. К выводу поправки на поглощение: CD - участок цилиндрического образца, дающий дифракционную линию; Δl - смещение линии; $\Delta l = \rho/2 (1 + \cos 2\theta)$

т.е. фактически линия образуется от участка образца CD

Для камер диаметром 57,3 мм $\Delta l = \Delta\theta$. Линейное смещение линии не зависит от диаметра камеры и $\Delta\theta = 2/3 \Delta l$, если диаметр камеры 86 мм. Диаметр образца (для введения поправки на поглощение) достаточно измерять с точностью 0,05 мм.

При съемке в камерах РКЛ-57 обе поправки (на эффективный диаметр камеры и на поглощение) невелики и целесообразно рассчитать суммарную поправку Δl . Кривую $\frac{\rho}{2}(1 + \cos 2\theta)$ можно заменить тремя прямолинейными отрезка-

ми: $0-30^\circ$, $30-60^\circ$ и $60-90^\circ$. Погрешность, вносимая при этой замене, мала. Для расчета суммарной поправки Δl достаточно знать ее значения при $\theta = 0^\circ$, 30° , 60° и 90° . Например:

θ	0°	30°	60°	90°
Δl	$-\rho$	$-\frac{3}{4}\rho + \frac{1}{3}\Delta L$	$-\frac{1}{4}\rho + \frac{2}{3}\Delta L$	ΔL

По этим четырем точкам и строится график суммарной поправки.

При съемке в камере-монохроматоре (рис. 12) измеряются расстояния от следа первичного пучка до линий. Зная длины дуг l_n и эффективный диаметр камеры, можно рассчитать значения углов θ . Неточное значение эффективного диаметра камеры и является основным источником ошибок. Для введения поправки на изменение длины пленки при обработке на нее наносятся реперные линии.

В случае хорошо отъюстированной камеры-монохроматора достаточно учесть изменение длины пленки при обработке. Очень часто применяется съемка со стандартом, что позволяет рассчитать значение коэффициента пересчета длин дуг l_n в углы θ_n . В качестве стандарта необходимо использовать вещество, доступное в высокочистом состоянии, дающее в

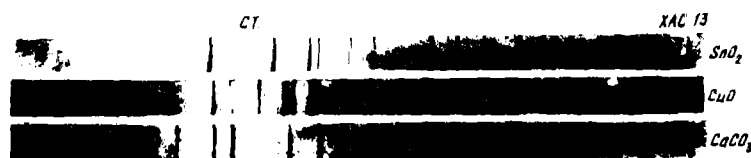


Рис. 12. Схема рентгенограммы, полученной в камере Гинзбурга-Вольфа

исследуемом интервале сравнительно небольшое число резких линий. К сожалению, такие вещества, как хлористый натрий или хлористый калий, после растирания дают уширенные линии, а при их отжиге сравнительно легко происходит укрупнение кристаллов. Применение этих веществ в качестве стандарта не очень удобно. Необходимо также знать парамет-

ры решетки или межплоскостные расстояния стандарта с высокой точностью. Выпускаемые промышленные образцы полупроводниковых материалов типа германия и кремния более удобны для этой цели, но германий слишком дорог. Параметр решетки кремния, определенный различными авторами, несколько колеблется, среднее значение наиболее прецизионных определений $a = 5,43054 \text{ \AA}$.

И в случае камер-монокроматоров эффективный диаметр (229 мм) кратен 57,3 мм, т.е. длина дуги примерно в 4 раза больше значения угла θ . При точном определении положения линий стандарта может быть введен коэффициент пересчета, зависящий от θ . Как уже указывалось, в широком интервале углов в камерах-монокроматорах происходит наложение α_1 и α_2 линий, поэтому расчет d , линий стандарта и дифракционных линий исследуемого вещества производится по длине волны излучения λ .

В случае съемки на дифрактометре с помощью отметчика углов на диаграммную ленту наносятся деления через $\theta = 1''$ или $2\theta = 1^\circ$.

На рис. 13 показаны дифрактограммы образцов никеля, приготовленных в виде порошка, и прокатанной фольги, что позволяет получить представление о масштабах изменения интенсивностей при текстуре.

Необходимо систематически проверять правильность юстировки (например, съемкой стандарта) или подмешивать в образцы внутренний стандарт, так как при нарушении юстировки происходит смещение начала отсчета и во все значения углов вносится одинаковая систематическая ошибка.

При проведении систематического исследования образцов, содержащих небольшой набор известных компонентов, целесообразно вести съемку на одном и том же излучении и приготовить стандартные рентгенограммы возможных компонентов. В этом случае фазовый анализ можно проводить, сопоставляя непосредственно углы θ различных фаз или даже рентгенограмму смеси с рентгенограммами возможных ее компонентов. Такое сопоставление бывает весьма полезным на предварительной стадии фазового анализа. Конечно, эти предварительные результаты следует затем подтвердить промером.

Для сопоставления результатов промера с литературными

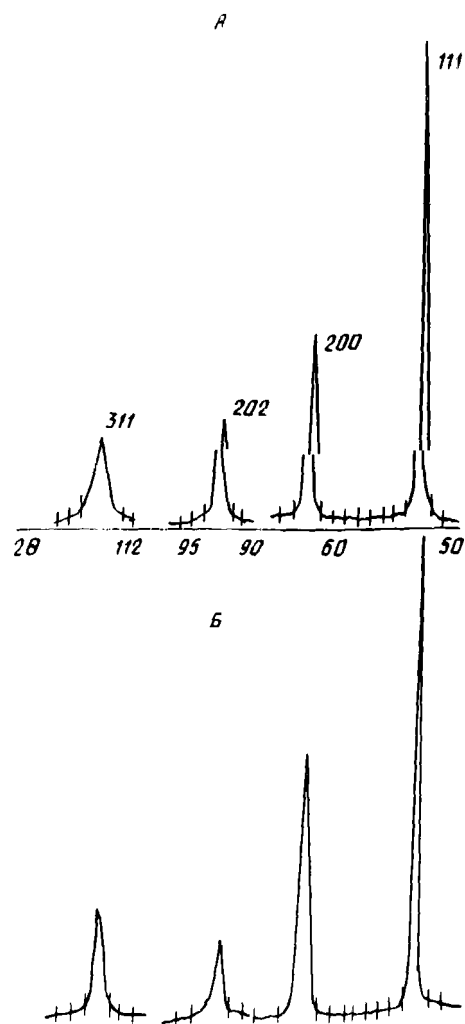


Рис. 13. Дифрактограмма порошка никеля (А) и прокатанной никелевой фольги (Б)

данными и для проведения фазового анализа в общем случае необходим пересчет от углов к межплоскостным расстояниям. Опубликованы таблицы пересчета θ в d , из которых наиболее удобны таблицы Гиллера [3], где значения d приве-

дены в ангстремах и для всех используемых на практике типов излучения.

Для правильной идентификации вещества необходимо знать также интенсивности линий. Для качественного фазового анализа обычно достаточна грубая визуальная оценка интенсивностей. Перед промером пленки полезно наметить линии, которые можно использовать для построения шкалы интенсивностей. Общепринятой является стобалльная шкала. Для оценки интенсивностей удобно пользоваться марками почернения (можно использовать марки почернения, применяемые для оценки интенсивностей пятен в структурном анализе).

В рентгеноструктурном анализе обычно используются марки почернения с шагом $\sqrt[4]{2}$, при оценке интенсивностей линий на дебаеграммах достаточно марок почернения с шагом $\sqrt{2}$, т.е. каждое последующее пятно слабее предыдущего в $\sqrt{2}$ раз. Самой яркой линии приписывается интенсивность 100. С учетом этого необходимо пересчитать первоначальные результаты оценки интенсивностей.

При отсутствии марок почернения можно использовать соотношение интенсивностей α - и β -линий или α_1 , α_2 и β -линий. Соотношение интенсивностей трех линий остается приблизительно постоянным для всех анодов. Вследствие различного поглощения α - и β -линий в окошках трубок, воздухе, образце и при несколько различной чувствительности рентгеновской пленки соотношение интенсивностей α - и β -линий на рентгенограммах несколько иное, чем в первичном пучке, но этим можно пренебречь. Приблизительно $I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} : I_{\beta} = 10:5:2$ или $I_{\alpha} : I_{\beta} = 15:2$.

Очень часто в старых работах использовалась следующая качественная шкала интенсивностей: очень яркая (*vs*, *ss $\bar{t}$*), яркая (*s*, *st*), среднеяркая (*ms*, *mst*), средняя (*m*, *m*), среднеслабая (*mw*, *ms*), слабая (*w*, *s*), очень слабая (*vw*, *ss*), очень-очень слабая (*vww*, *sss*). В скобках приведены обозначения, принятые в статьях на английском и немецком языках.

Соотношения между интенсивностями α - и β -линий, а также между обозначениями по стобалльной шкале и буквенными обозначениями приведены ниже.

α	β
100 очень яркая (оя)	13
70 яркая (я)	10
50 среднеяркая (сря)	7
35 средняя (ср)	5
25 среднеслабая (срсл)	3
18 слабая (сл)	2
10 очень слабая (осл)	—
5 очень-очень слабая (оосл)	—

Обучение рентгенофазовому анализу обычно начинается с промера рентгенограмм кубических веществ, на которых легко различаются α -и β -линии. Это позволяет приобрести навык в оценке интенсивностей. Ошибки в оценке интенсивностей существенны только тогда, когда они являются очень грубыми (например, когда α -и β -линии от одного и того же d оцениваются соответственно как очень яркая и яркая и т.д.). Следует также подчеркнуть, что при сравнении полученных данных с табличными надо учитывать ряд факторов, влияющих на интенсивность при разных способах съемки (подробнее этот вопрос рассмотрен ниже). Значительно проще определение интенсивностей линий по дифрактограммам. Интегральная интенсивность линии пропорциональна ее площади. Ширина линий до $\theta = 30-35^\circ$ остается практически постоянной, поэтому интегральная интенсивность будет пропорциональна максимальной интенсивности. Для определения максимальной интенсивности достаточно измерить высоту линии над фоном. Конечно, в случае количественного фазового анализа необходимо пользоваться значениями $I_{\text{инт}}$.

Если съемка проводилась без фильтра и на рентгенограмме присутствуют не только α -, но и β -линии, то при расчете последние необходимо обнаружить и исключить. Наиболее удобен следующий порядок действий. Сначала, принимая все линии за α -линии, находим для них значения d ; могут присутствовать только β -линии с такими d , которые соответствуют наиболее ярким α -линиям. Поэтому, взяв значение d_α для яркой линии, находим соответствующее значение в графе d_β , и угол, отвечающий этому значению d . Если среди линий снимка есть линия с близким θ и значительно меньшей интенсивностью, чем соответствующая α -линия, то она приписывается β -излучению и исключается. При отсутст-

вии таблиц можно обнаружить β -линии, используя соотношение

$$\lg \sin \theta_{\beta} = \lg \sin \theta_{\alpha} - (\lg \lambda_{\alpha} - \lg \lambda_{\beta})$$

или с помощью логарифмической линейки. Для этого значение $\sin \theta_{\alpha}$ яркой линии умножают на отношение $\lambda_{\beta} / \lambda_{\alpha}$ и по найденному значению $\sin \theta_{\beta}$ находят угол θ_{β} .

2.2. Идентификация вещества по межплоскостным расстояниям

В большинстве случаев по известному набору межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей можно определить фазовый состав вещества, если, конечно, известны аналогичные данные для компонентов смеси.

Значения межплоскостных расстояний для различных веществ приведены в нескольких справочниках. Наиболее полной является рентгенометрическая картотека ASTM [4]. Данные для значительного числа веществ приведены также в [5] и [6]. Картотека ASTM выгодно отличается от остальных справочников систематическим пополнением. Поэтому мы в дальнейшем опишем процесс фазового анализа с использованием именно картотеки ASTM (с 1969 г. – PDF ICPDS [4]).

Рентгенометрические данные для каждого вещества в картотеке заносятся на отдельную карточку, схема которой приведена в табл.3. Рентгенометрическая картотека ASTM снабжена указателями – предметным и "ключом". Если валовой химический состав известен, то задача сводится к сопоставлению рентгенометрических данных (I и d'), полученных для исследуемого образца с аналогичными данными для сравнительно небольшого количества возможных химических соединений. В этом случае удобно пользоваться предметным указателем.

Более сложная задача – определение фазового состава при неизвестном химическом составе. Во многих случаях эта задача однозначно не решается и желательно провести хотя бы качественный химический анализ. Если данных о химическом составе нет, неоднозначность определения объясняется

d	I и d линий, приведенных в ключе, и линии с максима- льным d	Название и формула вещества, название минерала *					
I/I_1		d	I/I_1	hkl	d	I/I_1	hkl
Условия съемки, ссылка на источник Параметры решетки и другие кристал- лографические данные Оптические данные, цвет, $T_{пл}(mp)$ Условия получения образца, данные химического анализа, температуры разложения, возгонки, фазового пе- рехода (DT , SP , TP)							

* Признак достоверности.

тем, что изоструктурные вещества могут давать близкие рентгенограммы, мало различающиеся по величинам межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям.

С такой неоднозначностью часто приходится сталкиваться при идентификации веществ, кристаллизующихся в кубической, гексагональной и тетрагональной сингониях (особенно в случае кубических веществ). Однако точное определение параметров решетки, которое как раз в этом случае можно выполнить по дебаеграмме, значительно уменьшает эту неоднозначность.

Для облегчения идентификации веществ с помощью рентгенометрической картотеки она снабжена ключом. Для ключа отбираются три наиболее характерных межплоскостных расстояния – желательно в области сравнительно больших d (8–2 Å) – с высокой интенсивностью соответствующих им линий.

Вещества в ключе группируются по величинам первого характерного межплоскостного расстояния (например, вещество с характерным $d = 3,03$ Å помещается в группу от 3,00 до 3,04 Å). Внутри группы вещества располагаются в порядке уменьшения второго характерного межплоскостного расстояния. Третье значение необходимо для предварительного

отбора вещества. Иногда одно и то же вещество помещается в ключе два-три раза – меняется порядок межплоскостных расстояний. Если, например, в качестве трех характерных межплоскостных расстояний выбраны 3,56, 2,95 и 2,43, то вещество может быть помещено в группах 3,55–3,59, 2,95–2,99 и 2,40–2,44. Такое дублирование необходимо из-за того, что одно из межплоскостных расстояний может совпадать с d другого вещества и может быть ошибочно отнесено только к этому веществу.

Предварительный отбор по ключу позволяет выбрать группу из 5–10 веществ. Более полные данные для этих веществ приведены в отдельных карточках (номера которых наряду с названием и формулой веществ приводятся в ключе).

Можно считать, что присутствие веществ в смеси установлено достаточно надежно, если все яркие и большинство слабых линий, приводимых в карточке для данного вещества, присутствуют на рентгенограмме исследуемого образца. Если же часть ярких линий отсутствует, то совпадение остальных линий является случайным.

При идентификации следует иметь в виду, что часть ярких линий на рентгенограмме образца может относиться к одной фазе, а часть – к другой. Поэтому просматриваются различные комбинации наиболее интенсивной линии с другими.

Наиболее трудно однозначно идентифицировать вещества, кристаллизующиеся в кубической сингонии, особенно если такое вещество присутствует в небольшом количестве (большинство его немногочисленных линий может совпадать с линиями основных фаз смеси). Однозначный выбор такого вещества из серии изоструктурных проводится по величине параметра решетки. При идентификации учитывают также интенсивность линий. В картотеке использована стобалльная шкала, но во многих случаях в оригинальных работах интенсивности оценивались по пяти-, десятибалльной шкале и пересчитывались затем в стобалльную. Поэтому точность приводимых значений интенсивностей не следует преувеличивать. Необходимость тщательного сопоставления не только d , но и интенсивностей, видна из табл. 4.

Значения межплоскостных расстояний достаточно близки для всех четырех веществ, что объясняется близостью параметров решетки и одинаковым типом решетки.

Таблица 4

Рентгенометрические данные для UO_2 , YbP , CaF_2 , Si

№ линии	UO_2^*		YbP^{**}		CaF_2^{***}		Si^{****}	
	I	d	I	d	I	d	I	d
1	100	3,157	100	3,14	94	3,153	100	3,138
2	48	2,735	15	2,72	—	—	—	—
3	49	1,934	65	1,924	100	1,931	60	1,920
4	47	1,649	50	1,641	35	1,647	35	1,638
5	13	1,579	17	1,572	—	—	—	—
6	9	1,368	13	1,362	12	1,366	8	1,357
7	18	1,255	35	1,250	10	1,253	13	1,246
8	15	1,223	3	1,218	—	—	—	—
9	13	1,1163	15	1,112	16	1,1150	17	1,1083
10	15	1,0523	8	1,049	7	1,0512	9	1,0450

* ASTM, 5-0550;

** ASTM, 12-191;

*** ASTM, 4-0864;

**** ASTM, 5-0565

Особенно близки между собой рентгенограммы UO_2 и YbP , CaF_2 и Si (у CaF_2 и Si нет линий, соответствующих второй, пятой и восьмой линиям UO_2 и YbP). Однако при сопоставлении относительных интенсивностей линий в обоих случаях можно заметить разницу: 2-я и 3-я, 8-я и 9-я линии UO_2 примерно равной интенсивности, в то время как у YbP 2-я и 8-я линии значительно слабее 3-й и 9-й, у CaF_2 и Si значительно различаются интенсивности первых двух линий. Определение параметров решетки (с точностью хотя бы до $0,002 \text{ \AA}$) также дает однозначный ответ на вопрос о том, какое вещество исследуется в данном случае. Расхождения в значениях интенсивностей у разных авторов могут быть вызваны разными условиями съемки. В отличие от различий, обусловленных разницей в расположении атомов в ячейке, они более или менее плавно зависят от угла отражения и длины волны применяемого излучения. Это связано в основном с различием во влиянии абсорбционного фактора на рент-

генограммах, полученных от толстых (0,4–0,6 мм) цилиндрических образцов сильно поглощающих веществ, линии при небольших углах сильно ослабляются, т.е. интенсивность линий с меньшими значениями d будет относительно большей, чем при съемке тонких образцов и особенно шлифов (в частности, при съемке на дифрактометре), так как в последнем случае поглощение будет одинаково сказываться на интенсивности всех линий.

Очень сильно меняет интенсивность линий преимущественная ориентация кристаллитов (текстура) в образце, причем в данном случае искажение интенсивности зависит от индексов отражающей плоскости. Более подробно влияние этих факторов будет рассмотрено ниже. Такие данные, как приведенные в табл. 5, можно считать совпадающими: во всех

Таблица 5

Рентгенометрические данные (из разных источников) для NaCl

[5]		[4]	1-0993	[4]	5-0628
I	d	I	d	I	d
2	3,249	5	3,25	13	3,258
9	2,814	100	2,81	100	2,821
10	1,990	83	1,99	55	1,994
1	1,697	2	1,70	2	1,701
6	1,625	33	1,63	15	1,628
4	1,407	13	1,41	6	1,410
1	1,291	1	1,29	1	1,294
10	1,259	33	1,26	11	1,261
10	1,149	20	1,15	7	1,1515
2	1,083	1	1,08	1	1,0855

случаях различие в интенсивностях меняется в зависимости от d и относительные интенсивности двух соседних линий близки.

Разница в интенсивностях объясняется (помимо разных шкал интенсивности) различной толщиной образца и разной длиной волны используемого излучения.

Разберем конкретный случай фазового анализа с использованием картотеки ASTM. В табл. 6 приведены результаты

Таблица 6

Рентгенометрические данные для неизвестной смеси

N	I	d	N	I	d
1	50	4,78	9	70 *	2,63
2	35	3,85	10	18	2,51
3	35	3,77	11	50	2,30
4	35	3,66	12	18	2,24
5	18	3,33	13	18	2,14
6	100	3,10	14	18	2,09
7	50	3,06	15	18 *	2,03
8	25	2,83	—	—	—

* Широкие линии.

промера рентгенограммы смеси.

Самая яркая линия имеет $\lambda = 3,10 \text{ \AA}$, затем идут (в порядке падения интенсивностей) 2,63; 4,78; 3,06; 2,30; 3,85; 3,77; 3,66. Находим в ключе группу 3,10–3,14 (необходимо просмотреть и группу 3,05–3,09, так как небольшая ошибка в определении λ

Таблица 7

№ пары	Найдено на рентгенограмме	Имеется в ключе	№ карточки
1	3,10 4,78 3,06 100 50 50	3,10 4,76 3,07 100 53 31	7–0210
2	3,10 3,06 2,14 100 50 18	3,08 3,02 2,15 100 100 100	8–62
3	3,10 3,85 — 100 35 —	3,14 3,85 2,73 100 100 100	12–406
4	3,10 4,78 4,78 100 50 50	3,09 4,77 4,73 80 100 100	13–403
5	3,10 3,85 2,83 100 35 25	3,08 3,87 2,84 70 100 40	12–425
6	3,10 3,85 2,83 100 35 25	3,08 3,83 2,88 100 70 70	11–374
7	3,10 3,06 4,78 100 50 50	3,09 3,03 4,82 100 100 90	4–0642
8	3,10 3,06 2,51 100 50 18	3,08 3,02 2,53 100 85 60	13–514

самой яркой линии может привести к ошибочному определению группы). В качестве второй линии используем все яркие, среднеяркие и средние линии, так как вполне возможно, что часть из них принадлежит ко второй фазе.

У следующих веществ значения d близки к одной из пар (табл. 7). Для каждой пары в первой строчке указаны значения d , во второй – интенсивности соответствующих линий.

Из этих веществ только для первого совпадение можно считать удовлетворительным – самая яркая линия действительно 3,10, вторая слабее первой, третья линия также присутствует и имеет значительную интенсивность. Для оконча-

Таблица 8

Сопоставление рентгенометрических данных
исследуемого образца и $\text{CaWO}_4 + \text{WO}_3$

№ линии	Исследуемый образец		CaWO_4		WO_3	
	I	d	I	d	I	d
1	50	4,78	53	4,76	—	—
2	35	3,85	—	—	100	3,835
3	35	3,77	—	—	95	3,762
4	35	3,66	—	—	100	3,642
5	18	3,32	—	—	50	3,342
6	100	3,10	100	3,10	50	3,109
7	50	3,06	31	3,072	50	3,076
8	25	2,83	14	2,844	—	—
9	70*	2,63	23	2,622	{ 75	2,684
					{ 60	2,661
					{ 90	2,617
10	18	2,51	—	—	{ 35	2,528
					{ 40	2,509
11	50	2,30	19	2,296	—	—
12	18	2,24	3	2,256	—	—
13	18	2,14	—	—	{ 50	2,172
					{ 60	2,149
14	18	2,09	5	2,0864	10	2,098
					{ 40	2,038
15	18*	2,03	—	—	{ 30	2,020
					{ 25	2,011

* Широкие линии.

тельного сопоставления находим карточку 7-0210 (CaWO_4). Действительно, все линии вольфрамата кальция присутствуют на рентгенограмме исследуемого образца (табл. 8).

Вещества № 2-5 не подходят по соотношению интенсивностей трех линий ключа, у веществ № 6-8 эти расхождения меньше, однако просмотр карточек позволяет их также исключить (у вещества № 6, кроме того, плохо согласуются линии 2,83 и 2,88). Так, у гидрата основного уранилфосфата бария (11-374) должны присутствовать довольно яркие линии с $d = 8,0$; 4,41 и 3,47, которых нет на снимке; у K_3Bi (4-0642) – яркая линия с $d = 5,42$ (а линии 3,09 и 3,02 должны иметь одинаковую интенсивность). На снимке вольфрамата кадмия (13-514) должны быть линии с $d = 2,93$ и 3,81, но их нет.

Несколько различное изменение интенсивностей на рентгенограмме образца и у вольфрамата кальция не должно смущать, так как условия съемки были различны (образец снимался в камере РКД-57, а CaWO_4 – на дифрактометре). Однако CaWO_4 можно приписать только часть линий. Из оставшихся наиболее яркими являются линии с межплоскостными расстояниями 3,85; 3,77; 3,66 и 2,63 (интенсивность последней линии заметно выше, чем у аналогичной линии вольфрамата кальция, и в данном случае, видимо, имеет место наложение нескольких линий). Поэтому просматриваем по ключу группы 3,80-3,84 и 3,85-3,89; 3,75-3,79 и 3,65-3,69. Удастся подобрать только одно вещество с межплоскостными расстояниями, близкими к 3,85, 3,66 и 3,77 (карточка 5-0363).

Для примера приведем данные из группы 3,80-3,84:

1)	3,84	3,64	3,76	100	100	95	5-0363
2)	3,84	3,64	2,67	60	100	60	6-0210
3)	3,84	3,63	3,41	100	33	33	3-0297

У второго и третьего вещества d довольно близки к найденным, но интенсивности сильно различаются даже для соседних линий. Просмотр карточек позволяет окончательно остановиться на (5-0363), межплоскостные расстояния для которого также приведены в табл. 8. В ряде случаев группе линий, приводимых в таблице для WO_3 , соответствует одна линия образца; объясняется это меньшей разрешающей способностью камеры, в которой производилась съемка образ-

ца (смеси триоксида вольфрама и вольфрамата кальция).

2.3. Автоматизация рентгенофазового анализа

В связи с широким использованием ЭВМ в современных исследованиях встал вопрос о разработке программ автоматического фазового анализа с применением ЭВМ. Анализ и сопоставление программ, разработанных до 1984 г., дан в [7]. Задача определения фазового состава образца по рентгенометрическим данным является некорректной, что ясно из предыдущего параграфа: используемые для идентификации значения I и d , как для исследуемого образца, так и для стандартов, определяются с экспериментальными ошибками. Поэтому в обоих случаях значения I и d (или θ) являются наиболее возможными, а не единственно вероятными. В связи с этим возникает проблема выбора критериев соответствия между экспериментальной рентгенограммой и модельной, т.е. суммой рентгенометрических данных (стандартных) для фаз, присутствие которых предполагается в образце, взятых с весом, пропорциональным их условной концентрации. При таком сопоставлении обе рентгенограммы можно представить в виде дискретного набора d (или θ , $1/d$ и т.д.) с соответствующими им интенсивностями, считая, что линии рентгенограммы совпадают, если различие между ними не превышает 3σ , где σ – среднеквадратичная ошибка в определении d (σ зависит от d). Другой способ сопоставления – сравнение $I(\theta)$ для рентгенограммы образца и модельной рентгенограммы. В этом случае может сопоставляться $I(\theta)$ не во всем интервале $\theta_{\text{эксп}}$, а только на участках, где $I(\theta) > I(\theta)_{\text{фон}}$, т.е. в области регистрируемых линий. Для модельной рентгенограммы профиль линий может быть задан либо треугольниками (высота принимается равной I_{max} , ширина – экспериментальной ширине линии, т.е. $B = 2 \frac{I_{\text{шир}}}{I_{\text{max}}}$), либо иной функцией, например $I(\theta) = I_{\text{max}} \exp\left(-\frac{(\theta - \theta_0)^2}{B}\right)$.

В обоих случаях значения B для исследуемого образца и стандарта принимаются равными. Аппроксимации этими простейшими функциями передают профиль линии не очень точно, но использование более точных функций, описывающих профиль дифракционной

линии, вряд ли себя оправдывает. Если погрешность в определении θ можно считать приблизительно постоянной во всем интервале θ , то погрешность в величинах d сильно зависит от d . $\Delta\theta$ можно принять равной (для веществ, дающих узкие линии на рентгенограммах) $0,01^\circ$ при съемке в фокусирующих камерах-монокроматорах с внутренним стандартом, $0,05^\circ$ – в случае съемки на дифрактометрах, до $0,1^\circ$, если съемка проводилась в камерах типа РКД-57. Из-за асимметрии дифракционной линии (отчасти вследствие "инструментальных искажений") значения θ в точке максимума, середина хорды на половине высоты и центр тяжести линии различаются, но обычно не более чем на $0,01^\circ$. Ошибки в значениях d при $\Delta\theta = 0,1^\circ$ и $H = 10^3/d$ будут:

$d(\text{\AA})$	$\Delta d(\text{\AA})$	H	ΔH
10	0,23	100	2
2	0,0084	500	2
1	0,0015	1000	1,5
0,8	0,0004	1250	0,6

Таким образом, в интервале $1 - 10 \text{ \AA}$, наиболее важном для идентификации, Δd меняется примерно на два порядка, а ΔH остается практически постоянной. Это в значительной степени объясняет целесообразность сопоставления при автоматическом фазовом анализе не d , а H . Сопоставление θ неудобно, если рентгенограммы снимались на разном излучении, хотя в некоторых программах сопоставляются θ или $I(\theta)$. При сопоставлении H можно задать постоянное значение δ (для данных, полученных на дифрактометре, оно равно примерно $1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$). Значения H округляются до целых чисел. Ошибка, вносимая округлением, немного меньше δ , поэтому в случае необходимости можно использовать $H = 10^4/d$ (если экспериментальные данные получены с большей точностью, чем принимались нами, т.е. $\Delta\theta < 0,05^\circ$) или пользоваться $H = 10^3/d$ на стадии предварительного отбора. При сопоставлении данных для образца (H^0) и стандарта (H^c) совпадающими считаются значения H , различающиеся не более чем на $\Delta H = 3\delta$ (при $\Delta\theta = 0,05^\circ$ $\Delta H = 3$), т.е. $H^0 - \Delta H \leq H^c \leq H^0 + \Delta H$. "Окно совпадения" ΔH может быть задано исследователем. Набор величин H называется инвертированным файлом, минимальное и максимальное значение

H определяется используемой для съемки аппаратурой, так как не регистрируются линии, близкие к $\theta = 0$ и $\theta = 90^\circ$, а в камерах-монокроматорах $-\theta > 40^\circ$. Значения $H_{\max}$ и $H_{\min}$ также могут быть заданы исследователем.

Для проведения автоматического фазового анализа необходимо создание специальной машинной базы данных для стандартов, включающей для каждого стандарта только сведения, необходимые для поиска. Минимальный набор таких данных ("поисковый файл") обычно включает только номер карточки PDF JCPDS [4], d или H с соответствующими интенсивностями, а также химическую формулу стандарта (иногда еще и название, но из-за отсутствия общепринятой номенклатуры это вряд ли целесообразно, даже в случае минералов). В существующих программах поиск ведется либо в "пакетном режиме" (без вмешательства исследователя на промежуточных стадиях), либо в диалоговом. Практически во всех системах автоматического фазового анализа основой базы данных является картотека ASTM-JCPDS или выборки из нее (например, неорганические соединения, органические, минералы, металлы и сплавы, наиболее часто встречающиеся вещества и т.д.). Но даже поисковый файл для большого круга объектов слишком велик, чтобы его целиком можно было ввести в машинную память ЭВМ, поэтому для хранения машинных баз данных используются внешние запоминающие устройства – накопители на магнитных лентах (НМЛ) или дисках (НМД). Быстродействие программ в значительной степени определяется скоростью обмена информацией между оперативной памятью ОПМ и НМЛ или НМД.

Значения интенсивностей обычно приводятся в логарифмической шкале (четырёх-, десяти- или шестнадцатибалльной). Они связаны с интенсивностями в стобалльной шкале I^{100} соотношениями (бл.ц. – ближайшее целое число):

$I^{19} = \text{бл.ц.} (5 \lg I^{100})$ для десятибалльной шкалы, или
 $I^{19} = \text{бл. ц.} (8 \lg I^{100} - 1)$ для шестнадцатибалльной. Эти же значения приводятся в указателе Хануольта картотеки JCPDS, "ключе" в качестве подстрочного индекса при d ($I^{19} = 10$ обозначается χ , остальные – цифрами). Так, линии с интенсивностью $I^{100} = 60$ соответствует $I^{19} = 9$ (так как

5 lg 60 = 8,89) и т.д. В шестнадцатибалльной шкале интенсивностям 76 – 100 отвечает $I^{lg} = 15$, если $I^{100} = 8 - 10$, то $I^{lg} = 7$ и т.д. (такая шкала применяется в базе эталонных рентгенографических данных – БЭРД, используемой в программе АРФА [7]). В зависимости от типа ЭВМ, на который рассчитаны те или иные программы, меняется и объем базы данных. Многие из них рассчитаны на решение специальных задач. В некоторых случаях дополнительным параметром, используемым при поиске, являются сведения о химическом составе образца (отбраковываются фазы, не согласующиеся с химическим составом или предварительно отбираются из базы данных стандарты, содержащие основные элементы, найденные в образце химическим анализом).

Для начальных этапов поиска в наиболее распространенной системе программ Джонсона–Ванда, как и в большинстве других программ, используется специальный поисковый файл PS, где перечислены все целочисленные значения H (в шкале $10^3/d'$) с указанием номеров карточек ICPDS всех фаз, у которых имеется линия с таким значением H . Рентгенометрические данные для исследуемого образца и величины окна совпадения линий вводятся в ЭВМ, причем данные для образца преобразуются в форму $\{H_k^o, I_k^o, lg\}$. С помощью файла PS отбираются стандарты, удовлетворяющие условию $H^o - \Delta H \leq H^c \leq H^o + \Delta H$, где H^o и H^c отвечают данным для образца и стандарта соответственно. Поскольку таких стандартов для каждого H^o несколько, необходим критерий отбора. Таких критериев можно предложить несколько. Так, на первой стадии отбора может быть рекомендован частотный критерий K , который равен отношению числу линий стандарта, совпадающих с линиями рентгенограммы образца:

$$K = \frac{n_{\text{совп}}}{n_c} \cdot 100\%.$$

Кроме того, должны присутствовать все сильнейшие линии стандарта (которые попадают в интервал экспериментальных значений d' , т.е. должны быть заданы интервалы регистрируемых H). Предельное значение K , когда совпадение экс-

периментальных и стандартных данных считается удовлетворительным, задается исследователем.

На следующем этапе для каждого вероятного стандарта рассчитывается условная концентрация (для которой Дэви был предложен термин "максимальная концентрация" ДМС), по соотношению интенсивностей совпадающих линий в столбальной шкале, или $\lg$ ДМС (поскольку интенсивности заданы в логарифмической шкале, то это удобнее). Если нет наложения линий разных фаз, то интенсивность линии стандарта больше или равна интенсивности соответствующей линии образца (это очевидно, так как используются относительные интенсивности, то может оказаться, что самая яркая линия образца является самой яркой линией стандарта). Если обозначить разность интенсивностей совпадающих линий через

$$\Delta I_{\text{совп}}^{\max} = |I_K^{o, \lg} - I_j^{c, \lg}|_{\text{то ДМС}} = 10^{-\Delta I_{\text{совп}}^{\max} / 5} \cdot 100\%$$

(k и j – номера совпадающих линий образца и стандарта). Поскольку $5 \lg I^{\lg}$ – целые числа, то $\lg$ ДМС также целое число и ДМС могут иметь значения (%): 100, 63, 39, 25, 15, 10, 6, 3, 2, 1. После определения возможных фаз, присутствующих в образце, рассчитываются суммарные критерии близости данных по величинам d и интенсивности $F(d)$ и $F(I)$, интенсивности линий вычисляются с учетом условной концентрации, т.е. для стандартов берутся значения $5 \lg$ ДМС + $\lg I^{c, \lg}$ (ДМС – в относительных долях).

$$F(d) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n |H_i^c - H_i^o|}{n_{\text{совп}} \Delta H};$$

$$F(I) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n |I_i^{s, \lg} - I_i^{o, \lg}|}{\sum_{i=1}^n I_i^{c, \lg}},$$

где совпадающие линии нумеруются от $i = 1$ до n (n – число совпадающих линий), общий фактор надежности $F = KF(d) \cdot F(I)$, $F > F_{\text{гр}}$ предельное значение $F_{\text{гр}}$ может быть задано, обычно принимается, что оно равно 35%. Химический состав образца может быть задан (для облегчения

поиска), но это не является обязательным условием. Может быть введена методика построения разностных рентгенометрических данных, когда вычитаются стандарты для найденных фаз. Критерии F могут быть вычислены и для каждой фазы.

Были разработаны программы автоматического фазового анализа, работающие в диалоговом режиме. База данных в основном сохраняет вид, описанный ранее, но при построении поискового файла (аналогичного PS) может учитываться вероятность распределения линий по α . Критерий отбора вероятных стандартов – критерий подобия (после приведения в сопоставимые шкалы интенсивности). В процессе работы можно осуществлять коррекцию рентгенометрических данных, включая вычитание найденных стандартов.

В программе ФАЗАН, разработанной в 1977–1978 гг. [7] в нашей стране, в значительной степени использован опыт эксплуатации предшествующих программ. Каждая линия аппроксимируется треугольником с основанием $2\Delta H$ и высотой I . Рентгенограмма образца равна сумме рентгенограмм стандартов, т.е.

$$I^0(H_q) = \sum_{i=1}^n K_i \cdot I_i(H_q^*),$$

где K – условная концентрация ($K = \text{ДМС}$), $I_i(H_q) \in (H_q - \Delta H, \Delta H + H_q)$, где q – точки, в которых проводится сопоставление.

Несколько позже была разработана система АРФА [7], предназначенная для эксплуатации на ЕС БЭСМ, а также мини-ЭВМ типа М6000 или СМ-1 (в диалоговом режиме). Поисковый файл программы идентификации АКФА (входящей в программу АРФА) включает пять вариантов расположения пяти сильнейших линий стандартов по величинам H (по самой яркой, второй по интенсивности и т.д.). Это напоминает систему Джонсона–Ванда. Затем используется инвертированный файл, содержащий для каждой фазы 15–40 линий. Второй поисковый файл, POISF, является прямым и содержит рентгенометрические данные в четырех вариантах [7]. В первом (двоичная форма 1) наиболее информативная

область данных ($0,9 - 6 \text{ \AA}$) разбивается на 32 интервала равновероятного попадания линий (32 разряда, если линия попадает в j -й интервал, то это фиксируется единицей в j -разряде и т.д.). Разбиение неравномерное, т.е. величина интервала d' зависит от d , что ясно из предыдущего. Различия в программах связаны с различной стратегией поиска на первом этапе (кроме рассмотренных может применяться отбраковка по химическому составу, т.е. этот параметр используется не на заключительном, а на первом этапе и т.д.). Применение инвертированного файла облегчает выборку нужной информации на первом этапе, но так как на заключительном этапе обычно сравниваются данные прямого набора (т.е. I^{100} и d'), то фактический объем прямых файлов требует большего времени, даже если используется разбиение на секции, как в POISF. Хотя принципиально критерии совпадения во всех программах близки, они могут различаться в деталях. Кажущийся наиболее надежным метод сопоставления кривых $I(\theta)$ для образца и суммы стандартов требует и большего времени. Вряд ли это дает существенный выигрыш в надежности идентификации, так как основная информация для стандартов заключена в I и d' (или H), т.е. является более бедной (нет профиля линий). С другой стороны, на профиль линии могут особенно сильно влиять "инструментальные" (или "аппаратурные") искажения, поэтому увеличение объема информации является кажущимся.

2.4. Количественный фазовый анализ

Для количественного фазового анализа необходимо возможно более точное определение интенсивностей, и наиболее удовлетворительные результаты получаются при использовании дифрактометров, фотографический метод (даже при использовании камер-монокроматоров и фотометрировании) дает менее точные результаты, хотя чувствительность фазового анализа при использовании камер-монокроматоров может быть выше. Разработка дифрактометров с фокусирующими монокроматорами может в данном случае резко изменить ситуацию. Для смеси веществ интенсивность линии пропорциональна объемной доле данного компонента. Если структуры фаз известны, то интенсивности линий могут быть

рассчитаны теоретически (см. раздел 7.1). Соотношение интенсивностей линий для смеси фаз А и В с объемными концентрациями c_A и c_B ($c_A + c_B = 1$) и числом элементарных ячеек на единицу объема N_A и N_B :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{c_A}{c_B} \cdot \frac{I_A^T}{I_B^T} \cdot \frac{N_A^2}{N_B^2},$$

где I_A^T и I_B^T – вычисленные значения интенсивностей для однофазных образцов. $\frac{N_A^2}{N_B^2} = \frac{V_B^2}{V_A^2}$ (V – объем элементарной ячейки) – величина постоянная, также как и соотношение плотностей $\frac{\rho_B}{\rho_A}$, тогда $\frac{c_A}{c_B} = K \frac{I_A}{I_B}$, где $K = \frac{I_B^T}{I_A^T} \frac{V_A^2}{V_B^2}$, а для весовых концентраций m_A и m_B :

$$\frac{m_A}{m_B} = K' \cdot \frac{I_A}{I_B}.$$

При таком расчете трудно учесть ряд факторов (неточность в определении координат и т.д.), поэтому обычно используется метод внутреннего стандарта или K определяется экспериментально (съемкой смесей с известным соотношением $\frac{m_A}{m_B}$). Если одна из фаз А или В не может быть получена в чистом виде, то можно либо применить метод внутреннего стандарта, либо построить график зависимости $\frac{I_A}{I_B}$ от добавляемого количества вещества А и экстраполяцией определить c_A в исходном образце. Тот же метод может быть использован для определения концентрации примеси кристаллической фазы в аморфной¹.

При анализе смесей с резко различающейся концентрацией целесообразно сравнивать интенсивность яркой линии примесной фазы и одной или нескольких малоинтенсивных линий основной фазы.

Для получения надежных результатов необходимо учитывать влияние зернистости порошка, особенно при значительных различиях в коэффициентах поглощения. Интенсивность линий крупнозернистой фазы с большим коэффициентом поглощения занижается. Поэтому для графиков $I(c)$ в подоб-

¹ См.: Видавский Л.М. и др. // Журн. неорг. хим. 1966. Т. 11. С. 929

ных случаях наблюдается нелинейная зависимость, различная для разной зернистости. Довольно часто имеет место неравномерное распределение фаз в образце, частицы одного компонента обволакивают частицы второго (например, окислы частицы металла). Поэтому при проведении количественного анализа необходимо отрабатывать методику на образцах с известной концентрацией.

В качестве примера можно рассмотреть определение примеси графита в карбиде бора при небольшом содержании графита. Была использована методика добавления к смеси известного количества графита с последующей экстраполяцией. Выбор такой методики объяснялся тем, что карбид бора — фаза переменного состава (между $B_{12}C_3$ и $B_{13}C_2$ образуется непрерывная область твердых растворов, в которой группы C_3 замещаются группами C_2B с той же конфигурацией). Сравнивалась интенсивность наиболее яркой линии графита ($d = 3,35 \text{ \AA}$) и средней интенсивности линии карбида бора ($4,49 \text{ \AA}$). Через m_A и m_B обозначены концентрации графита и карбида бора в исследуемом образце, n_A — добавленное количество графита, тогда:

$$\frac{m_A}{m_B} = K \cdot \frac{I_A}{I_B}; \quad \frac{m_A + n_A}{m_B} = K \cdot \frac{I'_A}{I_B}, \quad \text{или}$$

$$\frac{I'_A}{I_B} : \frac{I_A}{I_B} = 1 + \frac{n_A}{m_A}.$$

В трех изученных образцах $\frac{I_A}{I_B}$ было равно 0,135; 0,18; 0,17. После добавления к третьему образцу 1 и 2% графита отношение $\frac{I_A}{I_B}$ изменилось — 0,65 и 1,01 соответственно. Отсюда можно рассчитать, что примесь графита в исходных образцах составляла 0,30%; 0,40% и 0,37% соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М., 1961. Гл. 1—5, 13.
2. Симанов Ю. П. Практические работы по рентгенографии. М., 1950.
3. Гиллер Р. Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М., 1966. Т. I, II.

4. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, USA.

5. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957.

6. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961.

7. Васильев Е. К., Нахмансон М. С. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск. 1986.

*Но чем объяснить, что
природа использует сим-
метрию как эстетический
принцип?*

Тибор Дери

*Кристаллы блещут сим-
метрией.*

Е.С.Федоров

Определением фазового состава не ограничиваются возможности метода порошка. В некоторых случаях можно получить предварительные данные о структуре вещества: определить симметрию и параметры решетки, а иногда даже и расположение атомов. Надежная идентификация веществ, кристаллизующихся в высших сингониях, зачастую невозможна без определения параметров решетки; последнее совершенно необходимо при исследовании веществ переменного состава и твердых растворов. В связи с этим напомним некоторые сведения по кристаллографии.

3.1. Решетки Браве

Для кристалла характерна периодическая повторяемость расположения атомов. Периоды повторяемости различны для разных направлений в кристалле. Три вектора повторяемости, не лежащие в одной плоскости, дают возможность построить пространственную решетку из одинаковых элементарных ячеек, расположение атомов в которых будет одинаково. Таких ячеек для каждого вещества может быть выбрано сколько угодно. Они будут различаться направлением и величиной векторов повторяемости. Из всего многообразия элементарных ячеек выбирается такая, которая удовлетворяла бы следующим требованиям: 1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии в расположении

атомов; 2) объем элементарной ячейки (для ячеек данной симметрии) должен быть наименьшим.

С помощью решетки, удовлетворяющей этим требованиям, пространственное расположение атомов может быть описано наиболее просто. Окончательный вывод возможных типов пространственных решеток для разных сингоний был сделан Браве.

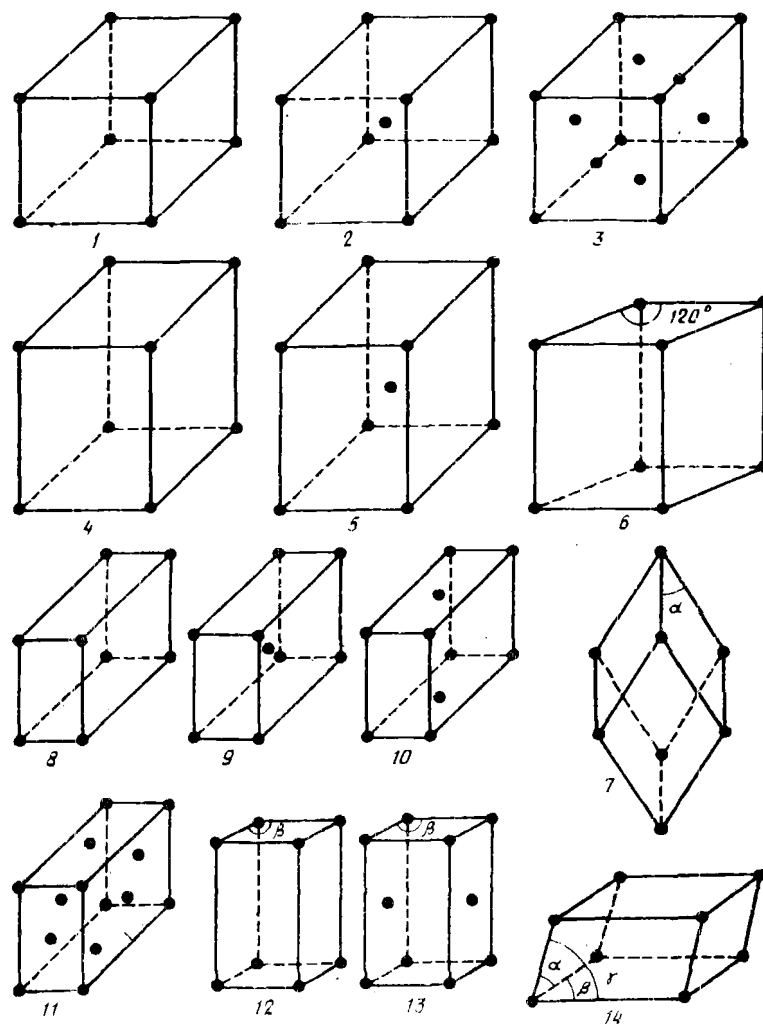


Рис. 14. Решетки Браве

Существует 14 решеток Браве (рис. 14), называемых также трансляционными группами (трансляция – операция симметричного преобразования путем параллельного переноса). В примитивных P решетках все трансляции являются суммой целых трансляций по ребрам элементарной ячейки; в центрированных есть также трансляции на половину объемной I , граничной (A , B , C) или всех трех граничных диагоналей F , соответственно этому они называются объемно-, базо- и гранецентрированными. Эти решетки не являются единственно возможными, но все остальные пространственные решетки сводятся к ним. В случае моноклинной сингонии иногда применяется иная установка, в которой векторы b и c взаимно переставлены, тогда угол, отличающийся от 90° , будет обозначаться γ .

3.2. Элементы симметрии. Пространственные группы

Трансляция является одной из операций симметрии для бесконечного кристаллического пространства. Элементами симметрии будут центры инверсии (отвечающие отражению в точке), оси симметрии 2–4 и 6–го порядков и плоскости симметрии. Наряду с поворотными осями и плоскостями зеркального отражения, характерными и для конечных фигур, в бесконечном пространстве возникают новые элементы симметрии, которые можно рассматривать как сумму поворотов или отражений и трансляций. Такими элементами симметрии являются винтовые оси и плоскости скользящего отражения.

Винтовые оси могут содержать только трансляции, кратные отношению трансляции в направлении оси к порядку оси. Так, для осей 4–го порядка при повороте на 90° возможны трансляции на $1/4$, $1/2$ или $3/4$ полной трансляции в направлении оси 4. Возможны винтовые оси 2_1 , 3_1 , и 3_2 , 4_1 , 4_2 и 4_3 , 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 и 6_5 . Комбинация оси 3 с центром инверсии приводит к возникновению инверсионной оси 3–го порядка – $\bar{3}$, а для осей четных порядков (включающих оси 2–го порядка) – к появлению плоскости симметрии, перпендикулярной оси 2.

Возможно несколько типов плоскостей скользящего отражения: A , B , C (отражение + перенос на половину трансляции вдоль осей x , y , z соответственно), σ (отражение + перенос на

половину трансляции в диагональном направлении) и d (отражение + перенос на $1/4$ трансляции в диагональном направлении).

Комбинация элементов симметрии для данного кристалла определяет его пространственную группу. Различным сочетанием элементов симметрии между собой может быть выведено 230 пространственных групп, называемых "федоровскими".

В международных символах пространственных групп указываются основные элементы симметрии, совместным действием которых можно получить полный набор элементов симметрии для данной группы. Сначала указывается тип решетки Браве – примитивная P , базоцентрированная A , B или C , объемно-центрированная I , гранецентрированная F и ромбоэдрическая R . Для моноклинной сингонии затем указывается ось 2, параллельная направлению y , и плоскость, перпендикулярная этому направлению (если они имеются). В случае ромбической ячейки за символом решетки Браве указываются типы плоскостей симметрии, перпендикулярных направлениям x , y и z , а если плоскости отсутствуют, то оси 2 или 2_1 , параллельные этим направлениям. В средних сингониях указывается тип главной оси (3, 4, 6), а затем тип плоскости, перпендикулярной ей (два эти символа разделяются наклонной чертой). После этого указываются плоскости симметрии, перпендикулярные направлению x (или y) ячейки и диагональному направлению (в случае гексагональной ячейки – большой диагонали ромба). Если нет плоскостей симметрии, перпендикулярных этим направлениям, то указываются параллельные им оси.

В случае кубической сингонии первой указывается плоскость, перпендикулярная ребру ячейки, или параллельная ему ось, затем наклонные оси 3-го порядка и затем плоскость, перпендикулярная граневым диагоналям.

Так, символ $P6/mmc$ указывает, что ячейка гексагональная примитивная, перпендикулярно оси 6 и ребру ячейки проходят плоскости зеркального отражения m , а перпендикулярно большой диагонали – плоскость скользящего отражения c (отражение + смещение на $1/2$ трансляции вдоль оси Z). Координаты точек в элементарной ячейке взаимосвязаны. Точки, получающиеся одна из другой действием элементов

симметрии, образуют одну правильную систему точек. Число точек одной правильной системы в элементарной ячейке называется ее кратностью. Точки, находящиеся на элементах симметрии (в центрах инверсии, на плоскостях и поворотных осях), имеют меньшую кратность, часть координат для них фиксирована.

Координаты точек в кристаллическом пространстве даются в долях параметров ячейки, координатные оси направлены вдоль ребер ячейки. При преобразовании и выборе ячейки, не удовлетворяющей условиям, указанным для решеток Браве, изменяется как символ пространственной группы, так и координаты атомов в ячейке, хотя пространственное расположение атомов и набор элементов симметрии при этом не меняются. В ряде случаев изменение порядка, в котором выбраны оси решетки, приводит к изменению символа пространственной группы. Это имеет место в группах ромбической и моноклинной сингонии. В ромбической сингонии обозначение трех векторов элементарной ячейки через a , b , c является произвольным и обозначения их могут быть выбраны в любом порядке: bac , cab , cba и т.д. Поэтому иногда в оригинальных работах приводится символ пространственной группы, отличающийся от табличного, хотя пространственная группа одна и та же.

Обычно наряду с международным символом пространственной группы дается ее обозначение по Шенфлису, например D_{2h}^{16} для группы $R\bar{3}m$. Символ по Шенфлису не зависит от порядка, в котором выбраны координатные оси, что представляет собой известное удобство. В случае нестандартной установки обозначение по Шенфлису помогает найти стандартную, табличную, установку и установить тип преобразования от нестандартной к стандартной установке.

3.3. Индексы плоскости. Понятие об обратной решетке

Ориентация семейства параллельных плоскостей в кристаллическом пространстве и расстояния между плоскостями одного семейства могут быть заданы индексами плоскости. Индексы плоскости равны долям периодов элементарной ячейки, отсекаемым ближайшей к началу координат плоскостью семейства. Таким образом, величины отрезков отсе-

каемых семейством плоскостей по осям решетки, равны $a/h, b/k, c/l$ (h, k, l – целые числа). Индексы узлов решетки и вообще точек в решетке соответствуют их координатам в долях параметров ячейки.

Совокупность узлов, задаваемых векторами, величины которых равны обратным величинам межплоскостных расстояний, а направления совпадают с направлениями нормалей к данному семейству плоскостей, образуют новую пространственную решетку, которая будет обратной решеткой по отношению к исходной. Подобно тому как исходная решетка была построена на векторах a, b, c , обратная будет построена на векторах a^*, b^*, c^* , перпендикулярных координатным плоскостям исходной решетки и равных по величине $1/d_{100}, 1/d_{010}, 1/d_{001}$, где d – соответствующие межплоскостные расстояния. Объем элементарной ячейки обратной решетки V^* равен обратной величине объема ячейки исходной решетки V . Индексы узлов обратной решетки равны индексам плоскостей в прямой решетке. Соотношения между векторами прямой и обратной решеток следующие:

1) скалярные произведения одноименных векторов $a \cdot a^*, b \cdot b^*$ и $c \cdot c^*$ равны единице, а разноименных $a \cdot b^*, b \cdot c^*$ и т.д. – нулю;

2) $a^* = b \cdot c / V; b^* = a \cdot c / V; c^* = a \cdot b / V$.

В том случае когда углы между векторами a, b и c – прямые, углы между векторами a^*, b^*, c^* также прямые, направления векторов a и a^*, b и b^*, c и c^* совпадают,

$$a = \frac{1}{a^*}; b = \frac{1}{b^*}; c = \frac{1}{c^*}.$$

В моноклинной и триклинной ячейках соотношения более сложные. Например, вектор a моноклинной ячейки не перпендикулярен плоскости bc , а вектор a^* (по определению) перпендикулярен ей, $a \sin \beta = \frac{1}{a^*}$, где β – угол между векторами a и c ; $\beta^* = 180^\circ - \beta$. В общем случае (для триклинной решетки) могут быть использованы следующие соотношения (звездочкой отмечены параметры обратной решетки):

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}; \cos \alpha = \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*};$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha}; \quad \cos \beta = \frac{\cos \gamma^* \cos \alpha^* - \cos \beta^*}{\sin \gamma^* \sin \alpha^*};$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}; \quad \cos \gamma = \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*};$$

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}; \quad a = \frac{b^* c^* \sin \alpha^*}{V^*};$$

$$b^* = \frac{ca \sin \beta}{V}; \quad b = \frac{c^* a^* \sin \beta^*}{V^*};$$

$$c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}; \quad c = \frac{a^* b^* \sin \gamma^*}{V^*};$$

$$V^* = a^* b^* c^* (1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*)^{1/2};$$

$$V = abc (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}.$$

Использование обратной решетки значительно облегчает рассмотрение дифракционной картины.

Следует отметить, что при выборе другой элементарной ячейки для описания исходной решетки в случае обратной решетки также получится группа из трех других векторов, но построенная на них пространственная решетка будет той же самой, так как векторы узлов обратной решетки определяются только направлением нормалей к семейству плоскостей и величиной межплоскостных расстояний и не зависят от выбора координатных осей.

Изменение индексов плоскостей при переходе к иной ориентации векторов ячейки рассмотрено в разделе, посвященном индцированию методом гомологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. М., 1964. Т. 1.
2. Белов Н.В. Структурная кристаллография. М., 1951.
3. Костов И. Кристаллография. М., 1965. Гл. 2.
4. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию. М., 1954. Гл. 1, 2.

ИНДИЦИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ ПОРОШКА

А для низкой жизни были числа,
Как домашний, подъяремный скот,
Потому, что все оттенки смысла
Умною число передает.

Н.Гумилев

4.1. Зависимость межплоскостных расстояний от симметрии и параметров решетки

Во многих случаях представляет интерес определение параметров решетки (с использованием значений межплоскостных расстояний). Иногда бывает необходимо решить обратную задачу – найти значения межплоскостных расстояний по известным параметрам решетки. В связи с этим рассмотрим соотношение между параметрами решетки и межплоскостными расстояниями.

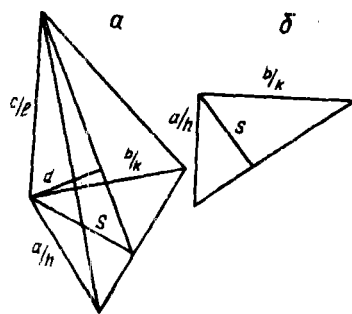


Рис. 15. К выводу соотношения между параметрами решетки (a, b, c) и межплоскостными расстояниями d для $hk0$ ($S = d_{hk0}$) и hkl (ромбическая сингония)

Индексы семейства плоскостей равны долям ребер ячейки, отсекаемым ближайшей к началу координат плоскостью, а соответствующее межплоскостное расстояние – отрезку пер-

пендикуляра от начала координат до этой плоскости. Если ячейка ортогональная, т.е. углы между ребрами ячейки прямые, то, как видно из рис. 15а, в случае плоскости с индексами hko , т.е. параллельной одному из векторов ячейки, например c :

$$\frac{a/h}{d} = \frac{\sqrt{b^2/k^2 + a^2/h^2}}{b/k}; \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}.$$

В общем случае для ромбической сингонии (рис. 15б)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

Для тетрагональной ($a = b$) и кубической ($a = b = c$) сингоний соответственно имеем

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}; \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}.$$

Если ячейка не ортогональная, то эти соотношения несколько усложняются и имеют место следующие равенства:

для гексагональной сингонии

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2};$$

для моноклинной

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

У ортогональных ячеек перемена знака у части индексов не влияет на величину межплоскостного расстояния, так как $1/d^2$ зависит от квадратов индексов, в остальных случаях надо учитывать знак индекса; например, плоскостям с индексами hkl и $h\bar{k}l$ в гексагональной, hkl и $h\bar{k}l$ в моноклинной сингониях соответствуют разные значения d . В гексагональной решетке существуют три равноценных направления: a_1 , a_2 , a_3 . Поэтому иногда указываются четыре индекса

плоскости hkl , а если приводятся три индекса, то из hkl выбираются два с одинаковыми знаками.

Как видно из приведенных формул, величина $1/d^2$ не зависит от перестановок индексов h, k, l у кубических веществ, h и k в случае тетрагональных и гексагональных кристаллов; поэтому, например, наблюдаемая на рентгенограмме кубического вещества линия с индексами hkl является суммой линий, индексы которых отличаются порядком и знаками: $hkl, \bar{h}kl, h\bar{k}l, khl, l\bar{h}k$ и т.д.

Приведенные выше формулы могут быть записаны и несколько иначе, например для моноклинной сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = Q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhl,$$

где

$$A = \frac{1}{d_{h00}^2} = \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta}; \quad B = \frac{1}{d_{0k0}^2} = \frac{1}{b^2}; \quad C = \frac{1}{d_{00l}^2} = \frac{1}{c^2 \sin^2 \beta};$$

$$D = -\frac{2 \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}.$$

Аналогичные выражения получаются при использовании вместо $1/d^2$ величин $\sin^2 \theta$:

$$Q'_{hkl} = A'h^2 + B'k^2 + C'l^2 + Dhl;$$

поскольку $1/d^2 = (4/\lambda^2) \sin^2 \theta$. Для расчета параметров решетки по значениям A', B' и т.д. нужно умножить их на $4/\lambda^2$.

Формулы упрощаются, если воспользоваться параметрами не прямой, а обратной решетки, тогда и для триклинной сингонии получается довольно простое выражение:

$$1/d_{hkl}^2 = Q_{hkl} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* +$$

$$+ 2kl\beta^*c^*\cos\alpha^* + 2hl\alpha^*c^*\cos\beta^*.$$

Индицирование рентгенограмм, т.е. нахождение индексов отражений с теми или иными значениями d , является большей частью однозначным, если достаточно точно определены значения параметров решетки и межплоскостных расстояний. Чем ниже симметрия ячейки и больше ее параметры, тем менее однозначно индицирование дебаеграммы этого вещества. Индицирование затрудняется, если параметры решетки близки, т.е. величины A , B , C близки или кратны друг другу; тогда наблюдается большое количество случайных совпадений линий с разными индексами. Число таких случайных совпадений резко уменьшается при повышении разрешающей способности камер, в частности применения фокусирующих камер-монокроматоров.

Задача индицирования дебаеграммы с использованием известных параметров решетки возникает, в частности, при определении параметров решеток твердых растворов, так как необходимо иметь надежно проиндицированную дебаеграмму чистого вещества.

Значительно сложнее задача индицирования дебаеграммы при неизвестных параметрах решетки. Эта задача далеко не всегда может быть решена однозначно. Прежде чем предпринимать индицирование дебаеграммы, необходимо еще раз убедиться в невозможности получения монокристаллов данного вещества, поскольку определение параметров решетки с использованием монокристаллов однозначно. Индицирование дебаеграммы целесообразно только в наиболее простых случаях, а также при невозможности получения монокристаллов.

Ниже мы разберем приемы индицирования дебаеграмм.

В ходе индицирования дебаеграмм целесообразно использовать данные кристаллооптического анализа: для изотропных веществ следует попытаться произвести индицирование в кубической сингонии, для одноосных кристаллов – в тетрагональной или гексагональной и т.д.

Помимо хорошего совпадения вычисленных и найденных

значений Q_{hkl} (максимальное отклонение Q_B от Q_3 не должно превышать возможной ошибки промера) следует указать еще на два критерия, которые позволяют судить о правильности индирования:

а) отношение числа теоретически возможных линий на рентгенограмме к числу обнаруженных экспериментально должно быть близко к единице. При подсчете числа возможных линий учитываются систематические погасания;

б) должно наблюдаться хорошее соответствие между экспериментальным и вычисленным значением плотности (т.е. число формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, должно быть близко к целому числу, обычно небольшому). При этом можно учесть минимальную кратность для данной пространственной группы (если ее удастся определить). Число формульных единиц Z рассчитывается по уравнению

$$Z = \frac{V \rho_3}{1,66 M},$$

где V – объем ячейки, M – формульный вес. В противном случае неверны либо ρ_3 , либо V , т.е. неправильно выполнено индирование. Систематические различия между ρ_B и ρ_3 могут быть вызваны присутствием большой концентрации дефектов, но эти случаи сравнительно редки. Во многих случаях простейшая химическая формула соединения не соответствует его стехиометрической формуле. Отклонение Z от целого числа может быть объяснено и статистическим заполнением одной правильной системы точек атомами разного сорта.

Де-Вольф предложил использовать в качестве эмпирического критерия правильности индирования параметр M_{20} :

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2\bar{\epsilon} N_{20}},$$

где Q_{20} – значение Q для двадцатой линии, найденной на рентгенограмме, N_{20} – число теоретически возможных линий с $Q \leq Q_{20}$, $\bar{\epsilon}$ – среднее расхождение между Q_3 и Q_B для двадцати линий. Индирование корректно, если $M_{20} > 10$. Таким образом, предпринята попытка учесть и точность Q_3

($\bar{\epsilon}$ зависит и от этого), и объем, и симметрию найденной ячейки, определяющих N_{20} .

4.2. Индицирование рентгенограмм кубических веществ

Предложено несколько графических методов индицирования рентгенограмм не только веществ, кристаллизующихся в кубической сингонии, но и для более низких сингоний.

При построении графиков всегда происходит некоторое снижение точности исходных данных. Даже в случае кубических веществ графические методы индицирования не имеют преимуществ перед аналитическими методами.

В случае кубической сингонии $Q_{hkl} = A(h^2 + k^2 + l^2)$ значения Q_{hkl} образуют ряд, соответствующий ряду $N = h^2 + k^2 + l^2$, т.е. $Q_1 : Q_2 : Q_3 \dots \approx N_1 : N_2 : N_3 \dots$, что упрощает индицирование.

Разумеется, могут отсутствовать некоторые члены ряда Q_{hkl} . Это может быть обусловлено погасаниями, соответствующими той или иной пространственной группе, и носить систематический характер. Часть линий может иметь низкую интенсивность и отсутствовать по этой причине. Наиболее существенны погасания, вызванные присутствием дополнительных трансляций (в гранецентрированной и объемно-центрированной ячейках). В случае примитивной ячейки в принципе возможны любые значения hkl и ряд Q_{hkl} соответствует $h^2 + k^2 + l^2 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10 \dots$; из целых чисел $N \leq 30$ этот ряд не включает 7, 15, 23, 28. В гранецентрированной ячейке разрешены только линии с $h + k$, $k + l$ и $h + l = 2n$, что соответствует ряду 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24, 27..., который нетрудно отличить от ряда, отвечающего примитивной ячейке. В случае объемно-центрированной ячейки ряд, образуемый Q_{hkl} , соответствует ряду $(h^2 + k^2 + l^2)/2$, так как разрешены только линии с четной суммой индексов. Ряды $h^2 + k^2 + l^2$ и $(h^2 + k^2 + l^2)/2$ очень похожи, но во втором отсутствуют (при $N \leq 30$) $N = 14$ и 30. Поэтому для того чтобы однозначно отличить рентгенограммы, соответствующие примитивной и объемно-центрированной ячейкам, нужно иметь члены ряда по крайней мере до $N = 7$. Исключо-

чая эту неоднозначность, определение индексов первых двух линий может быть проведено, если посмотреть, отношению каких целых чисел соответствует отношение $\theta_2 : \theta_1$. Очень удобно при этом пользоваться логарифмической линейкой. В качестве примера рассмотрим индцирование рентгенограммы Mo (табл. 9). Поскольку $Q_1 : Q_2 \approx 1 : 2$, первой линии соответствуют индексы 100 или 110. В обоих случаях остальные линии должны быть примерно кратны Q_1 , что и наблюдается (табл. 9). Ввиду того что присутствует $Q_7 = 7Q_1$, первой линии следует приписать индекс 110.

Таблица 9

Индцирование рентгенограммы Mo

N	I	Q_2^*	hkl	Q_E
1	100	2020	110	2019
2	21	4036	200	4039
3	39	6056	211	6058
4	11	8075	220	8077
5	17	10097	310	10096
6	7	12116	222	12116
7	26	14135	321	14135

$*10^4/d^2$

На первый взгляд, индцирование в случае кубической сингонии всегда дает однозначные результаты. Однако встречались случаи, когда вследствие простых соотношений между A и C ; A , B и C в кубической сингонии ошибочно индцировались рентгенограммы веществ, имеющих более низкую симметрию. Если задать параметр A достаточно малым, то возможно ошибочное индцирование в кубической сингонии рентгенограмм смесей. Рассмотрим несколько примеров.

При первоначальном исследовании фазы примерного состава $2 \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ или $\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_5$ с $x \approx 2/3$ рентгенограмма ее была проиндцирована¹ в кубической объемно-центрированной ячейке с параметром $a = 15,77 \text{ \AA}$ (табл. 10). На первый

¹ Holtzberg F., Reisman A. // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65. P.1192.

взгляд, индигирование проведено правильно, однако есть факты, которые вызывают недоумение: из 30 возможных линий в этом интервале Q для ячейки с $a = 15,77 \text{ \AA}$ присутствует только 20. В интервале $Q \leq 2564$ теоретически возможно присутствие 16 линий с индексами hkl а присутствует 15, в то время как из 14 возможных линий с индексами hkl только 5.

Таблица 10

Индигирование рентгенограммы $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$

N	I	Q_2	Кубическая ячейка		Тетрагональная ячейка	
			hkl	Q_3	hkl	Q_3
1	5	160	200	161	200	161
2	9	321	220	322	220	322
3	25	400	310	402	310	402
4	5	639	400	643	400	643
5	21	721	330,411	724	330,101	723,719
6	100	800	420	804	420	804
7	6	880	332	884	211	879
8	5	1041	510,431	1045	510,301	1045,1040
9	11	1202	521	1206	231	1203
10	13	1361	530,433	1367	530,141	1366,1362
11	4	1442	600,442	1447	600	1447
12	24	1603	620	1608	620	1608
13	5	1677	541	1689	501,431	1682
14	5	1847	631	1850	521	1844
15	4	2005	550,710	2010	550,710	2009
16	5	2081	640	2091	640	2091
17	3	2165	552,712	2171	161	2167
18	27	2325	730	2132	730,451	2332,2327
19	3	2493	732	2493	361	2488
20	6	2564	800	2573	800	2574

Следовательно, индексы двумерной зоны hko определены правильно, а параметр C – нет, элементарная ячейка, вероятно, тетрагональная. Первая линия, заведомо не относящаяся к зоне hko, Q_7 , должна иметь индексы типа hkl , причем наиболее вероятны индексы типа hkl . Остальные Q_{hkl} образуют ряд $Q = Q_7 + NA$ с $N = 8, 20, 24, 32, 40$. Нетрудно видеть, что это ряд $h^2 + k^2 = 5$, т.е. Q_7 должен быть приписан индекс 211. Правильное индигирование в тетрагональной

ячейке¹ приведено в табл. 10. Из 26 линий (теоретически возможных) присутствует 25, что позволяет сделать вывод о надежности индирования. Параметры тетрагональной ячейки $a = 15,77$; $c = 3,84$ Å. Для кубического варианта индирования $M_{20} = 9$, а для тетрагонального $M_{20} = 17$.

4.3. Индирование дебаеграмм в случае средних сингоний

При индировании рентгенограмм порошка в предположении, что вещество кристаллизуется в одной из средних сингоний, учитывается то обстоятельство, что величины Q зоны $hk0$ образуют ряды, подобные использованным при индировании рентгенограмм кубических кристаллов. Это следует из приводимых формул:

$$Q_{hk0} = A(h^2 + k^2) -$$

для тетрагональной сингонии,

$$Q_{hki0} = A(h^2 + k^2 + hk) -$$

для гексагональной сингонии.

Только часть Q относится к зоне $hk0$, поэтому первым членом ряда может быть Q_{hk0} , Q_{hk1} , Q_{hk2} и т.д. Остальные члены ряда (или часть их) должны получаться при умножении Q_{hk0} на числа ряда $h^2 + k^2$ или $h^2 + k^2 + hk$. Если удастся найти группу Q , для которой справедливо то или иное соотношение, то можно сделать вывод о принадлежности вещества к тетрагональной или гексагональной сингонии. Соотношения типа $Q_1 : Q_n = 1 : 4 : 9$ должны иметь место в случае любой сингонии, они могут рассматриваться как отражения разных порядков от одного и того же семейства плоскостей. Ряды соответствующие ряду квадратов целых чисел, могут быть использованы для уточнения небольших Q , так как относительная ошибка в величинах Q уменьшается с увеличением Q . Индексы $h_1 k_1 0$; $h_2 k_2 0$ при этом остаются не вполне определенными (так как неизвестны индексы

¹ Mohanty G.P., Healy J.H. // Acta Cryst. 1962. Vol. 15. P. 1190.

$h_1 k_1$). Линии с индексами (100), например, запрещены во многих пространственных группах. Поэтому после выделения ряда $h^2 + k^2$ целесообразно проверить, включает ли он все Q_{hk0} , т.е. нельзя ли найти дополнительные члены ряда, если в качестве первого члена взять не $Q_{h,k}$, а $Q_{h,k}/N$, где $N = h^2 + k^2$, или $h^2 + k^2 + hk$ в зависимости от сингонии. Почти всегда достаточно ограничиться $N = 2$ (3) и 4 (т.е. приписать $Q_{h_1 k_1}$ индексы 110 и 200). Отсутствие дополнительных членов ряда $hk0$ не вносит окончательной ясности в значения $h_1 k_1$: в тетрагональной сингонии могут быть запрещены линии $hk0$ с $h+k \neq 2n$, а для гексагональной – с индексами $h-k \neq 3n$. Эту неоднозначность следует иметь в виду при дальнейшем индцировании.

Оставшиеся величины Q должны иметь индексы hkl (в том числе и $00l$). Среди них также могут быть выделены ряды типа

$$Q_{h_n k_n l} = Q_{hkl} + Q_{h_1 k_1} (h_n^2 + k_n^2 - h^2 - k^2),$$

или

$$Q_{h_n k_n l} = Q_{hkl} + Q_{h_1 k_1} (h_n^2 + k_n^2 + h_n k_n - h^2 - k^2 - hk),$$

включающие Q_{hkl} с одинаковым индексом l . Рассмотрение коэффициентов при $Q_{h_1 k_1}$ позволяет уточнить индексы $h_1 k_1$. В качестве примера рассмотрим выбор между примитивной (с любыми Q_{hk0}) и объемно-центрированной ячейками в тетрагональной сингонии.

Если ячейка примитивная, то коэффициентами при $Q_{h_1 k_1}$ будут разности

$$(h_n^2 + k_n^2) - (h^2 + k^2),$$

во втором случае –

$$1/2(h_n^2 + k_n^2 - h^2 - k^2).$$

Эти ряды различаются, если $h^2 + k^2 \neq 2n$. В частности, различны ряды $(h^2 + k^2 - 1)$ и $1/2(h^2 + k^2 - 1)$ (табл. 11), которые представляют наибольший интерес. В случае гексагональной сингонии целесообразно сопоставить ряды

Индицирование рентгенограмм тетрагональных
и гексагональных веществ

Тетрагональная сингония				Гексагональная сингония			
hk	h^2+k^2	h^2+k^2-1	$\frac{h^2+k^2-1}{2}$	hk	h^2+k^2+hk	h^2+k^2+hk-1	$\frac{h^2+k^2+hk-1}{3}$
10	1	—	—	10	1	—	—
11	2	1	—	11	3	2	—
20	4	3	—	20	4	3	1
21	5	4	2	21	7	6	2
22	8	7	—	30	9	8	—
30	9	8	4	22	12	11	—
31	10	9	—	31	13	12	4
32	13	12	6	40	16	15	5
40	16	15	—	32	19	18	6
41	17	16	8	41	21	20	—
33	18	17	—	50	25	24	8
42	20	19	—	33	27	26	—
43, 50	25	24	12	24	28	27	9
51	26	25	—	51	31	30	10
52	29	28	14	60	36	35	—
44	32	31	—	43	37	36	12
53	34	33	—	61	43	42	14
60	36	35	—	44	48	47	—
61	37	36	18	53, 70	49	48	16
62	40	39	—	62	52	51	17
54	41	40	20				
63	45	44	22				
70	49	48	24				
71, 55	50	49	—				

$$h^2 + k^2 + hk - 1 \text{ и } 1/3(h^2 + k^2 + hk - 1).$$

В результате сопоставления можно сделать выбор для индексов $h_1 k_1$ (например, между 10 и 11) и определить индексы hk линии hkl , после чего остается проверить несколько вариантов для индекса l (1, 2).

В качестве примера рассмотрим индицирование Li_4UO_5 и $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_6$. Значения Q для $\text{Li}_4\text{UO}_5(\sin^2\theta \cdot 10^4; \text{CoK}\alpha)$ приведены в табл. 12. Нетрудно видеть, что среди значений Q_n есть значения Q , приблизительно равные Q_1 , умноженному на

Индицирование дебаеграммы Li_4UO_5

№	Q_n	Зона Q_{hkl_0}	Зона Q_{hkl_2}	Зона Q_{hkl_2}	hkl	Q_B
1	359	Q_1	—	—	110	355
2	590	—	Q_2	—	101	582
3	712	$2Q_1$	—	—	200	710
4	1302	—	Q_2+2Q_1	—	211	1292
5	1424	$4Q_1$	—	—	220	1420
6	1634	—	—	Q_6	002	1619
7	1783	$5Q_1$	—	—	310	1775
8	1994	—	Q_2+4Q_1	Q_6+Q_1	112, 301	1974, 2002
9	2337	—	—	Q_6+2Q_1	202	2329
10	2710	—	Q_2+6Q_1	Q_6+3Q_1	321	2712
11	2838	$8Q_1$	—	—	400	2840
12	3040	—	—	Q_6+4Q_1	222	3039
13	3192	$9Q_1$	—	—	330	3195
14	3400	—	Q_2+8Q_1	Q_6+5Q_1	312, 411	3394, 3422
15	3553	$10Q_1$	—	—	420	3550
16	3827	—	—	—	103	3821
17	4469	—	—	Q_6+8Q_1	402	4459
18	4538	—	—	—	213	4531
19	4625	$13Q_1$	—	—	510	4615

2, 4, 5, 8, 9, 10, 13, что соответствует тетрагональному ряду. Q_2 не принадлежит к этому ряду, нет и значений $Q_n = 1/2(h^2 + k^2)Q_1$. Следовательно, Q_2 следует приписать индекс hkl . Часть Q_n может быть рассчитана по уравнению $Q_n = Q_2 + Q_1 N$ ($N = 2, 4, 6, 8$). Нетрудно видеть (табл. 11), что N являются членами ряда $(h^2 + k^2 - 1)/2$. Отсюда следует, что $A \approx \frac{1}{2} Q_1$, а Q_2 имеет индекс 101 , т.е. $Cl^2 = Q_2 - \frac{1}{2} Q_1$. Q_6 соответствует первой линии с индексами hkl_2 . Значения N в $Q_n = Q_6 + NQ_1$ соответствуют ряду $h^2 + k^2$, т.е. Q_6 следует приписать индекс $00l$. Последовательно приписываем l_1 значения 1, 2. Уже при $l_1 = 1$ удается проиндцировать все линии рентгенограммы (так, Q_6 следует приписать индекс 002).

Значения A и C , вычисленные по Q_n с небольшими n , очень неточны, поэтому уже после выделения зоны Q_{hkl_0} следует уточнить A , используя Q_{hkl_0} с большими hk . Это же относится и к определению величины C . Лучше всего использовать для этой цели метод наименьших квадратов.

Аналогично проводится индигирование в случае гексагональной сингонии. В табл. 13 приведены данные для UV_2O_6 . К

Таблица 13

Индигирование дебаеграммы UV_2O_6

№	Q_3	Зона Q_{hk0}	Зона Q_{hkl_1}	Зона Q_{hhl_2}	hkl	Q_B
1	448	—	Q_1	—	001	440
2	543	Q_2	—	—	100	536
3	981	—	Q_1+Q_2	—	101	976
4	1612	$3Q_2$	—	—	110	1608
5	1762	—	—	$4Q_1$	002	1760
6	2064	—	Q_1+3Q_2	—	111	2048
7	2151	$4Q_2$	—	—	200	2144
8	2321	—	—	$4Q_1+Q_2$	102	2296
9	2595	—	Q_1+4Q_2	—	201	2584
10	3384	—	—	$4Q_1+3Q_2$	112	3368
11	3754	$7Q_2$	—	—	210	3752
12	3918	—	—	$4Q_1+4Q_2$	202	3904
13	4195	—	Q_1+7Q_2	—	211	4192
14	4516	—	—	—	103	4496
15	4831	$9Q_2$	—	—	300	4824
16	5261	—	Q_1+9Q_2	—	301	5264

зоне Q_{hk0} относятся Q_2, Q_4, Q_7, Q_{11} и Q_{15} , т.е. для Q_1 индекс $l \neq 0$. Ряд N в $Q_N = Q_1 + NQ_2$ также соответствует ряду $h^2 + k^2 + hk$, т.е. Q_1 следует приписать индекс 001, начиная с $l = 1$. И в этом случае индигирование не представляет труда. Рассмотренная методика индигирования приносит успех, если удастся однозначно выделить зону Q_{hk0} . Индигирование усложняется при $c/a \gg 1$. В этом случае к зоне $hk0$ относится сравнительно небольшое число линий и первых линий среди них нет. Это же относится и к зоне с постоянными l . Аналитический способ индигирования и здесь имеет преимущества перед графическим.

В качестве примера индигирования рентгенограммы вещества с большим c/a рассмотрим случай $Ba_3Tm_4O_9$. Величины Q_3 приведены в табл. 14. Для Q_1 и Q_2 не удастся найти соотношений, характерных для тетрагональной и гексагональной сингоний, если не считать случайного $Q_5 : Q_1 \approx 3 : 1$ (других членов ряда нет). Для Q_3 в качестве начального члена ряда находим $Q_3 : Q_{12} : Q_{16} \approx 1 : 3 : 4$ (что характерно для

Индицирование рентгенограммы $\text{Ba}_3\text{Tm}_4\text{O}_9$

№	Q_3	Q_{hkl_1}	Q_{hkl_2}	hkl	Q_B
1	428	—	Q_1	102	427
2	764	—	Q_2	105	764
3	1090	Q_3	—	110	1090
4	1148	—	—	107	1149
5	1290	—	—	009	1299
6	1855	—	Q_2+Q_3	205	1853
7	2244	—	—	207	2239
8	2312	—	—	0012, 1011	2310, 2304
9	2392	—	—	119	2389
10	2611	—	Q_1+2Q_3	212	2607
11	2945	—	Q_2+2Q_3	215	2943
12	3269	$3Q_3$	—	300	3269
13	3335	—	—	217	3328
14	3398	—	—	1112	3400
15	3507	—	—	1014	3507
16	4363	$4Q_3$	—	220	4358
17	4474	—	—	1016	4464
18	4593	—	—	2014	4597
19	4776	—	Q_1+4Q_3	312	4786
20	4980	—	—	314	4978
21	5124	—	Q_2+4Q_3	315	5123
22	5255	—	—	2113	5253
23	5511	—	—	317	5508
24	5577	—	—	3012	5579
25	5687	—	2	2114	5686
26	6146	—	—	1019	6154
27	6289	—	—	1118	6280
28	6599	—	2	407	6597
29	6664	—	—	2212	6668

гексагональной сингонии), 7 $Q_3 > Q_{\text{max}}$, чем объясняется отсутствие остальных членов ряда. Рассмотрим ряды $Q_1 + NQ_3$ и $Q_2 + NQ_3$ (отвечающие отражениям типа hkl_1 и hkl_2). В первом случае N принимает значения 2 и 4, во втором — 1, 2 и 4, что характерно для ряда $(h^2 + k^2 + hk - 1)/3$ (см. табл. 11). Это дает основания не принимать во внимание соотношение $Q_1 : Q_2 \approx 9 : 16$, что соответствовало бы индексам 003 и 004, и приписать обоим линиям индексы $10l$, а Q_3 — индекс 110.

Таким образом,

$$A = 1090 : 3 = 363,3.$$

Следовательно,

$$Q_{00l_1} = Q_1 - A = 65; \quad Q_{00l_2} = Q_2 - A = 401,$$

$$Q_{00l_1} : Q_{00l_2} \approx 4 : 25.$$

Поскольку Q_{00l_1} и Q_{00l_2} должны относиться друг к другу, как квадраты целых чисел, простейшие индексы, которые можно им приписать, — 002 и 005, т.е. линии Q_1 следует приписать индекс 102, а Q_2 — 105; $C \approx \frac{1}{25}(Q_2 - A) \approx 16$. Прежде всего интересно посмотреть, присутствуют ли отражения типа $00l$, для которых $Q = Cl^2$ (при этом следует иметь в виду, что из-за неблагоприятного фактора повторяемости их интенсивность обычно невелика). Удастся найти только $Q_5 = Q_{009}$ и $Q_8 = Q_{012}$. Представляет интерес также ряд Q_{10l} , так как при $A \gg C$ он должен включать большое число членов. Расчет показывает, что индексы типа $10l$ могут быть приписаны Q_4 , Q_8 , Q_{15} , Q_{17} , Q_{26} . Зная ориентировочные значения A и C , нетрудно провести индизирование остальных линий рентгенограммы (см. табл. 14). При этом уже в самом начале обращало на себя внимание, что среди отражений $hk0$ присутствовали только линии с $h - k = 3n$, среди $10l$ — с $l \neq 3n$ и среди $00l$ — с $l = 3n$. Эти запреты характерны для ромбоэдрической ячейки, для которой (при индизировании в гексагональной установке) возможны только индексы, удовлетворяющие условию $h - k + l = 3n$. Поскольку линии с индексами $h0l$ и $0kl$ на рентгенограммах порошка совпадают, а может присутствовать (при $h \neq 3n$) только одна из них (точнее или $h0l$ и $0k\bar{l}$ или $h0\bar{l}$ и $0kl$), то это следует учесть при написании индексов. Коэффициент m (отношение числа возможных линий к числу найденных) равен 2, т.е. довольно сильно отличается от 1, отсутствуют линии с индексами определенного типа (с $l = 1, 2, 3, 4, 6, 10, 11$ и т.д.). Параметр $M_{20} = 16$.

В двух предыдущих случаях (Li_4ClO_5 и UV_2O_6) значения M_{20} равны 15,1 и 16,5 соответственно, хотя $m = 1$ и 1,06 соответственно. Это случайное совпадение объясняется тем, что оба вещества снимались в камере РКД-57 и величина M_{20} в основном определяется большой величиной 2θ при $N_{20} \approx 20$, в случае $Ba_3Ti_4O_9$ съемка производилась в камере-монокроматоре, точность промера выше, но $m = \frac{n_1}{n_3} \approx 2$ и $N_{20} \approx 40$.

Если на рентгенограмме меньше двадцати линий, то качество индицирования можно охарактеризовать M_H , аналогичным M_{20} : $M_H = \frac{Q_H}{2EN_H}$. Величины M_H и M_{20} обычно близки. Так, для Li_4CO_5 $M_{10} = 15,5$, что близко к M_{20} .

В некоторых случаях малая химическая стойкость соединений делает невозможным точное экспериментальное определение плотности. Приблизительно объем, приходящийся на формульную единицу, может быть вычислен по аддитивной схеме: $V_{AB} = V_A + V_B$, где V_{AB} , V_A и V_B – объемы, приходящиеся на формульную единицу. Может быть использован и расчет по ионным инкрементам, предложенный Бильцем. Если не происходит резких изменений координационных чисел, то объем сложных окисных соединений равен сумме объемов исходных окислов, например,

$$V_{Ba_3Tm_4O_9} \approx 3V_{BaO} + 2V_{Tm_2O_3} = 270,5 \text{ Å}^3;$$

$$Z = V_{\text{ячейки}} / V_{Ba_3Tm_4O_9} = 793,2 / 270,5 = 2,93 \approx 3.$$

Для ромбоэдрической ячейки в гексагональной установке минимальная кратность правильных систем точек равна 3, т.е. найденная ячейка имеет минимальный возможный объем.

К сожалению, далеко не всегда отмеченные критерии правильности индицирования используются авторами работ, в которых параметры решетки определяются индицированием рентгенограмм порошка.

4.4. Аналитический метод индицирования дебаеграмм ромбических кристаллов (метод Хесса–Липсона)

Квадратичная формула для ромбической сингонии имеет вид

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

или

$$\sin^2 \theta_{hkl} = A'h^2 + B'k^2 + C'l^2 \quad (A' = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{a^2} \text{ и т.д.}).$$

Нетрудно видеть, что

$$\sin^2 \theta_{h00} = A'h^2; \sin^2 \theta_{0k0} = B'k^2; \sin^2 \theta_{00l} = C'l^2;$$

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \sin^2 \theta_{h00} + \sin^2 \theta_{0k0} + \sin^2 \theta_{00l}.$$

Отсюда следует, например,

$$\sin^2 \theta_{00l} = \sin^2 \theta_{hkl} - \sin^2 \theta_{hk0}.$$

В основе метода Хесса-Липсона лежит предположение, что среди разностей $\Delta \sin^2 \theta$ наиболее часто будут встречаться разности, соответствующие $A'h^2$, $B'k^2$, $C'l^2$. Таким образом, если мы найдем $\Delta \sin^2 \theta$ (при этом можно будет ограничиться значениями $\Delta \sin^2 \theta$, меньшими какой-то определенной величины, например, 0,10–0,20) и выберем из них повторяющиеся наиболее часто, то, вероятно, эти значения $\Delta \sin^2 \theta$ будут соответствовать A' , B' , C' , возможно, увеличенным в n^2 раз. Величины $\Delta \sin^2 \theta$ удобно представлять в виде графика, на котором по оси абсцисс отложены значения $\Delta \sin^2 \theta$ (масштаб зависит от точности определения этих величин). На график наносят вертикальные отрезки, соответствующие $\Delta \sin^2 \theta$; если разности встречаются повторно, высота отрезков соответственно увеличивается.

Рассмотрим конкретный пример применения метода Хесса-Липсона – индентирование рентгенограммы безводной буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ¹. В табл. 15 приведены значения $\sin^2 \theta$ и интенсивностей для $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

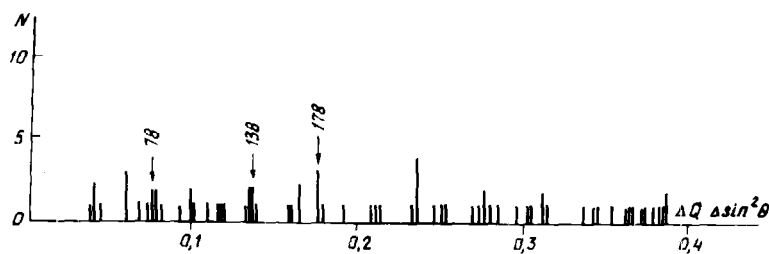


Рис. 16. График $\Delta \sin^2 \theta$ для $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Составляем таблицу разностей $Q_n - Q_m$ (табл. 16). При составлении таблицы можно ограничиться разностями, не

¹ Dasgupta D.R., Banerjee K.B. // Proc. Nat. Inst. Sci. India. 1956, Vol. 22, p. 140.

Индексирование рентгенограммы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (излучение CuK_α)

№	I	$\sin^2 \theta_3 \cdot 10^4$	hkl	$\sin^2 \theta_B \cdot 10^4$
1	50	78	010	78
2	100	138	100	138
3	10	178	002	178
4	100	216	110	216
5	10	256	012	256
6	100	316	102	316
			020	312
7	100	392	112	394
8	50	494	121	494
			022	490
9	20	554	200	552
10	20	630	210	630
			122	630
11	20	678	211	674
12	50	747	031	746
13	50	840	130	840
14	20	908	221	908
15	30	1018	132	1018
16	50	1293	041	1293
17	50	1432	141	1431
			321	1598
18	50	1598	006	1598
19	20	1680	016	1680
20	20	1813	035	1814
21	20	1986	331	1988

превышающими $\Delta Q = 0,900$ или даже $0,400$. При этом, конечно, следует вычислить возможно большее число ΔQ (в таблице приведена только часть значений).

Представленный на рис. 16 график построен по всем значениям $\Delta Q < 0,400$. С наибольшей частотой повторяются ΔQ , равные 76–78, 136–138 и 176–180. Такие значения Q есть и среди исходных Q_3 . Среди значений $\Delta Q < 78$ есть $\Delta Q = 40$ и $\Delta Q = 60$. Они также повторяются довольно часто и равны разностям между 178 и 138, а также 138 и 78. Этим ΔQ в списке Q_3 нет.

Между количеством линий на рентгенограммах ромбических веществ и параметрами A' , B' , C' обратной решетки (в единицах $\sin^2 \theta$) имеет место следующее приближенное соотношение:

$$A' \approx B' \approx C' \approx 0,4 \frac{\sin^2 \theta_{\max}}{\sqrt{M^2}}, \text{ или } V \approx 4M d^3_{\min},$$

Значения $\Delta\theta$ для $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

n	m							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2	60							
3	100	40						
4	138	78	38					
5	178	118	78	40				
6	238	178	138	100	60			
7	314	254	214	174	136	76		
8	416	356	316	278	238	178	102	
9	476	416	376	338	298	238	162	60
10	552	492	452	414	374	314	238	136
11	596	536	496	458	418	358	282	180
12	669	609	569	531	491	431	355	253
13	762	702	662	624	584	524	448	346
14	830	770	730	692	652	592	516	414
15	940	880	840	802	762	702	626	524

где M -- число линий на рентгенограмме в интервале углов от 0 до $\theta_{\max}$ (или с $d > d_{\min}$), V -- объем ячейки.

Подставляя в это уравнение $\sin^2 \theta_{\max} = 0,2$ и $M = 21$, находим $A' \approx B' \approx C' \approx 0,0105$, т.е. порядок величины близок к выбранным ΔQ , которые использованы как квадраты периодов обратной решетки (в единицах $\sin^2 \theta$). Приняв $A' = 0,0138$, $B' = 0,0078$ и $C' = 0,0178$, можно проиндексировать большую часть линий (за исключением 11, 12, 14, 15, 21).

То что часть линий не индексируется, свидетельствует о не совсем правильном выборе параметров ячейки: по крайней мере один из них должен быть увеличен. Посмотрим, встречаются ли среди ΔQ величины, близкие к 19,5; 34,5; 44,5 (A' , B' , C' , деленные на 4). Как нетрудно видеть, только 44 встречается один раз, а остальные величины и вовсе не встречаются. Это, возможно, свидетельствует о необходимости увеличения периода c в 2 раза. Если принять $A' = 0,0138$, $B' = 0,0078$, а $C' = 0,00445$, то индексируются все линии, причем те из них, которые индексировались с $C' = 0,0178$, имеют четный индекс l . Из таблицы индексирования видно, что возможны лю-

бые комбинации индексов hkl , исключая $00l$ с $l \neq 2n$ (это соответствует пространственной группе $P22_1$).

Если взять параметры $a = 6,533 \text{ \AA}$, $b = 8,730 \text{ \AA}$, $c = 11,54 \text{ \AA}$, рассчитанные из A' , B' , C' , то получаем $\rho_B = 2,05$ при $Z = 4$, что достаточно близко к $\rho_S = 2,1 \text{ г/см}^3$, хотя обычно $\rho_B \geq \rho_S$; $M_{20} = 15$.

В данном случае индигирование по методу Липсона облегчалось тем, что, как оказалось, безводная бура имеет примитивную ячейку, т.е. систематических погасаний почти нет. Для непримитивных ячеек ΔQ , равные A , B , C , полностью или частично отсутствуют, тем более что величины $4A$, $4B$, $4C$, которые могут присутствовать и встречаться довольно часто, будут значительно больше минимальных Q . Это затрудняет применение метода Липсона для непримитивных ромбических ячеек.

Предложены и другие методы индигирования дебаеграмм ромбических кристаллов, но они не нашли широкого применения, и мы их рассматривать не будем. В основе большинства из них лежит метод перебора индексов для первых линий.

4.5. Индигирование дебаеграмм методом Ито

Как уже указывалось, совокупность векторов, направлений которых совпадают с нормальными к плоскостям в кристаллической решетке, а величина обратно пропорциональна межплоскостным расстояниям, образуют обратную решетку. При исследовании монокристаллов удается определить пространственное расположение узлов обратной решетки, из рентгенограмм порошка только набор расстояний до узлов обратной решетки. Зная параметры прямой решетки, можно рассчитать параметры обратной решетки, и наоборот. Для этого могут быть использованы соотношения, приведенные в 3.3.

Задача индигирования дебаеграмм для кристаллов любой сингонии сводится к нахождению параметров a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* в уравнении

$$1/d_{hkl}^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* +$$

$$+ 2kl\theta^*c^*\cos\alpha^* + 2hla^*c^*\cos\beta^*,$$

$$\text{или } Q_{hkl} = h^2A + k^2B + l^2C + hkD_1 + klD_2 + hlD_3$$

(Q_{hkl} может быть выражено как в $1/d^2$, так и в $\sin^2\theta$).

Каждое значение $1/d$, найденное из порошкограмм, соответствует величине одного из векторов обратной решетки. Если правильно заданы три вектора обратной решетки, их величина и направление, то можно найти все узлы обратной решетки в том случае, если она является примитивной. Это предложил метод выбора шести линий на рентгенограмме, определяющих длину и направление трех некопланарных векторов обратной решетки. В качестве векторов обратной элементарной ячейки можно выбрать три любых некопланарных вектора, однако такая элементарная ячейка может не быть примитивной.

Для двумерной обратной решетки, построенной, например, на векторах a^* и b^* , справедливо следующее соотношение:

$$Q_{hk0} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + 2 hka^*b^* \cos\beta^*,$$

или

$$\begin{aligned} Q_{hk0} &= h^2A + k^2B + hkD_1; \\ Q_{hk0} + Q_{h\bar{k}0} &= 2(Q_{h00} + Q_{0k0}); \end{aligned}$$

а также

$$Q_{hk0} - Q_{h\bar{k}0} = 2hkD_1.$$

Задав два небольших значения Q в качестве $Q_{100} = A$ и $Q_{010} = B$, можно, используя это соотношение, определить величину D_1 , если только выбрать пары значений Q , удовлетворяющих приведенным условиям.

Если полученная двумерная ячейка примитивная, то любое значение Q , не принадлежащее к группе Q_{hk0} , будет совместно с Q_{100} и Q_{010} образовывать тройку некопланарных

векторов. Из этой совокупности векторов выбирают Q_{001} и аналогичным образом определяют углы между векторами α^* и β^* , точнее, зависящие от них D_2 и D_3 . Если заданная таким образом обратная решетка примитивна, то, рассчитав значения Q_{hkl} , удастся проиндексировать всю рентгенограмму. Если же она не примитивна, то проиндексируется только часть линий — $1/n$ от их числа, где n — число узлов на ячейку. В этом случае индексирование должно быть проведено заново.

Найденная таким образом элементарная примитивная обратная ячейка задает все узлы обратной решетки, но может и не обладать ее симметрией, однако, построив трехмерную обратную решетку, можно выбрать решетку, учитывающую симметрию.

Рассмотрим конкретный случай индексирования рентгенограммы порошка методом Ито — индексирование $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹.

В табл. 17 приведены значения $Q_s = \sin^2 \theta \cdot 10^4$ для этого соединения. Линии на рентгенограмме были несколько размыты; но часть из них выделялась своей резкостью, на основании чего было предложено, что они относятся к одной зоне Q_{hk0} (в таблице они выделены). Это не является обязательным приемом, но выделение линий, отличающихся резкостью или текстурованных, очень часто помогает выделению зоны Q_{h00} или Q_{hk0} .

Среди этого набора Q_1 и Q_3 имеют наименьшие значения, они принимаются за Q_{100} и Q_{010} . Находим соотношения типа

$$m^2 Q_{hkl} \approx n^2 Q_{h_1 k_1 l_1}; \quad 4Q_1 \approx Q_{10};$$

$$9Q_1 \approx Q_{31}; \quad 4Q_3 \approx Q_{19}.$$

Отыскание таких соотношений, соответствующих отражениям разных порядков от одного семейства плоскостей, позволяет уточнить значения Q первых линий.

Итак,

$$\begin{aligned} Q_{100} &= 166,1; & Q_{010} &= 261,1; \\ Q_{200} &= 664,4; & Q_{020} &= 1044,1; \\ Q_{300} &= 1494,9. \end{aligned}$$

¹De Wolff P.M. // Acta Cryst. 1957. Vol.10, №9. P.590.

N	Q_3	hkl	Q_8	N	Q_3	hkl	Q_8
1	165,9	100	166,1	17	935,8	020	936,0
2	175,1	001	175,5	18	1005,5	021	1005,1
3	261,2	110	261,1	19	1045,2	220	1044,1
4	356,0	101	356,6	20	1092,4	121	1091,0
5	463,9	011	462,7	21	1103,3	112	1104,7
6	474,0	111	474,8	22	1147,7	221	1143,5
7	539,0	110	539,1	23	1178,2	210	1176,4
8	620,6	210	620,4	24	1217,9	021	1217,9
9	643,9	111	646,4	25	1277,0	212	1276,0
10	665,5	200	664,4	26	1312,1	310	1313,2
11	701,9	002	702,0	27	1367,1	212	1368,8
12	773,7	211	772,5	28	1380,6	120	1380,1
13	823,4	120	824,1	29	1436,8	121	1434,2
14	835,4	102	838,1	30	1479,9	311	1479,2
15	869,5	201	869,9	31	1497,0	300	1494,9
16	899,2	102	898,1			311	1494,6

Переходим к отысканию Q , удовлетворяющих уравнениям

$$Q_{hk0} + Q_{h\bar{k}0} = 2(Q_{h00} + Q_{0k0})$$

и прежде всего с $hk0$, равными 110, 120, 210, т.е. с небольшими hk :

$$2(Q_{100} + Q_{010}) = 854,4.$$

Линиями $Q_{1\bar{1}0}$ могут быть только с $Q < 427,2$, т.е. 175,1 и 356,0 – обе не относятся к зоне, выделенной по резкости линий. Отражения с $Q = 854 - 175 = 679$ и $854 - 356 = 498$ в списке отсутствуют, т.е. по крайней мере одной из линий $1\bar{1}0$ и 110 на рентгенограмме нет.

Так же проверяем линии $1\bar{2}0$ и 120 , $2\bar{1}0$ и 210 . Находим, что

$$2(4Q_{100} + Q_{010}) \approx Q_7 + Q_{26}$$

Это позволяет вычислить в уравнении

$$Q_{hk0} = Ah^2 + Bk^2 + D_{1hk}$$

величину D_1 в дополнение к известным $A = Q_{100}$ и $B = Q_{010}$, так как

$$D_1 = \frac{Q_{hk0} - Q_{hk0}}{2hk} = \frac{Q_{26} - Q_7}{4} = 193,5$$

Находим все возможные значения Q зоны $hk0$:

<u>1044,4</u>	<u>824,1</u>	<u>936,0</u>	<u>1380,1</u>		
<u>1313,2</u>	<u>620,4</u>	<u>261,1</u>	<u>234,0</u>	<u>539,1</u>	<u>1176,4</u>
			0	<u>166,1</u>	<u>664,4</u>
					<u>1494,9</u>

Затем аналогичным образом комбинируем линию $Q_1 = Q_{100}$ с оставшимися линиями (в первую очередь с небольшими Q) и находим еще одну зону (Q_{h0l})

<u>1426,4</u>	<u>898,1</u>	<u>702,0</u>	<u>838,1</u>	<u>1306,4</u>	
<u>869,9</u>	<u>356,6</u>	<u>175,5</u>	<u>326,6</u>	<u>809,9</u>	
		0	<u>166,1</u>	<u>664,4</u>	<u>1494,9</u>

Вообще говоря, в качестве единичных векторов A , B и C могут быть выбраны в каждой зоне любые две пары, ближайшие к началу отсчета. В первой зоне это могут быть, например, 166,1; 539,1; 234,0; 261,1 и т.д. Однако при выборе наименьших значений A , B и C выбираются углы между ними, более близкие к 90° .

Для поисков третьей зоны могут быть использованы значения Q_{010} , равные 234,0 и 261,1 (тем самым одновременно выбирается и D_1). Так, удастся найти следующую зону Q_{0kl} ¹:

	<u>1042,4</u>	<u>702,0</u>	<u>829,6</u>	<u>1425,2</u>
<u>1217,9</u>	<u>462,7</u>	<u>175,5</u>	<u>356,3</u>	<u>1005,1</u>
		0	<u>234,0</u>	<u>936,0</u>

¹ Выделены Q , присутствующие на рентгенограмме.

Таким образом, имеются 3 зоны: Q_{hk0} , Q_{h0l} , Q_{0kl} , т.е. известны величины $A = 166,1$; $B = 234,0$; $C = 175,5$ и D_1 , D_2 , D_3 , определяющие углы между ними:

$$D_1 = \frac{539,1 - 261,1}{2} = 139,0; \quad D_2 = \frac{356,6 - 326,0}{2} = 15,0;$$

$$D_3 = \frac{462,7 - 356,3}{2} = 53,2.$$

Для проверки правильности найденных параметров решетки и подтверждения, что выбранная ячейка является примитивной, следует провести индицирование всех линий рентгенограммы. При этом для двумерных зон индицирование уже приведено. Так, для зоны $hk0$

$k \backslash h$	-3	-2	-1	0	1	2	3
2	-	1044,4	824,1	936	1380,1	-	-
1	1313,2	620,4	261,1	234,1	539,1	1176,4	-
0	1494,9	664,1	166,1	0	166,1	664,1	1494,9

т.е. для $Q = 620,4$ индексами $hk0$ будут $2\bar{1}0$ или $\bar{2}10$. Это позволяет сразу внести в таблицу индексы двумерных зон. Для расчета трехмерных значений Q_{hkl} следует воспользоваться общей формулой:

$$Q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + D_1hk + D_2hl + D_3kl.$$

Вычислим, например, значения Q_{111} , $Q_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$, $Q_{1\bar{1}\bar{1}}$ и $Q_{\bar{1}1\bar{1}}$. Для всех четырех линий сумма первых трех слагаемых будет одинакова: $\Sigma = 576,6$. Из предыдущего уравнения следует

$$Q_{111} = \Sigma + D_1 + D_2 + D_3 = 782,8;$$

$$Q_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} = \Sigma - D_1 - D_2 - D_3 = 474,8;$$

$$Q_{1\bar{1}\bar{1}} = \Sigma - D_1 + D_2 - D_3 = 398,4;$$

$$Q_{\bar{1}1\bar{1}} = \Sigma + D_1 - D_2 - D_3 = 646,4.$$

Аналогично рассчитываются значения Q_{hkl} и с другими индексами¹.

В заключение следует подчеркнуть, что для успеха в случае

¹ Знаки D , рассчитанных из двумерных зон, не определены, поэтому при расчете Q_{hkl} необходимо проверить два варианта: все $D > 0$ или все $D < 0$.

применения способа Ито следует иметь возможно точные значения $\sin^2\theta$ - с точностью до пятого или, по крайней мере, четвертого знака после запятой. Кроме того, необходимо иметь значения Q для возможно малых θ . Оба требования выполняются только при использовании фокусирующих камер-монокроматоров.

Построив трехмерную обратную решетку, можно выявить и возможное повышение симметрии. Одним из указаний на более высокую симметрию является совпадение значительного числа линий с разными индексами.

$$\begin{aligned} \text{По найденным значениям } A &= \frac{\lambda^2 Q^{*2}}{4}; \quad B = \frac{\lambda^2 \theta^{*2}}{4}; \\ C &= \frac{\lambda^2 c^{*2}}{4}; \quad D_1 = \frac{\lambda^2 Q^* \theta^*}{2} \cos \gamma^*; \\ D_2 &= \frac{\lambda^2 \theta^* c^*}{2} \cos \alpha^*; \quad D_3 = \frac{\lambda^2 Q^* c^*}{2} \cos \beta^* \end{aligned}$$

рассчитывают Q^* , θ^* , c^* , $\cos \alpha^*$, $\cos \beta^*$, $\cos \gamma^*$; а затем параметры a , b , c , α , β , γ прямой решетки. Контролем правильности определения параметров может служить расчет плотности и сравнение ее с экспериментальной:

$$\begin{aligned} a &= 5,86 \text{ \AA}; \quad b = 6,39 \text{ \AA}; \quad c = 5,43 \text{ \AA}; \\ \alpha &= 110,55^\circ; \quad \beta = 97,11^\circ; \quad \gamma = 89,90^\circ. \end{aligned}$$

Представляется, что метод Ито принципиально может быть использован для индицирования рентгенограммы порошка любого вещества. Тем не менее он применяется сравнительно редко и не всегда приводит к успеху.

Можно указать три причины, препятствующие широкому использованию метода Ито:

1. Экспериментально определяются не все возможные значения межплоскостных расстояний d для интервала $d \gg d_{\min}$. Очень часто отсутствуют данные, относящиеся к небольшим значениям углов θ (большим d), и не могут быть зафиксированы значения d , которым отвечает интенсивность ниже определенного предела.

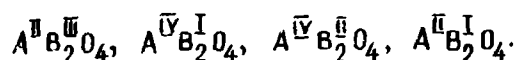
2. Часть величин a_{hkl} может иметь очень близкие значения, и на рентгенограммах соответствующие им линии совпадают.

3. Значительные вычислительные трудности при воссоздании трехмерной обратной решетки (на базе элементарной ячейки с минимальным объемом, но возможно заниженной симметрией) и последующем переходе к ячейке с более высокой симметрией.

4.6. Метод подбора изоструктурного соединения

Этот метод обычно дает надежные результаты. Основное затруднение – подбор изоструктурного соединения, для которого имелись бы надежные данные. Первоначально производится сопоставление расположения линий при небольших углах. В том случае когда удастся подобрать такое соединение, используется совпадение индексов линий с близкими значениями d . Изоструктурные соединения подбираются среди веществ аналогичного состава с примерно теми же соотношениями ионных радиусов.

Рассмотрим индифференцирование дебаеграммы SrSm_2O_4 методом подбора изоструктурного соединения. Такое соединение следует искать среди соединений типа AB_2O_4 и AB_2F_4 :



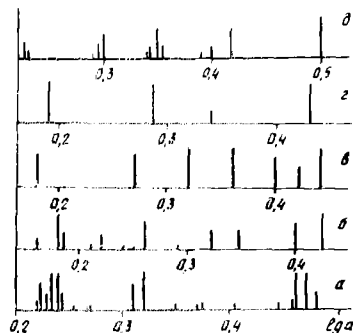
У трех последних соединений размеры атома А обычно меньше размеров атома В. Поэтому в первую очередь ограничимся соединениями типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ (т.е. такими, у которых $r_{\text{A}^{2+}} > r_{\text{B}^{3+}}$).

На рис. 17 приведены штрихдиаграммы SrSm_2O_4 и ряда типичных соединений AB_2O_4 (CaCr_2O_4 , CaFe_2O_4 , SrV_2O_4 , BaAl_2O_4).

Как видно из рисунка, наибольшее сходство наблюдается между штрихдиаграммами CaFe_2O_4 и SrSm_2O_4 , особенно если учесть изменение объема, которое должно было привести к сдвигу линий SrSm_2O_4 вправо.

Сопоставим рентгенометрические данные для этих соединений (табл. 18). Из таблицы видно, что первым ярким линиям на рентгенограмме CaFe_2O_4 соответствуют яркие двойные линии в случае SrSm_2O_4 . У феррита кальция, имеющего ромбическую решетку, каждая из этих линий является

Рис. 17. Штрихдиаграммы соединений: а - SrSm_2O_4 ; б - CaFe_2O_4 ; в - CaCr_2O_4 ; г - SrV_2O_4 ; д - BaAl_2O_4



суммарной линией, соответствующей отражению от двух плоскостей. Следующим трем линиям феррита кальция с индексами 131, 311 + 420 и 141 соответствуют линии со значениями Q : 0,1545 (131), 0,1760 и 0,1820 (311 и 420), 0,2010 (141). Из Q_{131} и Q_{141} можно вычислить (хотя и не очень точно) величину Q_{010} :

$$Q_{010} = \frac{Q_{141} - Q_{131}}{7} = 0,00665.$$

Зная Q_{010} , находим $Q_{040} = 0,1063$. Точность вычисления невелика, так как экспериментальные ошибки в определении Q_{131} и Q_{141} могут суммироваться и затем примерно удваиваются. Ближайшая к 0,1063 экспериментальная величина равна 0,1110; ей и приписывается индекс 040. В таком случае следующей линии $Q = 0,1162$ следует приписать индекс 320 (на дебаеграмме феррита кальция эти две линии сливаются). Теперь можно уточнить величину Q_{010} и вычислить Q_{100} :

$$Q_{010} = 0,00695,$$

$$Q_{100} = \frac{Q_{320} - Q_{020}}{9} = 0,0098.$$

В свою очередь это позволяет проиндцировать $Q = 0,1760$ и $Q = 0,1820$. У феррита кальция эти линии сливаются и им соответствуют индексы 311 и 420:

$$Q_{420} = 16Q_{100} + 4Q_{010} = 0,1846, \text{ т.е. } Q_{311} = 0,1760.$$

Таблица 18

Рентгенометрические данные для CaFe_2O_4 и SrSm_2O_4

CaFe_2O_4		SrSm_2O_4			
I	hkl	I	Q_3	hkl	Q_B
100	{040	40	0,1110	040	0,1096
	{320	100	0,1162	320	0,1158
65	{121	100	0,1192	121	0,1188
	{201	20	0,1207	201	0,1208
—	211	5	0,1285	211	0,1277
20	131	10	0,1545	131	0,1530
25	{311	5	0,1760	311	0,1768
	{420	5	0,1820	420	0,1846
15	141	5	0,2010	141	0,2010
40	{241	100	0,2316	241	0,2304
	{401	70	0,2387	401	0,2388
20	260	5	0,2883	260	0,2859
—	251	5	0,2906	251	0,2921
—	530	5	0,3100	530	0,3072
20	360	40	0,3262	002	0,3262
	{600	100	0,3355	360	0,3350
20	{161	100	0,3393	161	0,3380
	{441	40	0,3479	441	0,3483
25	{002	70	0,3539	600	0,3536
	{521			521	0,3545
15	261	20	0,3671	261	0,3674

Поскольку $Q_{120} = 0,0376$ меньше $Q_{200} = 0,0392$, то

$$Q_{121} = 0,1192, \text{ а } Q_{201} = 0,1207.$$

Из Q_{131} , Q_{141} , Q_{311} , Q_{201} и Q_{121} теперь можно вычислить Q_{001} (приблизительно). Опуская промежуточные выкладки, получаем $Q_{001} = C_{\text{ср}} = 0,0813$ (из $Q_{121} - 0,0815$; $Q_{311} - 0,0808$; $Q_{201} - 0,0816$; $Q_{141} - 0,0802$ и $Q_{131} - 0,0822$). Разброс велик, но для последующего индирования эта точность достаточна. Расщепление линий на рентгенограмме SrSm_2O_4 по сравнению с ферритом кальция свидетельствует о значительном изменении отношения параметров. Поэтому непосредственное сопоставление затрудняется. Однако группе линий феррита кальция с индексами 360, 600, 161, 441, 002, 521, 261 соответствуют линии SrSm_2O_4 с Q , равными 0,3262–0,3671. Используя найденные ранее значения A , B и C , производим индирование до $Q = 0,3671$, в основном пользуясь индексами линий

феррита кальция. По вновь проиндексированным линиям уточняем значения параметров, используя которые, индексируем оставшуюся часть дебаеграммы SrSm_2O_4 . Конечно, при этом можно не ограничиваться теми индексами, которые указаны для CaFe_2O_4 , но необходимо соблюдать правила запрета для пространственной группы $Pnam$, найденной для CaFe_2O_4 . Конечные значения параметров решетки SrSm_2O_4 : $a = 10,11 \text{ \AA}$; $b = 12,11 \text{ \AA}$; $c = 3,510 \text{ \AA}$ ¹.

На приведенном примере видны основные трудности индексирования с использованием изоструктурного соединения: трудность подбора такого соединения, наложение линий с разными индексами, изменение взаимного расположения линий при сравнительно небольшом изменении отношения параметров и, наконец, изменение относительной интенсивности линий вследствие разной рассеивающей способности атомов в обоих соединениях; разница в координатах практически не скажется на интенсивностях первых линий. Однако несмотря на все трудности, проведенное достаточно тщательно индексирование по дебаеграмме изоструктурного соединения дает надежные результаты.

Некоторую помощь при этом могут оказать соответствующие таблицы в справочнике Л.И.Миркина, хотя они и охватывают только вещества, кристаллизующиеся в кубической, тетрагональной и гексагональной сингониях. Еще раз напомним, что можно пытаться индексировать только дебаеграммы однофазных препаратов (или по крайней мере дебаеграммы многофазных препаратов, но только после предварительного рентгенофазового анализа).

4.7. Применение метода гомологии при индексировании дебаеграмм

Многие сложные структуры можно рассматривать как искажение более простых структур с высокой симметрией. Иногда при этом следует изменить направление и величину векторов решетки, что приводит к изменению индексов линий на дебаеграмме. Такая же задача возникает и при описании одной и той же ячейки в разных установках. Допус-

¹Исходные значения a были рассчитаны в кХ , конечные в $\text{\AA}$; $1\text{кХ} = 1,00202\text{\AA}$.

тим, что векторы новой ячейки $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ связаны с векторами исходной ячейки $\mathbf{a}_0$, $\mathbf{b}_0$, $\mathbf{c}_0$ следующими соотношениями:

$$\begin{aligned}\mathbf{a} &= m_{11} \mathbf{a}_0 + m_{12} \mathbf{b}_0 + m_{13} \mathbf{c}_0; \\ \mathbf{b} &= m_{21} \mathbf{a}_0 + m_{22} \mathbf{b}_0 + m_{23} \mathbf{c}_0; \\ \mathbf{c} &= m_{31} \mathbf{a}_0 + m_{32} \mathbf{b}_0 + m_{33} \mathbf{c}_0.\end{aligned}$$

Тогда плоскости с индексами $h_0 k_0 l_0$ в первой ячейке будут в новой ячейке соответствовать индексы hkl , вычисляемые по соотношениям:

$$\begin{aligned}h &= m_{11} h_0 + m_{12} k_0 + m_{13} l_0; \\ k &= m_{21} h_0 + m_{22} k_0 + m_{23} l_0; \\ l &= m_{31} h_0 + m_{32} k_0 + m_{33} l_0,\end{aligned}$$

что сокращенно можно записать, используя матрицу:

$$\begin{vmatrix} a \\ b \\ c \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{vmatrix} = A_{ij} \times \begin{vmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{vmatrix}; \quad \begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix} = A_{ij} \times \begin{vmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{vmatrix}$$

Величина определителя $\det A$ матрицы показывает, во сколько раз меняется объем ячейки при выборе новых векторов.

Рассмотрим сначала переход от кубической ячейки к соответствующей ей гексагональной. Такой переход возможен, поскольку в кубической ячейке имеются оси 3-го порядка. Их направления совпадают с направлениями объемных диагоналей. Кратчайшими, перпендикулярными к оси 3, трансляциями будут трансляции по диагоналям граней кубической ячейки. Так как три направления в гексагональной ячейке равноценны, обозначим их $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$. Из рис. 18 видно:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= \mathbf{a}_k - \mathbf{b}_k; & \mathbf{a}_2 &= \mathbf{b}_k - \mathbf{c}_k; \\ \mathbf{a}_3 &= \mathbf{c}_k - \mathbf{a}_k; & \mathbf{c} &= \mathbf{a}_k + \mathbf{b}_k + \mathbf{c}_k.\end{aligned}$$

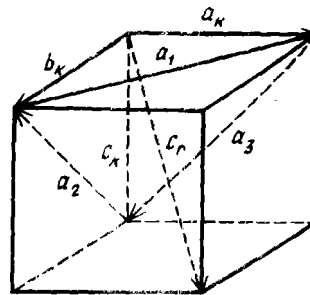


Рис. 18. Переход от кубической ячейки с векторами a_k, b_k, c_k к гексагональной с векторами a_1, a_2, a_3, c_1 .

Как известно, иногда в гексагональной ячейке положение плоскости задается четырьмя индексами $hkil$, причем $i = -(h + k)$. Нетрудно видеть, что $a_3 = -(a_1 + a_2)$. Для вычисления индексов плоскостей в гексагональной установке записываем матрицу перехода:

$$\begin{vmatrix} h \\ k \\ i \\ l \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ \bar{1} \\ 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \bar{1} \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 \\ \bar{1} \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} h_k \\ k_k \\ l_k \end{vmatrix}$$

Линия с индексами $hk0$ (в кубической ячейке) на дебаеграмме является суммой линий с индексами $hk0, h0l, 0kl$ и т.д., различающихся порядком и знаками индексов, что нужно иметь в виду при определении индексов той же линии в гексагональной установке. При этом плоскости, отличающиеся только порядком индексов и знаком l , будут иметь одно и то же межплоскостное расстояние и отражения от семейств этих плоскостей на дебаеграмме будут сливаться (это, конечно, относится и к плоскостям с индексами $hkil$ и $\bar{h}\bar{k}\bar{i}\bar{l}$).

Рассмотрим пример перехода от одной ячейки к другой в том случае, когда коэффициенты m_{ij} или часть их не являются целыми числами. Это имеет место, например, при сопоставлении ячейки Ti_5O_9 с ячейкой рутила TiO_2 . Соединение Ti_5O_9 — член гомологического ряда Ti_nO_{2n-1} — имеет структуру, производную от структуры рутила. Так как избыточный (по сравнению с TiO_2) атом титана внедряется в одну из октаэдрических пустот (центр которой в ячейке

рутила имеет координаты $0, 1/2, 1/2$), коэффициенты в одном из уравнений не являются целыми числами:

$$\alpha = -\alpha_0 + c_0; \quad \theta = \alpha_0 + \theta_0 + c_0; \quad c = \alpha_0 - \frac{3}{2}\theta_0 + \frac{1}{2}c_0.$$

Наиболее яркие линии дебаеграммы Ti_5O_9 соответствуют линиям рутила; поэтому целесообразно рассчитать, какие же они будут иметь индексы в новой ячейке. Матрица перехода:

$$Ti_5O_9 \begin{matrix} h= \\ k= \\ l= \end{matrix} \begin{pmatrix} h_0 & k_0 & l_0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & -3/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad \text{или} \quad \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = A_{ij} \times \begin{pmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{pmatrix}$$

Линии с индексами 101 (одной из ярких линий на дебаеграмме рутила) будут в случае Ti_5O_9 соответствовать следующие линии:

рутил	Ti_5O_9									
1 0 1	0	2	3/2	0	2	1	и	0	2	2)
1 0 1	2	0	1/2	2	0	1	и	2	0	0)
0 1 1	1	2	1							
0 1 1	1	0	2							

В тех случаях, когда получаются дробные значения индексов ($023/2$), на рентгенограмме возможно присутствие линий с ближайшими целочленными индексами (022 и 021). Все члены гомологического ряда Me_nO_{2n-1} имеют однотипные матрицы перехода (n входит в состав некоторых коэффициентов). Это позволяет сразу рассчитать параметры решетки всех членов гомологического ряда и проиндцировать дебаеграммы этих соединений.

Когда исходная ячейка не искажена, переход к другой установке сопровождается увеличением количества индексов, которые могут быть приписаны линиям дебаеграммы. При искажении решетки эти линии могут иметь различные значения d и вместо одиночных линий, присутствовавших на рентгенограмме вещества с неискаженной структурой, появляется группа линий. В зависимости от типа искажения решетки и индексов исходной линии число этих линий может быть различным, что позволяет решить и обратную задачу: установить тип искажения решетки по числу линий, образуя-

Кубическая гранецентрированная решетка

Таблица 19

№ типа иска- жения	Сингония	Число линий на дебаеграмме					
		111	200	220	311	222	400
1	тетрагон.	1	2	2	2	1	2
2	тригон.	2	1	2	3	2	1
3	ромбич.	2	2	3	4	2	2
4	ромбич.	1	3	3	3	1	3
5	монокл.	2	3	4	6	2	3
6	монокл.	3	2	4	7	3	2
7	трикл.	4	3	6	12	4	3

Таблица 20

Кубическая объемно-центрированная решетка

№ типа иска- жения	Сингония	Число линий на дебаеграмме					
		110	200	211	220	310	222
1	тетрагон.	2	2	2	2	3	1
2	тригон.	2	1	3	2	2	2
3	ромбич.	3	3	3	3	6	1
4	ромбич.	3	2	4	3	4	2
5	монокл.	4	3	6	4	8	2
6	монокл.	4	2	7	4	6	3
7	трикл.	6	3	12	6	12	4

Таблица 21

Кубическая примитивная решетка

№ типа иска- жения	Сингония	Число линий на дебаеграмме						
		100	110	111	200	210	211	
1	тетрагон.	2	2	1	2	3	2	
2	тригон.	1	2	2	1	2	3	
3	ромбич.	3	3	1	3	6	3	
4	ромбич.	2	3	2	2	4	4	
5	монокл.	3	4	2	3	8	6	
6	монокл.	2	4	3	2	6	7	
7	трикл.	3	6	4	3	12	12	

Гексагональная решетка (двухслойная плотнейшая упаковка)

№ типа иска- жения	Сингония	Число на дебаеграмме							
		$10\bar{1}0$	0002	$10\bar{1}1$	1012	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}3$	$20\bar{2}0$	$11\bar{2}1$
1	ромбич.	2	1	2	2	2	2	2	2
2	монокл.	2	1	3	3	2	3	2	4
3	монокл.	2	1	4	4	2	4	2	3
4	монокл.	3	1	3	3	3	3	3	3
5	трикл.	3	1	6	6	3	6	3	6

щихся вместо одиночных линий исходного вещества.

Этот вопрос был подробно рассмотрен В.И.Михеевым для исходных кубических ячеек (гранецентрированной, объемно-центрированной и примитивной) и гексагональной, соответствующей гексагональной плотнейшей упаковке (двухслойной). Таблицы, составленные В.И.Михеевым, значительно облегчают применение принципа гомологии. Эти таблицы приводятся ниже с небольшими изменениями.

В табл. 19–22 указано число линий, на которые расщепляются линии исходной ячейки (причем различной интенсивностью линий на этой стадии пренебрегают). В действительности возможно случайное совпадение линий, и число их может быть поэтому меньше. Для каждого типа расщепления указан номер, под которым в табл. 23–26 даются матрицы перехода к новой ячейке, индексы линий в новой установке и их относительная интенсивность (соотношение множителей повторяемости).

В большинстве случаев даны матрицы перехода к ячейке с наименьшим объемом и в стандартной установке, за исключением нескольких случаев, когда моноклинная базоцентрированная решетка приводится также в объемно-центрированном и гранецентрированном аспекте, так как для этих нестандартных установок наблюдается меньшее отклонение от ортогональности, что облегчает индизирование. В других случаях дается переход к новой решетке только в одной установке.

Принцип построения гомологических таблиц рассмотрим на примере кубической гранецентрированной решетки. В

Таблица 23

Кубическая гранецентрированная решетка

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			111	200	220	311	222	400
	кубическая <i>F</i>	100 010 001	111 4	200 3	220 6	311 12	222 4	400 3
1	тетрагональная <i>I</i>	1/2 1/2 0 1/2 -1/2 0 0 0 1	101 4	110 002 2 1	200 112 2 4	211 103 8 4	202 4	220 004 2 1
2	тригональная <i>R</i>	1/2 -1/2 0 0 1/2 -1/2 -1/2 0 1/2 1 1 1	0003 1 0111 3	1012 3	0114 3 1120 3	1015 1123 3 6 2021 3	0006 1 0222 3	2024 3
3	ромбическая <i>I</i>	1/2 -1/2 0 1/2 1/2 0 0 0 1	011 101 2 2	110 002 2 1	200 020 1 1 112 4	211 121 4 4 103 013 2 2	202 2 022 2	220 2 004 1

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			111	200	220	311	222	400
4	ромбическая <i>F</i>	100 010 001	111 4	200 020 1 1 002 1	220 202 2 2 002 2	311 131 4 4 113 4	222 4	400 040 1 1 004 1
5	моноклинная <i>I</i>	1/2 0 1/2 0 1 0 1/2 0 -1/2	011 110 2 2	101 101 1 1 020 1	200 002 1 1 121 121 2 2	211 211 112 2 2 2 112 130 031 2 2 2	220 022 2 2	202 202 1 1 040 1
5	моноклинная <i>C</i>	1 0 0 0 1 -1/2 0 -1/2	110 111 2 2	201 020 1 1 001 1	202 200 1 1 021 221 2 2	312 311 131 2 2 2 130 112 111 2 2 2	222 220 2 2	402 040 1 1 002 1
6	моноклинная <i>I</i>	1/2 -1/2 0 1/2 1/2 0 0 0 1	101 101 1 1 011 2	110 002 2 1	200 020 1 1 112 112 2 2	211 211 121 2 2 2 121 103 103 2 1 1 013 2	202 202 1 1 022 2	220 2 004 1

6	моноклиная C	$-1/2 \ 1/2 \ 1$ $1/2 \ 1/2 \ 0$ $1/2 \ -1/2 \ 0$	$001 \ 110$ $1 \ 2$ $20\bar{1}$ 1	$11\bar{1} \ 200$ $2 \ 1$	$020 \ 20\bar{2}$ $1 \ 1$ $111 \ 31\bar{1}$ $2 \ 2$	$11\bar{2} \ 021 \ 22\bar{1}$ $2 \ 2 \ 2$ $31\bar{2} \ 310 \ 201$ $2 \ 2 \ 1$ $40\bar{1}$ 1	$002 \ 40\bar{2}$ $1 \ 1$ 220 2	$22\bar{2} \ 400$ $2 \ 1$
7	триклинная ρ^*	$1/2 \ 1/2 \ 0$ $0 \ 1/2 \ 1/2$ $1/2 \ 0 \ 1/2$	010 001 100 111	101 110 011	$211 \ 0\bar{1}\bar{1}$ $121 \ 10\bar{1}$ $112 \ 110$	$221 \ 102$ $212 \ 021$ $122 \ 210$ $1\bar{1}1 \ 201$ $111 \ 120$ $11\bar{1} \ 012$	020 002 200 222	202 220 022

* Факторы повторяемости для всех линий одинаковы. В остальных случаях (табл. 23–26) приведены факторы повторяемости, уменьшенные вдвое.

Кубическая объемно-центрированная решетка

Таблица 24

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			110	200	211	220	310	222
	кубическая <i>I</i>	100 010 001	110 6	200 3	211 12	220 6	310 12	222 4
1	тетрагональная <i>I</i>	100 010 001	101 110 4 2	200 002 2 1	211 112 8 4	220 202 2 4	310 301 103 4 4 4	222 4
2	тригональная <i>R</i>	$\bar{1}\bar{1}0$ 01 $\bar{1}$ $\bar{1}01$ 1/2 1/2 1/2	01 $\bar{1}1$ 3 11 $\bar{2}0$ 3	20 $\bar{2}1$ 3	10 $\bar{1}2$ 12 $\bar{3}1$ 3 6 03 $\bar{3}0$ 3	02 $\bar{2}2$ 3 22 $\bar{4}0$ 3	21 $\bar{3}2$ 6 31 $\bar{4}1$ 6	04 $\bar{4}1$ 3 0003 1
3	ромбическая <i>I</i>	100 010 001	101 110 2 2 011 2	200 020 1 1 002 1	211 121 4 4 002 4	202 022 2 2 220 2	310 130 301 2 2 2 031 103 013 2 2 2	222 4

4	ромбическая <i>F</i>	110 $\bar{1}\bar{1}0$ 001	020 200 1 1 111 4	220 002 2 1	202 022 2 2 311 131 4 4	400 040 1 1 222 4	113 331 4 4 420 240 2 2	402 2 042 2
5	моноклинная <i>I</i>	100 010 001	101 101 1 1 110 011 2 2	200 020 1 1 002 1	211 211 121 2 2 2 121 112 112 2 2 2	022 220 2 2 202 202 1 1	310 130 301 2 2 1 301 103 103 1 1 1 013 031	222 2 222 2
5	моноклинная <i>C</i>	101 010 001	110 111 2 2 201 001 1 1	200 1 202 020 1 1	111 311 221 2 2 2 021 312 112 2 2 2	220 222 2 2 402 002 1 1	310 130 131 2 2 2 313 401 201 2 1 1 403 203 1 1	442 2 022 2
6	моноклинная <i>F</i>	110 $\bar{1}\bar{1}0$ 001	020 200 1 1 111 111 2 2	220 002 2 1	202 202 022 1 1 2 311 311 131 2 2 2 131 2	400 040 1 1 222 222 2 2	113 113 331 2 2 2 331 420 240 2 2 2	402 402 1 1 042 2

Продолжение таблицы 24

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			110	200	211	220	310	222
	моноклинная <i>C</i>	$\begin{matrix} 30\bar{1} \\ 11\bar{0} \\ 1/2 \ 1/2 \ 1/2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 001 \ 020 \\ 1 \ 1 \\ 110 \ 11\bar{1} \\ 2 \ 2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 021 \ 20\bar{1} \\ 2 \ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 11\bar{2} \ 111 \ 13\bar{1} \\ 2 \ 2 \ 2 \\ 130 \ 22\bar{1} \ 200 \\ 2 \ 2 \ 1 \\ 20\bar{2} \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 002 \ 040 \\ 1 \ 1 \\ 220 \ 222 \\ 2 \ 2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 022 \ 041 \ 13\bar{2} \\ 2 \ 2 \ 2 \\ 13\bar{1} \ 31\bar{1} \ 31\bar{2} \\ 2 \ 2 \ 2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 20\bar{3} \ 201 \\ 1 \ 1 \\ 24\bar{1} \\ 2 \end{matrix}$
7	триклинная <i>P</i> *	$\begin{matrix} 100 \\ 010 \\ -1/2 \ -1/2 \ -1/2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 100 \ 010 \\ 1\bar{1}0 \ 10\bar{1} \\ 01\bar{1} \ 11\bar{1} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 001 \ 20\bar{1} \\ 02\bar{1} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 110 \ 1\bar{1}1 \ 1\bar{1}1 \\ 210 \ 120 \ 11\bar{2} \\ 12\bar{1} \ 12\bar{1} \ 211 \\ 21\bar{1} \ 12\bar{2} \ 21\bar{2} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 200 \ 020 \\ 2\bar{2}0 \ 20\bar{2} \\ 02\bar{2} \ 22\bar{2} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 011 \ 01\bar{2} \ 101 \\ 10\bar{2} \ 03\bar{1} \ 03\bar{2} \\ 13\bar{1} \ 13\bar{2} \ 30\bar{1} \\ 30\bar{2} \ 311 \ 312 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 221 \ 2\bar{2}1 \\ 22\bar{1} \ 22\bar{3} \end{matrix}$

* Факторы повторяемости для всех линий одинаковы.

№ типа искажения	
1	
2	
3	

Таблица 25

Кубическая примитивная решетка

Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
		100	110	111	200	210	211
кубическая <i>P</i>	100 010 001	100 3	110 6	111 4	200 3	210 12	211 12
тетрагональная <i>P</i>	100 010 001	100 001 2 1	110 101 2 4	111 4	200 002 2 1	210 201 102 4 4 4	211 112 8 4
тригональная <i>R</i>	$\bar{1}\bar{1}0$ $0\bar{1}\bar{1}$ 101 111	$10\bar{1}1$ 3	$01\bar{1}2$ $11\bar{2}0$ 3 3	$02\bar{2}1$ 0003 3 1	$20\bar{2}2$ 3	$21\bar{3}1$ $11\bar{2}3$ 6 6	$10\bar{1}4$ $12\bar{3}2$ $03\bar{3}0$ 3 6 3
ромбическая <i>P</i>	100 010 001	100 010 1 1 001 1	110 101 2 2 011 2	111 4	200 020 1 1 002 1	210 120 201 2 2 2 021 102 012 2 2 2	211 121 112 4 4 4

Продолжение табл. 25

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			100	110	111	200	210	211
4	ромбическая <i>C</i>	110 110 001	110 001 2 1	200 020 1 1 111 4	201 021 2 2	220 002 2 1	310 130 311 131 2 2 221 112 4 4	311 131 4 4 202 022 2 2
5	моноклинная <i>P</i>	100 010 001	100 010 1 1 001 1	110 011 2 2 101 101 1 1	111 111 2 2	200 020 1 1 002 1	210 120 021 2 2 2 012 201 201 2 1 1 102 102 1 1	211 211 121 2 2 2 121 112 112 2 2 2
6	моноклинная <i>C</i>	110 110 001	110 001 2 1	200 020 1 1 111 111 2 2	201 201 1 1 021 2	220 002 2 1	310 130 221 2 2 2 221 112 112 2 2 2	311 311 131 2 2 2 131 202 202 2 1 1 022 2

7	триклинная	100	100 010	$\bar{1}\bar{1}0$ 110	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	200 020	210 $\bar{2}\bar{1}0$ $\bar{1}\bar{2}0$	$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$ $\bar{2}\bar{1}\bar{1}$ $\bar{2}\bar{1}\bar{1}$
		010	001	$0\bar{1}\bar{1}$ 011	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	002	$\bar{1}\bar{2}0$ $0\bar{2}\bar{1}$ $0\bar{2}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{2}\bar{1}$ $\bar{1}\bar{2}\bar{1}$ $\bar{1}\bar{2}\bar{1}$
	ρ^*	001		$10\bar{1}$ 101			$0\bar{1}\bar{2}$ $0\bar{1}\bar{2}$ $20\bar{1}$	$\bar{1}\bar{2}\bar{1}$ $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$
							201 102 102	$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ $\bar{2}\bar{1}\bar{1}$

* Факторы повторяемости для всех линий одинаковы.

Таблица 26

Гексагональная решетка (двухслойная плотнейшая упаковка)

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы		Индексы					
			$10\bar{1}0$	0002	$10\bar{1}1$	$10\bar{1}2$	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}3$	$20\bar{2}0$	$11\bar{2}2$
	гексагональная	100 010 $1\bar{1}0$ 001	1010 3	0002 1	$10\bar{1}1$ 6	$10\bar{1}2$ 6	$11\bar{2}0$ 3	$10\bar{1}3$ 6	$20\bar{2}0$ 3	$11\bar{2}2$ 6
1	ромбическая	$1\bar{1}0$ 110 001	$110\ 200$ 2 1 2	002 2	$111\ 201$ 4 2	$112\ 202$ 4 2	$310\ 020$ 2 1	$113\ 203$ 4 2	$220\ 400$ 2 1	$312\ 022$ 4 2
2	моноклинная	110 $1\bar{1}0$ 001	$110\ 020$ 2 1	002 1	$11\bar{1}\ 111\ 021$ 2 2 2	$022\ 11\bar{2}$ 2 2 2 112 2	$130\ 200$ 2 1	$11\bar{3}\ 113$ 2 2 023 2	$040\ 220$ 1 2	$20\bar{2}\ 202$ 1 1 $13\bar{2}\ 132$ 2 2
3	моноклинная	$1\bar{1}0$ 110 001	$110\ 200$ 2 1 1	002 1	$11\bar{1}\ 111\ 20\bar{1}$ 2 2 1 201 1	$11\bar{2}\ 112$ 2 2 3 $20\bar{2}\ 202$ 1 1 1	$310\ 020$ 2 1	$11\bar{3}\ 113$ 2 2 $20\bar{3}\ 203$ 1 1	$220\ 400$ 2 1	$31\bar{2}\ 312$ 2 2 022 2

4	моноклинная P	100	100 001		110 011	120 021	101 102	130 031	220 022	121 122
		001	1 1	020	2 2	2 2	1 1	2 2	1 1	2 2
		010	101	1	111	121	201	131	202	211
			1		2	2	1	2	1	2
5	триклинная P^*	100	100 001	020	110 110	120 120	101 102	130 130	200 002	121 121
		001	101		011 011	021 021	201	031 031	202	122 122
		010			111 111	121 121		131 131		221 221

* Факторы повторяемости для всех линий одинаковы.

таблице 23 приведены семь типов искажения решетки. Тетрагонально искаженную решетку следует привести только в объемно-центрированном аспекте, для тригональной (ромбоэдрической) ячейки дан переход к гексагональной ячейке, соответствующей примитивной ромбоэдрической. Ромбических и моноклинных ячеек, производных от кубической границентрированной, будет по две. Моноклинной ячейки, производной от тригональной (с осью b , соответствующей оси C тригональной ячейки), в данном случае не будет, так как в исходной ромбоэдрической ячейке перпендикулярно соответствующему направлению нет плоскости симметрии или параллельно ему нет четной оси симметрии.

Триклинная ячейка приводится только одна, с наименьшими трансляциями. На основе приведенных ячеек зачастую индицируются только наиболее яркие линии рентгенограммы, т.е. эти ячейки соответствуют субъячейкам. Увеличение параметров происходит либо из-за смещений атомов из идеальных позиций, либо из-за упорядоченного расположения атомов разного сорта по правильной системе точек, занимаемой в исходной структуре атомами одного сорта. Поэтому очень часто бывает необходимо найти параметры полной ячейки; при этом следует иметь в виду, что оси новой ячейки (исключая ромбические ячейки) могут иметь иные направления, нежели в субъячейке. Так, в гексагональной ячейке $Tb_7 O_{12}$, производной от кубической границентрированной, оси истинной ячейки направлены по направлениям 310 , $\bar{1}20$, $\bar{2}30$ и 001 исходной субъячейки.

Конечно, применение метода гомологии не ограничивается этими четырьмя исходными ячейками, он может быть применен и к другим случаям. Индексы линий в таких случаях рассчитываются по матрице перехода.

Индицирование методом гомологии можно разбить на несколько этапов:

- 1) подбор исходной решетки;
- 2) определение типа искажения исходной решетки;
- 3) проверка типа искажения и индицирование основных линий дебаеграммы;
- 4) поиски сверхструктуры.

При подборе исходной решетки, особенно для иных случаев, чем рассмотренные, целесообразно воспользоваться прави-

Индексирование дебаеграммы Li_2O_3

№	θ	Q_0	$Q_{\text{ср}}$	$h_0 k_0 l_0$	hkl	$Q_{\text{в}}$
1	100	633	633	100	101	634
2	80	1166	1271	110	012	1166
3	80	1376			110	1369
4	20	1605			003	1597
5	60	2005	1905	111	021	2001
6	60	2535	2535	200	202	2522
7	80	2976	—	—	113	2966
8	30	3311	—	—	104	3296
9	60	3364	—	—	211	3370
10	60	3901	—	—	122	3902
11	40	4104	—	—	300	4104
12	40	4883	—	—	015	4898
13	40	5463	—	—	220	5472
14	60	5696	—	—	303	5702
15	80	6066	—	—	214	6034
16	80	6104	—	—	131	6106
17	60	6249	—	—	205	6267
18	30	6380	—	—	006	6389
19	60	6642	—	—	312	6638
20	80	7074	—	—	223	7070
21	40	7483	—	—	401	7474
22	60	7641	—	—	125	7636
23	60	7763	—	—	116	7758
24	40	8000	—	—	042	8006
25	80	8784	—	—	134	8768
26	80	8850	—	—	321	8842
27	60	9160	—	—	107	9153
28	100	9371	—	—	232	9374
29	80	9574	—	—	410	9576

лами подбора изоструктурного соединения.

Если искажение невелико, то определение типа исходной решетки достаточно однозначно. В противном случае возникают трудности при отнесении линий к той или иной группе (в особенности, если исходная ячейка гексагональная или кубическая гранецентрированная). Как уже указывалось, искажение структуры может сопровождаться (вследствие смещения атомов) появлением слабых дополнительных линий, отсутствующих на дебаеграмме вещества исходной структуры. На первой стадии индексирования их не принима-

ют во внимание. Только после определения параметров ячейки по основным линиям делается попытка индцирования слабых линий с увеличением одного или нескольких параметров решетки в целое число раз, а иногда и с выбором новой ориентации осей.

Рассмотрим примеры индцирования методом гомологии дебаеграмм LiUO_3 , $\varepsilon\text{-UO}_3$ и $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$.

В таблице 27 приведены значения $Q = 10^4/d^2$ ураната (У) лития. Первые линии ($Q_1 - Q_6$) можно объединить в группы, учитывая относительные интенсивности линий внутри группы как весовые множители:

$$Q_1 : \frac{Q_2 + Q_3}{2} : \frac{Q_4 + 3Q_5}{4} : Q_6 = 1 : 2,01 : 3,01 : 4,00,$$

что близко к ряду $1 : 2 : 3 : 4$, характерному для кубической примитивной и кубической объемно-центрированной решеток. Сделать однозначный выбор между двумя этими решетками в данном случае нельзя, так как значительное искажение решетки не позволяет сгруппировать $Q > Q_6$. Однако более вероятна примитивная ячейка, так как отсутствуют линии в районе $7Q_1 = 4400$.

В этом случае индексы линий в исходной ячейке будут 100 [1], 110 [2], 111 [2], 200 [1] (в скобках указано число линий после искажения). Небольшое число линий, на которые расщепляются линии исходной ячейки, позволяет ограничить возможные типы искажений тетрагональным, тригональным и ромбическим. Из табл. 17 видно, что тетрагональное и ромбическое искажение маловероятно (во всех случаях должны расщепляться линии с индексами 100 и 200 и не должна расщепляться линия 111). Тригональная решетка является единственно возможной.

Из таблицы 25 выписываем индексы первых линий:

Индексы исходной ячейки	Индексы тригональной ячейки		
100	10 $\bar{1}$ 1	(3)100	633
	01 $\bar{1}$ 2	(3)80	1166
110	11 $\bar{2}$ 0	(3)80	1376
	0003	(1)20	1605
111	02 $\bar{2}$ 1	(3)60	2005
200	2022	(3)60	2530

Большая разница в интенсивностях линий 0003 и 02 $\bar{2}$ 1, обусловленная разными значениями множителя повторяемости, позволяет приписать менее яркой линии Q_4 индекс 0003, а яркой Q_5 – 02 $\bar{2}$ 1. Из этих линий можно приближенно вычислить Q_{001} и Q_{100} [178, 457].

Из уравнения

$$Q_{hkl} = Q_{100}(h^2 + k^2 + hk) + Q_{001} \cdot l^2$$

находим индексы остальных линий (периодически уточняя Q_{100} и Q_{001}). Возможные комбинации индексов, соответствующих индексам примитивной кубической ячейки, находим с помощью матрицы перехода

$$\begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{vmatrix}$$

Например, линии с исходными индексами 311 в тригональной ячейке будут соответствовать линии с индексами: $311 \rightarrow 20\bar{2}5$, $3\bar{1}\bar{1} \rightarrow 2243$, $\bar{3}11 \rightarrow 404\bar{1} = 40\bar{4}1$. Остальные комбинации порядка и знаков индексов исходной ячейки приводят к одной из этих трех линий (так как возможные значения $l = 3 + 1 + 1$, $3 + 1 - 1$ и $3 - 1 - 1$; а при одинаковых l будут равноценны hk). Этим трем комбинациям индексов будут соответствовать Q_{17} , Q_{20} и Q_{21} (см. табл. 27). Наиболее точные значения Q_{100} и Q_{001} находим из последних линий дебаегрaммы и рассчитываем величины параметров решетки

$$a = 5,406 \pm 0,001 \text{ к\AA}, \quad c = 7,506 \pm 0,004 \text{ к\AA}.$$

Мы рассмотрим еще один пример – индицирование методом гомологии $\varepsilon - \text{UO}_3$ (исходная решетка для этого случая не рассматривается в приводимых гомологических таблицах). Фаза $\varepsilon - \text{UO}_3$ получается окислением закиси-окиси урана при сравнительно низких температурах, и ее рентгенограмма обнаруживает некоторое сходство (рис. 19) с дебаегрaммами исходной закиси-окиси урана и $\alpha - \text{UO}_3$ (для последней характерна тригональная решетка с одним тяжелым атомом на ячейку).

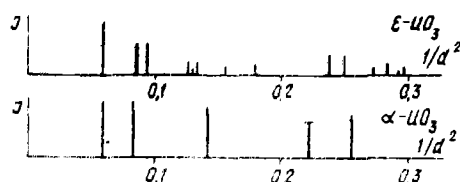


Рис. 19. Штрихдиаграммы α - UO_3 и ϵ - UO_3

Рассмотрим возможные типы искажения решетки α - UO_3 (ограничившись тремя первыми линиями 001, 100 и 101):

Типы искажения	Число линий при искажении		
1) ромбический	001	100	101
2) ромбический	1	2	2
3) моноклинный	1	2	3
4) моноклинный	1	2	4
5) моноклинный	1	3	3
6) триклинный	1	3	6
7) в случае ϵ - UO_3	1	2[3]	5[6]

При этом можно воспользоваться табл. 22 для гексагональной плотнейшей упаковки, имея в виду, что при искажении гексагональной решетки линии с индексами 002 и 001 не расщепляются, а индексы 100 и 101 возможны в случае гексагональной плотнейшей упаковки.

На рентгенограмме ϵ - UO_3 линия 100 расщепляется на две или три линии (одна из линий широкая), 101 - на 5 или 6 линий (одна широкая), что отвечает триклинному искажению. Возможные индексы этих линий находим в табл. 28: Q_2 и Q_3 отвечают индексы 100, $1\bar{1}0$ и 010 (причем Q_2 - наложение двух линий). Расчет триклинной решетки проводится по формуле:

$$Q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + D_1hk + D_2kl + D_3hl.$$

Выбор векторов обратной решетки с индексами 100, 010 и $1\bar{1}0$ является в известной степени произвольным, так как дает ячейки, однозначно преобразующиеся друг в друга. Приписывая линии Q_2 индексы 100 и 010, а Q_3 - $1\bar{1}0$, определяют один из возможных вариантов выбора ячейки с углом между этими векторами, более близким к прямому. Ситуация осложняется наложением линий Q_{100} и Q_{010} , значения которых приходится уточнять в процессе расчета. Из линий Q_2

и Q_3 рассчитывается ориентировочное значение $D_1 = Q_2 + Q_2 - Q_3 = 783$. В этом случае должна быть группа линий, соответствующая линии 110 исходной гексагональной ячейки. Индексы этих линий – 110, $\bar{1}\bar{2}0$ и $\bar{2}10$ – могут быть вычислены по матрице преобразования, а ориентировочные значения – по заданным значениям векторов A , B и D_1 :

$$Q_{110} \approx 2509; Q_{\bar{2}\bar{1}0} \approx Q_{\bar{1}\bar{2}0} \approx 2749.$$

На рентгенограмме вместо линии с $Q = 2749$ присутствуют две линии – 2716 и 2814, которым и приписываются соответствующие индексы. В данном случае выбор индексов произ-

Индицирование дебаеграммы $\epsilon = \text{UO}_3$ Таблица 28

№	I	Q_3	hkl	Q_B
1	100	600	001	595
2	50*	863	$\begin{Bmatrix} 100 \\ 010 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 849 \\ 871 \end{Bmatrix}$
3	50	943	$\begin{Bmatrix} 110 \\ 1\bar{1}1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 941 \\ 1277 \end{Bmatrix}$
4	20	1279	101	1306
5	10	1309	$\begin{Bmatrix} 011 \\ 101 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1345 \\ 1582 \end{Bmatrix}$
6	20	1343	$\begin{Bmatrix} 011 \\ 101 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1587 \\ 1795 \end{Bmatrix}$
7	20*	1585	$\begin{Bmatrix} 111 \\ 002 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1795 \\ 2380 \end{Bmatrix}$
8	20	1797	110	2499
9	50	2382	$\begin{Bmatrix} 110 \\ 210 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2709 \\ 2775 \end{Bmatrix}$
10	50	2500	$\begin{Bmatrix} 110 \\ 112 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2803 \\ 2953 \end{Bmatrix}$
11	10	2716	102	2953
12	20*	2814	$\begin{Bmatrix} 120 \\ 112 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2990 \\ 2009 \end{Bmatrix}$
13	10	2960	102	2953
14	10	2989	121	2990
15	10	3012	012	2009

волен, так как при их перестановке меняется лишь наименование векторов ячейки. Из проиндицированных линий шаг за шагом уточняются значения параметров A , B , C , D_1 , D_2 , D_3 и знаки при D_1 , D_2 и D_3 , как это описано в § 4.5. Наиболее удовлетворительные результаты получаются при $A = 849$; $B = 871$; $C = 595$; $D_1 = 779$; $D_2 = 121$; $D_3 = -138$ (табл. 28), что соответствует параметрам элементарной ячейки $a = 3,884 \text{ \AA}$; $b = 3,841 \text{ \AA}$; $c = 4,163 \text{ \AA}$; $\alpha = 98,29^\circ$; $\beta = 81,25^\circ$; $\gamma = 117,71^\circ$.

Экспериментальное значение плотности $\rho_3 = 8,54$ хорошо согласуется с вычисленным $\rho_8 = 8,73$ при $Z = 1$. Поскольку на ячейку приходится один атом с большим порядковым номером, должны присутствовать линии со всеми возможными индексами, что и наблюдается в действительности. В оригинальной работе дан несколько иной вариант индирования рентгенограммы $\mathcal{E} = \mathcal{UO}_3$, отличающийся выбором векторов ячейки. Он приводится к ячейке, указанной выше, после преобразования векторов с помощью матрицы

$$\begin{vmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

На примере $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ можно показать приблизительную схему поисков типа сверхструктуры (в двух предыдущих случаях сверхструктура отсутствовала). Сравнение рентгенограмм $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ и SrWO_4 показывает, что рентгенограмма $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ может рассматриваться как усложненная рентгенограмма SrWO_4 . Вследствие искажения структуры типа шеелита почти все яркие линии, соответствующие линиям SrWO_4 , на рентгенограмме $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ расщеплены. Можно было предполагать, что это искажение связано с упорядочением катионных вакансий в вольфрамите церия. Значения Q_3 для $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ приведены в табл. 29. Пространственная группа в случае структуры шеелита — $I4_1/a$. Поэтому возможны только два типа искажения: моноклинное (пространственная группа $I2_1/c$, если сохраняется прежняя ориентация векторов решетки) и триклинное. Переход к ромбической ячейке невозможен, так как дифракционный класс не $4/m\bar{m}m$, а $4/m$. Группы линий, отвечающих первым ярким линиям шеелита, определяются довольно легко: $101 - Q_5$; $112 - Q_{11}$ и Q_{13} ; $004 = Q_{14}$; $200 - Q_{18}$ и Q_{19} . В случае моноклинного искажения линия 112 должна расщепляться на две, в случае триклинного — на четыре линии, т.е. более вероятно моноклинное искажение. Названия векторов a и c могут быть выбраны произвольно угол $\beta > 90^\circ$, т.е. Q_{11} следует приписать индекс $12\bar{1}$, Q_{13} — индекс 121 . Зная индексы Q_{11} , Q_{13} , Q_{14} , Q_{18} и Q_{19} , можно рассчитать приближенные значения A , B , C и D и выделить остальные линии, соответствующие шеелитоподобной структуре (они отмечены в таблице).

Индицирование рентгенограммы $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$

№	I	Q	hkl шее- лита	hkl субъ- чейки	hkl	Q _B
1	20	258	—	—	110, 111	259; 258
2	10	280	—	—	020	292
3	30	337	—	—	002	337
4	10	373	—	—	021	376
5	40	425	101	110, 011	111, 112	429; 425
6	10	631	—	—	022	629
7	5	735	—	—	200, 202	745; 739
8	20	759	—	—	113	760
9	20	764	—	—	112	768
10	10	845	—	—	130, 131	844, 842
11	100	945	112	121	221	950
12	20	1012	103	130, 031	131, 132	1013, 1009
13	80	1048	112	121	023	1050
14	40	1168	004	040	040	1168
15	5	1283	—	—	223	1281
16	10	1287	—	—	221	1292
17	20	1343	—	—	004, 133, 132	1347, 1347, 1349
18	30	1403	200	200	204	1407
19	20	1425	200	002	202	1424
20	10	1503	—	—	042	1505
21	10	1736	211	211, 112	311, 310	1735, 1747
22	5	1853	—	—	133, 134	1858, 1848
23	5	1912	—	—	051, 240, 242	1909, 1913, 1907
24	10	1927	211	211, 112	043, 115	1926, 1934
25	5	2015	—	—	150, 151	2012, 2010
26	5	2066	—	—	314	2067
27	5	2087	—	—	311	2087
28	5	2161	—	—	241, 243, 331	2168, 2157, 2160
29	5	2173	105	150, 051	152, 151	2176, 2181
30	5	2396	—	—	025	2397
31	10	2518	213	231, 132	152, 135, 044	2519, 2520, 2516
32	30	2579	204	240	244, 315	2575, 2575
33	30	2597	204	042	312, 242	2599, 2592
34	30	2627	220	202	060, 402	2628, 2628
35	5	2654	—	—	334	2651
36	5	2676	—	—	331	2674
37	10	2773	—	—	204, 116	2778, 2776
38	5	2788	—	—	115	2792
39	5	2973	—	—	062, 400	2965, 2976

После индицирования основных линий и определения параметров субъчейки необходимо попытаться определить тип сверхструктуры.

В первую очередь следует рассмотреть типы сверхструктур, приводящие к увеличению объема ячейки в три раза. Поскольку фиксировано только направление вектора $\mathbf{b}$ моноклинной ячейки, следует при этом рассмотреть и сверхструктуры, связанные с изменением ориентации векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{c}$. Прежде всего целесообразно выяснить, увеличен ли период $\mathbf{b}$. Для этого необходимо знать, существуют ли значения Q , удовлетворяющие уравнению $Q_{hkl} \approx Q_{hk,l} + \frac{B(k^2 - k'^2)}{n^2}$ как с параметром B , соответствующим субъячейке, так и с уменьшенным в n^2 раз. В качестве Q_{hkl} нужно проверить все линии, не относящиеся к субъячейке, начиная с Q_1 . Находим $Q_3 \approx Q_1 + B$; $Q_{10} \approx Q_1 + 8B$; $Q_{25} \approx Q_1 + 24B$. Таким образом, наиболее вероятно, что Q_1 имеет индекс $h1l$, $Q_{10} - h3l$, $Q_{25} - h5l$. Если принять во внимание первое равенство, то Q_1 следует приписать индекс $h0l$, $Q_3 - h1l$, но это кажется менее вероятным, так как других членов подобного ряда нет, да и разность $Q_3 - Q_1 - B$ несколько больше ошибки промера. Аналогичные ряды с $B' = B/9$ включают небольшое число Q . Можно сделать вывод, что параметр B в истинной ячейке и субъячейке один и тот же. Увеличение объема в три раза имеет место в случае следующих преобразований векторов ячейки ($\mathbf{a}_0$ и $\mathbf{c}_0$ - векторы субъячейки):

$$\begin{array}{lll} 1) \mathbf{a} = 3\mathbf{a}_0, & 2) \mathbf{a} = \mathbf{a}_0, & 3) \mathbf{a} = -\mathbf{a}_0 + \mathbf{c}_0, \\ \mathbf{c} = \mathbf{c}_0, & \mathbf{c} = 3\mathbf{c}_0, & 4) \mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{c}_0, \\ & & \mathbf{c} = -\mathbf{a}_0 + 2\mathbf{c}_0 \end{array}$$

Необходимо проверить возможность индцирования в предположении одного из этих вариантов. Проверка показывает, что все линии рентгенограммы удастся проиндцировать, приняв третий вариант (см. табл. 29). Указанные варианты соответствуют различным типам чередования занятых катионных позиций и вакансий по различным направлениям. Параметры элементарной ячейки $a = 7,817 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $b = 11,724 \pm 0,007 \text{ \AA}$; $c = 11,629 \pm 0,007 \text{ \AA}$; $\beta = 110^\circ 03' \pm 0,04^\circ$; $\rho_s = 6,77$; $\rho_a = 6,75$; $z = 4$; пространственная группа $C2/c$, так как для hkl $h+k = 2n$; для $h0l$ $l = 2n$. Эта пространственная группа согласуется и с исходной пространственной группой структуры шеелита.

Преимущество метода гомологии перед другими методами индцирования дебаеграмм в том, что обычно удается установить и модель структуры (иногда грубую), т.е. используются значения не только межплоскостных расстояний, но и интен-

сивностей линий. Интенсивность сверхструктурных линий может быть значительно меньше интенсивности линий, индицирующихся в субъячейке. Поэтому и количество этих линий может быть значительно меньше теоретически возможного. Однако надежность индицирования в значительной степени определяется правильным определением параметров субъячейки. Во всех приведенных примерах использование метода гомологии облегчалось тем, что при преобразовании индексов линий получаются только целочисленные значения новых индексов. Только в этом случае и сохраняется зависимость между числом линий и типом искажения.

На примере Ti_5O_9 было указано, что возможны случаи, когда узлы исходной и конечной решеток совпадают только частично и иногда получаются нецелочисленные значения индексов. Это приводит к появлению дополнительных ярких линий; интервал Q , в котором расположена группа линий, соответствующая одной первоначальной линии, также резко расширяется, что затрудняет сопоставление рентгенограмм соединений с идеальной структурой и гомологов (особенно для первых членов гомологических рядов). В качестве примера ниже (табл. 30) сопоставлены рентгенометрические данные для рутила, TiO_2 и Ti_9O_{17} , члена гомологического ряда Ti_nO_{2n-1} с $n=9$. Матрица преобразования векторов ячейки имеет вид:

$$\begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ \frac{n-3}{2} & \frac{2-n}{2} & \frac{6-n}{2} \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 3 & -\frac{7}{2} & -\frac{3}{2} \end{vmatrix}$$

для нечетных n для $n=9$

Это позволяет рассчитать индексы линий в случае Ti_9O_{17} . Если бы имело место триклинное искажение тетрагональной ячейки рутила без смещения узла ячейки в междоузлии, то вместо одиночных линий рутила с индексами 110, 101, 200 и 111 должно появиться соответственно 2, 4, 2 и 4 линии, на самом деле их больше. Особенно показателен случай первой из этих линий, довольно далеко отстоящей от других, что позволяет легко выделить соответствующую ей группу линий Ti_9O_{17} . В районе линии 110 рутила имеются четыре яркие линии вместо двух. Это может служить указанием на то, что при преобразовании ячейки получаются нецелочис-

Таблица 30

Сопоставление рентгенограмм TiO_2 (рутил) и Ti_9O_{17} *

TiO_2			Ti_9O_{17}				
I	$\sin^2\theta \cdot 10^5$	hkl	I	$\sin^2\theta \cdot 10^5$	hkl рутила	hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^5$
100	5634	110	осл	2380	—	$10\bar{4}$	2373
			осл	3139	—	$10\bar{5}$	3132
			я	4453	$\bar{1}10$	$10\bar{6}$	4447
			сл	5277	—	$\bar{1}21$	5268
			я	5310	110	120	5317
						$02\bar{4}$	5770
			сл	5777	—	$\bar{1}22$	5773
			я	5927	110	121	5921
			я	6311	$\bar{1}10$	$10\bar{7}$	6317
			осл	6969	—	020	6972
			осл	7077	—	122	7080
			я	8661	101	021	8659
			я	9091	$\bar{1}01$	$20\bar{5}$	9092
			я	9464	$0\bar{1}1$	102	9464
41	9576	101	я	9590	011	$12\bar{5}$	9590
			сл	10071	101	$20\bar{4}$	10068
			сп	10697	020	$02\bar{7}$	10695
			сп	10903	101	022	10902
			сл	11028	200	$22\bar{6}$	11030
			сп	12137	$\bar{1}11$	218	12129
7	11955	200			$\bar{1}11$	015	12203
22	12447	111	{я	12235	111	211	12240
			{я	12574	111	032	12567

* Данные взяты из ASTM и статьи: Andersson S., Jahnberg L.//Arkiv for Kemi, 1963, Vol.21, N.39.

ленные значения индексов. Индицирование подобной рентгенограммы вряд ли возможно без привлечения дополнительных данных.

Такие недостающие сведения были получены при изучении монокристаллов Ti_5O_9 , что позволило найти ключ к остальным членам гомологического ряда. В случае более простых структур, производных от ReO_3 подобную задачу можно в принципе решить без использования монокристаллов, так как при этом симметрия ячеек обычно не ниже моно-

клинной. В таких случаях определение матрицы преобразования векторов ячейки позволяет определить размеры блоков ReO_3 .

4.8. Политипия. Интерпретация рентгенограмм слоистых структур со сложным характером чередования слоев

Значительное число структур неорганических соединений построено по принципу плотнейшей упаковки атомов или ионов. Известны два основных типа плотнейших упаковок: кубическая (трехслойная) и гексагональная (двухслойная) и большое количество многослойных плотнейших упаковок, которые можно рассматривать как комбинации этих двух. Специфика структуры может определяться типом плотнейшей упаковки и характером заполнения пустот плотнейшей упаковки, образуемой атомами одного сорта, атомами другого сорта, обычно меньшими по размеру.

Различные типы плотнейших упаковок и типы сверхструктур, обусловленных различным характером заполнения пустот и различным соотношением между числом атомов, дающих плотнейшую упаковку, и числом атомов, размещающихся в пустотах, рассмотрены в монографии Н.В.Белова [8].

Многие полиморфные модификации различаются только типом чередования слоев плотнейшей упаковки, например модификации металлов с кубической и гексагональной плотно упакованной структурами, модификации иодида кадмия, сульфида цинка, карборунда и т.д. При заданных давлении и температуре обычно только одна из этих модификаций является термодинамически стабильной, а остальные существуют в этих условиях вследствие ничтожной скорости превращения в стабильное состояние. В некоторых случаях образуются модификации с очень сложными, многослойными упаковками. Эти модификации называются политипными. Склонность к политипии особенно четко выражена у слоистых структур. При политипии существует дальний порядок в чередовании слоев, и этим политипия отличается от дефектов упаковки, когда дальний порядок отсутствует. Некоторые способы синтеза кристаллов (конденсация паров, транспортные реакции) особенно часто сопровождаются образованием политипных форм. Образование дефектов

упаковки очень часто имеет место при механическом воздействии на вещество, например при сухом растирании. Наиболее детально этот процесс изучен на примере кобальта и сульфида цинка, когда количество дефектов упаковки очень велико. При образовании дефектов упаковки происходит размытие линий с определенными индексами, а при образовании политипных модификаций вблизи этих линий появляются дополнительные, обычно более слабые. Встречаются, хотя и редко, модификации с полностью неупорядоченным наложением слоев, и в этом случае на рентгенограммах наблюдаются только размытые линии, отвечающие отражениям от плоскостей, параллельных слоям, так как расстояние между слоями практически неизменно.

При индифференцировании рентгенограмм порошка политипных модификаций полезно иметь в виду, что индексы дополнительных линий относятся к тому же типу, что и индексы основных линий, ближайших к дополнительным. Например, в случае ZnS дополнительные узлы обратной решетки возникают вблизи узлов типа $10\bar{1}$. На рентгенограмме порошка – в первую очередь вблизи линий 100 и 101 гексагональной модификации и 101 и 102 кубической (индексы даны в гексагональной ячейке). Положение и относительная интенсивность линий hhl не изменяются.

В качестве примера можно привести (табл. 31) рентгенограмму $ZnS(ICPDS\ 12-688)$. Слойность упаковки легче всего определяется, конечно, по монокристаллам, но можно попытаться сделать это и методом порошка.

Основная трудность применения этого метода заключается в том, что в поликристаллическом образце присутствует, как правило, смесь нескольких модификаций, отличающихся друг от друга слойностью упаковки.

Так, рассматриваемый образец ZnS представлял собой смесь в основном 10- и 8-слойных модификаций с примесью сфалерита – трехслойной модификации. У сфалерита линии 100 нет, а у вюртцита она является одной из ярких. Поскольку в случае многослойных упаковок можно выделить блоки двухслойные (вюртцитные) и трехслойные (сфалеритные), интенсивность линии 100 у политипов будет значительно ниже, чем в случае двухслойной упаковки. Дополнительные линии возникнут вблизи линий $10\bar{1}$ двух- и трехслойных

Интерпретация рентгенограммы смеси
политипных модификаций ZnS

№	I	Q_3	10-слойная модификация		8-слойная модификация		Вюрт- цит		Сфа- лерит	
			hkl	Q_B	hkl	Q_B	I	hkl	I	hkl
1	2	913	100	914	100	914	100	100	—	—
2	6	941	102	955	—	—	—	—	—	—
3	4	977	—	—	102	978	—	—	—	—
4	2	1001	103	1006	—	—	—	—	—	—
5	100	1027	0.0.10	1027	008	1027	86	002	100	003,011
6	4	1047	—	—	103	1058	—	—	—	—
7	4	1075	104	1078	—	—	—	—	—	—
8	6	1165	105	1171	104	1171	84	101	—	—
9	2	1267	106	1284	—	—	—	—	—	—
10	2	1313	—	—	105	1315	—	—	—	—
11	4	1362*	—	—	—	—	—	—	10	102
12	2	1413	107	1418	—	—	—	—	—	—
13	2	1468	—	—	106	1492	—	—	—	—
14	2	1575	108	1571	—	—	—	—	—	—
15	2	1613	—	—	107	1700	—	—	—	—
16	2	2311	1012	2392	—	—	—	—	—	—
17	2	2559	—	—	1010	2519	—	—	—	—
18	2	2665	1013	2649	—	—	—	—	—	—
19	50	2741**	110	2742	110	2742	74	110	51	104,110
20	2	2857	—	—	1011	2857	—	—	—	—
21	2	2950	1014	2929	—	—	—	—	—	—
22	4	3243	1015	3225	1012	3225	52	103	—	—
23	2	3552	1016	3544	—	—	—	—	—	—
24	2	3678	201	3666	201	3672	—	—	—	—
25	35	3782	1.1.10	3769	118	3769	45	112	30	105, 113, 201

* Линия сфалерита.

** Исправлена по d_{220} .

модификаций. Если мы имеем дело с n -слойной упаковкой, то индексы l дополнительных линий будут ближайшими целыми числами к $n/2$, $n/3$, $2n/3$, $3n/2$, так как это индексы узлов обратной решетки вюртцитной и сфалеритной модификации, выраженные в параметрах n -слойной модификации.

Значение n может быть определено из величины Q_{101}

ближайшего к Q_{100} , так как $C = Q_{00n}/n^2$, а $Q_{00n} = Q_{002}$ вюртцита: $(Q_{101} - Q_{100})/Q_{00n} = \frac{l_2^2}{n^2}$. Для однозначного определения n необходимо рассмотреть несколько подобных соотношений, так как l и n могут иметь общий множитель. Необходимо также достаточно точно знать величины Q . Так, если взять данные табл. 31, то найдем: $(Q_2 - Q_1)/Q_5 = 1/37$. Можно сделать вывод, что присутствует 6- или 12-слойная модификация. Однако проверка варианта этого показывает, что только немногие линии индицируются при таком предположении. Отношение $1/37$ достаточно близко к отношениям $1/25$ и $4/121$. Поэтому полезно проверить возможность 10- и 11-слойных упаковок. С предположением о 10-слойной упаковке согласуется и значение Q_4 : $(Q_4 - Q_1)/Q_5 = 86/100 \approx 9/100$. К 10-слойной упаковке относится и значительное число других линий, но не все. Поэтому приходится предположить присутствие в образце еще одной политипной модификации. Первая, относящаяся только к этой модификации линия, — Q_3 . Из соотношения $(Q_3 - Q_1)/Q_5 = 1/16$ можно сделать вывод, что вторая модификация является 4-, 8- или 12-слойной. Наилучшим является предположение о 8-слойной модификации: оно позволяет проиндицировать оставшиеся линии. Линиям 101, 102, 104 сфалерита соответствуют линии 103, 104, 106, 107 10-слойной модификации и 102, 103, 105, 106, 1010, 1011 — 8-слойной. Достаточно ясно видны и трудности интерпретации подобных рентгенограмм: требуется хорошее качество исходного экспериментального материала, а получить его очень трудно, так как число линий на рентгенограмме велико, они не всегда хорошо разрешаются, особенно линии, ближайшие к линии 100 вюртцита, наиболее важные для определения n .

Несколько напоминает политипию случай образования серии дискретных фаз со слоистой структурой. Положение части линий при этом также остается неизменным, а при сравнительно малых углах появляется несколько дополнительных линий, имеющих однотипные индексы. Как и в случае политипии, разность Q этих линий должна быть связана с величиной большого периода, например C , соотношением

$$\Delta Q = \frac{1}{C^2} (l_2^2 - l_1^2).$$

Таблица 32

Индицирование рентгенограммы $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$

	$10^4/d_s^2$	$h_0 k_0 l_0$	hkl	$10^4/d_g^2$	I	$10^4/d_s^2$	$h_0 k_0 l_0$	hkl	$10^4/d_g^2$
3	444	—	101	444	3	2154	—	208	2157
5	539	—	104	539	2	2382	—	0.2.10	2383
4	748	—	107	748	55	2516	201	2.0.11	2517
2	842	—	018	843	12	3496	102	1.0.22	3496
85	1203	011	0.1.11	1203	30	3831	121	1.2.11	3832
100	1315	110	110	1315	25	3944	300	300	3945
4	1760	—	021	1759	7	4812	022	0.2.22	4810
7	1824	—	119	1827	12	5260	220	220	5260
10	1854	—	024	1854	12	6127	212	2.1.22	6126
17	2063	—	027	2063	15	6462	311	3.1.11	6462

Кроме того, один или два параметра, характеризующие фрагмент слоя, имеют небольшую величину. Фактически при индицировании подобных рентгенограмм можно использовать комплекс приемов, рассмотренных в 4.6–4.8, поскольку они дополняют друг друга. В качестве примера рассмотрим индицирование рентгенограммы соединения довольно сложного состава $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (табл. 32). Индицирование можно провести в два этапа: индицирование основных линий и поиск сверхструктуры. Самые яркие линии рентгенограммы (учитывая постепенное ослабление всех линий с ростом $10^4/d^2$) индицируются по схеме, описанной в 4.3. Им приписываются индексы, обозначенные как $h_0 k_0 l_0$. В частности, легко найти группу линий с индексами типа $hk0$. Все индексы удовлетворяют условию $h - k + l = 3n$. Присутствие пар слабых линий с разностью, равной $10^4/d_{110}^2 = 1315$, может служить указанием на неизменное значение параметра A и увеличенное — C , тогда все линии с $10^4/d^2 < 10^4/d_{110}^2$ должны иметь индексы $00l$ и $10l$ и среди их разностей должны быть величины, кратные $C(l_2^2 - l_1^2)$ или Cl^2 . Среди разностей $Q_n - Q_1 : (Q_2 - Q_1) : (Q_3 - Q_1) : (Q_4 - Q_1) : (Q_5 - Q_1) = 15 : 48 : 63 : 120 = (4^2 - 1^2) : (7^2 - 1^2) : (8^2 - 1^2) : (11^2 - 1^2)$. Тот же результат можно получить перебором вариантов уменьшения параметра C при неизменном A , т.е. аналогично методике для серии политипов. Может быть также использована идея гомологии, поскольку самые яркие линии примерно соот-

ветствуют по своему расположению рентгенограмме перовскита (первая пара линий отвечает линии 110 фазы с идеальной структурой перовскита). Это подчеркивает родственность структуры $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ и CaTiO_3 . Сопоставление параметров элементарных ячеек показывает, что если структуру CaTiO_3 рассматривать как трехслойную упаковку слоев AX_3 , то $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ отвечает 18-слойная упаковка. Этот подход облегчает дальнейший поиск модели структуры.

Сопоставление вычисленного и экспериментального значения плотности подтверждает правильность индицирования. Значение критерия Де Вольфа $M_{20} = 5$, но необходимо учитывать систематическое отсутствие большого числа теоретически возможных линий.

4.9. Индицирование рентгенограмм неоднородных образцов

Из предыдущих разделов должно быть ясно, что задача определения параметров решетки может быть очень сложной и не всегда корректной. Еще менее корректной должна казаться задача индицирования рентгенограммы неоднородного вещества, даже если фаза, для которой делается попытка определения параметров решетки, является основной, а для примесных фаз имеются рентгенометрические данные. Усложнение задачи обусловлено возможностью случайных совпадений линий основной фазы и примеси. Если примесь неидентифицирована, линии примеси могут быть приняты за линии основной фазы и приписаны, например, сверхструктуре. Если количества фаз сопоставимы, то могут быть приписаны только примеси некоторые линии исследуемой фазы, тогда индицирование оставшихся линий (даже при хорошем значении параметров типа M_{20}) даст неверный результат. Вероятность таких совпадений возрастает, если параметры решеток фаз частично совпадают. Это характерно, например, для некоторых гомологических рядов, но не только для них. В качестве примера можно привести данные по неверной интерпретации рентгенограмм смесей α - и β - U_3O_8 в различных соотношениях. У этих ромбических фаз совпадает один из параметров решеток (c), их структуры близки между собой и отличаются от структуры высокотемпературной гексаго-

нальной модификации того же соединения типом искажения: у $\alpha - \text{U}_3\text{O}_8$ $\theta/a > \sqrt{3}$, а у метастабильной $\beta -$ модификации $\theta/a < \sqrt{3}$. $\beta - \text{U}_3\text{O}_8$ образуется из $\alpha -$ модификации под влиянием сдвиговых напряжений, которые возникают либо в результате двойникования при переходе из высокотемпературной модификации в $\alpha -$ модификацию, либо при обработке высоким давлением (в негидростатических условиях), либо просто при измельчении. Во всех случаях возникает сдвиговая компонента, которая и вызывает превращение. Обычно $\beta - \text{U}_3\text{O}_8$ является примесью к $\alpha -$ модификации. Кроме того, при обработке давлением возникает текстура, что приводит к усилению в первую очередь линий $hk0$ (обеих фаз). В результате вид рентгенограммы изменяется, и препарат был принят за новую модификацию U_3O_8 ("р - U_3O_8 ") с параметром c , увеличенным в 4 раза, и редкой пространственной группой $C2_12_12_1$ (табл. 33). Однако из первых 20 линий пяти приходится приписать запрещенные комбинации индексов, и таким образом, ячейка должна быть примитивной (погасания $h + k = 2n$ соблюдаются только для отражений типа $hk0$). Значение $M_{2\theta}$ (с учетом исправленной пространственной группы) равно 3,7. Даже учитывая малую интенсивность "сверхструктурных" линий, это небольшая величина, особенно если принять во внимание высокую точность рентгенометрических данных. Из 20 первых линий 12 имеют индексы $hk0$ и $hk8$, т.е. их положение не зависит от увеличения параметра субъячейки. В рассматриваемом интервале могло бы наблюдаться около 170 линий (вместо 20). Все возможные линии $hk0$ и $hk8$ есть, но присутствует менее 1/20 возможных "сверхструктурных" линий. Таким образом, и эти критерии указывают на сомнительность предложенной интерпретации данных для "р - U_3O_8 ". Из таблицы 33 видно, что "р - U_3O_8 " - смесь $\alpha - \text{U}_3\text{O}_8$ (основная фаза) и $\beta - \text{U}_3\text{O}_8$ (примесь). Напротив, в так называемой " $\delta - \text{U}_3\text{O}_8$ " основной фазой является $\beta - \text{U}_3\text{O}_8$, а $\alpha -$ модификация - примесью (варианты индирования рентгенограммы " $\delta - \text{U}_3\text{O}_8$ " в оригинальных работах недостоверны). Устойчивость $\beta - \text{U}_3\text{O}_8$ только при сдвиговых напряжениях объясняет сложность получения этой фазы в чистом виде и неточности в некоторых рентгенометрических данных для этой фазы, когда примесным линиям $\alpha - \text{U}_3\text{O}_8$ приписывались индек-

$\rho - \text{U}_3\text{O}_8$			$\alpha - \text{U}_3\text{O}_8$		$\beta - \text{U}_3\text{O}_8$		$\delta - \text{U}_3\text{O}_8$	
hkl	$10^4/d^2$	$10^4/d^2$	hkl	$10^4/d^2$	hkl	$10^4/d^2$	I	$10^4/d^2$
020	279	281	020	281	110	278	—	—
110	292	293	110	293	—	—	—	—
103**	306*	305	—	—	020	306	—	—
024	424*	427	021	427	—	—	—	—
105**	452	452	—	—	021	453	—	—
008	583	585	002	584	002	584	100	581
034**	779	779	—	—	200	806?	36	801
130	855	856	130	855	—	—	6	852
200	890	892	200	890	130	892	27	891
040	1123*	1125	040	1123	—	—	—	—
220	1173*	1173	220	1173	—	—	—	—
0.2.10	1197	1195	—	—	—	—	—	—
206	1224*	1220	—	—	040	1227	—	—
223	1258*	1257	—	—	221	1259	—	—
142**	1389	1384	—	—	202	1390	20	1382
138	1439	1440	132	1439	—	—	3	1440
208	1477	1477	202	1475	132	1476	43	1479
228	1756*	1758	222	1756	—	—	—	—
150	1979*	1980	150	1779	—	—	—	—
240	2016	2017	240	2015	—	—	—	—

* Линии, усиленные из-за текстуры ($hk0$ и $hk1$).** Комбинации индексов, запрещенные в группе $C_{21}2_12_1$.

сы "сверхструктурных" линий $\beta - \text{U}_3\text{O}_8$. Так, наиболее яркую линию $\alpha - \text{U}_3\text{O}_8$ (не совпадающую с $\beta - \text{U}_3\text{O}_8$) можно проиндцировать с параметрами решетки $\beta - \text{U}_3\text{O}_8$, приписав ей индекс 112 и т.д.¹.

Подобные сложности могут возникать и в других случаях. Так, хорошо изученной в последнее время фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ первоначально (на основании данных для трехфазного образца) был приписан состав $\text{Ba}_{0,6}\text{Y}_{1,4}\text{CuO}_4$. Ошибка объяснялась тем, что для реальной фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и гипотетической " $\text{Ba}_{0,6}\text{Y}_{1,4}\text{CuO}_4$ " параметры могли быть близки, а различие заключалось только в типе ячейки — в первом случае

¹ См.: Цвигунов А. Н. и др. // ДАН СССР. 1973. Т. 210. С. 365.

она должна быть примитивной, во втором – объемно–центрированной (структура типа $K_2 Ni F_4$).

Эти сложности могут возникнуть и в других случаях. Так, почти все фазы, обладающие высокотемпературной сверхпроводимостью, содержат слои $Cu O_2$, расстояния $Cu - O$ определяют один или два (в случае псевдотетрагональной симметрии) параметра ячейки и различается только третий параметр – c . Учитывая условия синтеза подобных фаз (сравнительно низкие температуры и твердофазный синтез) образование смеси структурно близких фаз можно считать вполне реальным. При синтезе фаз, содержащих таллий, например, может образовываться смесь нескольких фаз, содержащих $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8+x}$ и $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$, а также другие фазы того же семейства. Параметры их тетрагональных или псевдотетрагональных объемно–центрированных ячеек $a=b=3,85 \text{ \AA}$, а параметр c зависит от состава (для первой фазы $c = 29,3 \text{ \AA}$, для второй – $36,5 \text{ \AA}$). Для идентификации фаз и определения типа структуры используются первые линии $00l$ ($l=2n$) и $10l$ ($l=2n+1$); в отличие от линий $hk 0$ они у разных фаз различны, так как изменяется и среднее расстояние между слоями ($2,09 \text{ \AA}$ и $2,03 \text{ \AA}$) и число слоев в элементарной ячейке.

Приведенные примеры показывают, насколько сложной является задача индирования рентгенограмм, если не гарантирована однофазность образцов.

На основе описанных подходов могут быть разработаны алгоритмы индирования рентгенограмм порошка с помощью ЭВМ. Разработано несколько комплексов программ, использующих в основном метод Ито и перебор простейших комбинаций индексов для первых линий [5,9].

Основной проблемой, однако, остается вопрос об однозначности получаемого решения. Это зависит не только от используемой программы индирования, но и от качества исходного экспериментального материала. Как будет нами показано ниже, обычно ошибки в интерпретации данных начинаются с экспериментальных ошибок и неоднозначного отнесения линий рентгенограммы к данной фазе. Во многих случаях однозначное решение задачи индирования без дополнительных предпосылок невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М., 1961. Гл. 6-10.
2. De Wolff P.M., Acta Cryst. 1957. Vol. 10, N. 9. P.590.
3. Михеев В.И. Рентгеновский определитель минералов. М., 1957.
4. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961.
5. Lamard C., Taupin D., Guinier A. //Bull. Soc. Franc. Miner, Cryst. 1966. Vol. 89. P.312.
6. De Wolff P.M. //J. Appl. Cryst. 1968. Vol. 1. P.108.
7. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., 1972.
8. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., 1947.
9. Кирик С.Д. Разработка и применение новых методов порошковой рентгенографии к исследованию строения поликристаллических неорганических веществ: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1981.

ПРЕЦИЗИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ

*Ошибочно думать, будто масса
фактов непременно приносит
с собою достоверность.*

П.Я.Чаадаев

Большинство неорганических веществ является соединениями переменного состава, поскольку в качестве структурных единиц в них отсутствуют молекулы. Однако области гомогенности могут быть настолько малы, что обнаружить их не просто. Одним из признаков, характеризующих наличие протяженной области гомогенности, является изменение параметров элементарной ячейки. Отсутствие таких изменений не свидетельствует, конечно, о постоянстве состава, но если изменения найдены, то заметная область гомогенности у соединения имеется. Это одна из областей неорганической химии и материаловедения, где остро стоит вопрос о необходимости прецизионного определения параметров. Эта же проблема возникает при изучении фазовых диаграмм, так как образование твердых растворов той или иной концентрации является одним из наиболее распространенных типов химических взаимодействий. Термин "твердые растворы" не должен вводить в заблуждение – фактически речь идет об области гомогенности фазы более сложного состава; структурные единицы, характерные, например, для растворяемого компонента, в твердом растворе не сохраняются. Параметры решетки характеризуют изменение состава сосуществующих фаз, что помогает понять природу протекающих в системе процессов. Так, изменение параметров в двухфазной области – указание либо на неравновесность, либо неквазибинарность системы. Менее строгим является обратное утверждение – постоянство параметров может быть кажущимся, связан-

ным со слишком малыми изменениями. К сожалению, иногда за образование твердых растворов принимают более сложные химические процессы. Подробнее этот вопрос рассмотрен в одной из следующих глав. Для понимания условий, которые необходимо учитывать при решении поставленной задачи, необходим анализ возможных источников ошибок, так как исследователи переоценивают, как правило, надежность получаемых ими экспериментальных данных. Вопрос о точности табличных значений длин волн рассматриваться не будет, так как при решении указанных прикладных задач он играет второстепенную роль, давая некоторую систематическую ошибку, обычно на порядки меньше случайных ошибок измерений.

5.1. Источники ошибок в определении межплоскостных расстояний

Помимо случайных ошибок при промере рентгенограмм (ошибки при визировании середины линии и в отсчете по но-
ниусу) значения углов Θ , полученные из промера, могут содержать систематические ошибки, из которых обычно наиболее существенны ошибки в значениях поправок на поглощение и ошибки, вызываемые геометрическими факторами (неточность определения эффективного диаметра камеры, эксцентриситет образца и расходимость пучка рентгеновских лучей).

При прецизионных измерениях необходимо учитывать поправку на преломление рентгеновских лучей в веществе, ошибки, вызванные влиянием неравномерности фона рентгенограмм, и смещение линий на разных сторонах пленки с двухсторонним покрытием эмульсией (при применении нецилиндрических камер).

Приведенная в 2.1 поправка на поглощение выведена в предположении параллельного пучка рентгеновских лучей и сильнопоглощающего вещества. Реальный пучок рентгеновских лучей несколько расходится, а глубина отражающего

сложения зависит от коэффициента поглощения. Ошибка, обусловленная неточностью поправки на поглощение, тем меньше, чем меньше диаметр образца, и уменьшается с увеличением Θ . Было предложено несколько поправок для расходящегося пучка, но они применяются в основном при подборе экстраполяционной функции для определения параметров решетки.

Поправка на поглощение (см. 2.1) имеет достаточную точность для фазового анализа, а при прецизионном определении параметров непосредственно не вводится¹.

Поправка на эффективный диаметр камеры при асимметрическом способе закладки пленки вводится достаточно точно и не является в этом случае источником существенных ошибок.

Эксцентриситет образца возможен, если его ось вращения не совпадает с осью цилиндра, образуемого пленкой. В этом случае эксцентриситет не обнаруживается при центрировании образца, его величина и направление смещения относительного пучка рентгеновских лучей будут приводить к ошибкам в определении Θ . Смещение образца от оси цилиндра можно представить как сумму смещений в двух направлениях – вдоль пучка рентгеновских лучей и перпендикулярно ему. Небольшие смещения перпендикулярно пучку не вызывают заметного изменения Θ , смещение вдоль пучка вызывают либо увеличение, либо уменьшение всех углов Θ (точнее – соответствующих им дуг), так как углы Θ перестанут быть центральными. Относительная ошибка в значениях d , обусловленная смещением, пропорциональна $\cos^2 \Theta$.

Если же образец просто недостаточно хорошо отцентрирован, то это при малых смещениях вызывает расширение линий (которое не меняется при изменении угла), при больших же отклонениях от оси вращения образец может выходить из пучка (при максимальном поперечном смещении), и все линии получаются двойными (и размытыми), причем

¹ Поправка на поглощение $\Delta I = \rho/2 (1 + \cos 2\Theta) = \rho \cos^2 \Theta$ дает зависимость $\Delta d/d = \rho \cos^2 \Theta \operatorname{ctg} \Theta$. Применение экстраполяционной функции $\operatorname{ctg} \Theta \cos^2 \Theta$ дает хорошие результаты для углов ниже 60° , т.е. там, где зависимость от $\cos^2 \Theta$ является криволинейной. Однако коэффициент, равный ρ , применим только для сильнопоглощающих веществ.

расстояние между парами линий не изменяется с углом, что позволяет легко отличить этот случай от расщепления линий, вызванного искажением решетки.

Расходимость пучка помимо влияния на величину поправки на поглощение искажает форму линии ("зонтичность"). Это особенно сказывается в случае применения щелевых диафрагм, если же применяются круглые диафрагмы с небольшим отверстием, то влияние зонтичности незначительно.

Часть поправок (в частности, поправка на поглощение) может быть введена более точно, если применять съемку с внутренним стандартом, когда к исследуемому веществу добавляется другое вещество с хорошо известными значениями межплоскостных расстояний. Однородная смесь двух веществ должна состоять из частиц размером меньше микрона, и при сопоставлении межплоскостных расстояний стандарта с табличными данными следует учитывать температуру съемки в обоих случаях. Линии стандарта и исследуемого вещества могут совпадать, и поэтому иногда приходится проводить съемку вещества со стандартом и без стандарта. Вещество стандарта должно быть тщательно подготовлено к съемке, чтобы его линии получались четкими и резкими (тщательное измельчение, отжиг ниже температуры рекристаллизации для снятия дефектов, возникающих при растрении).

5.2. Зависимость точности определения d от дифракционного угла

Неточность в определении Θ , обусловленная поглощением, эксцентриситетом и другими причинами, уменьшается с увеличением Θ . Однако помимо этого при одной и той же ошибке в определении угла Θ точность определения межплоскостного расстояния также увеличивается. Чтобы доказать это, продифференцируем уравнение Брэгга-Вульфа

$$\lambda = 2d \sin \Theta.$$

Так как λ – величина постоянная,

$2 \Delta d \sin \Theta + 2 d \cos \Theta \Delta \Theta = 0$; $\Delta d/d = -\Delta \Theta \operatorname{ctg} \Theta$,
 т.е. значения d' , найденные из больших Θ , являются относительно более точными¹. На рис. 20 показана зависимость $\Delta d/d$ от угла Θ , когда $\Delta \Theta = 3'$.

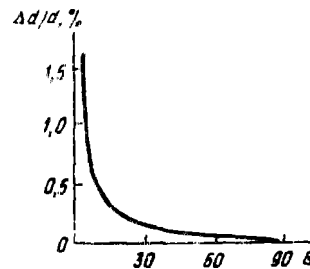


Рис. 20. Зависимость $\Delta d/d$ от Θ при постоянной $\Delta \Theta$

Этот анализ не совсем справедлив для камеры Гинье-Де Вольфа, так как там наблюдается уширение линий из-за изменения угла падения пучка лучей на пленку, поэтому ширина линий увеличивается с ростом Θ и относительная ошибка в определении d практически не меняется в интервале 15–35°.

5.3. Графическая экстраполяция

Систематические ошибки, как указывалось, стремятся к нулю при $\Theta = 90^\circ$, относительная точность промера также резко возрастает при больших Θ . Поэтому более точные значения параметров решетки можно получить, откладывая на графике вычисленные значения параметров решетки в зависимости от угла Θ и экстраполируя затем к 90° (экстраполяция по Кеттману). Такой график показан на рис. 21 (из рисунка видно и уменьшение разброса при больших углах).

Недостатком такой экстраполяции является нелинейная зависимость параметра решетки от Θ . Анализ угловой зависимости основных источников систематических ошибок—погло-

¹ При неизменном $\Delta \Theta$, т.е. для веществ, дающих достаточно резкие линии при больших углах.

щения и эксцентриситета – показал, что они зависят при больших углах прежде всего от $\cos^2 \theta$. Поэтому при больших

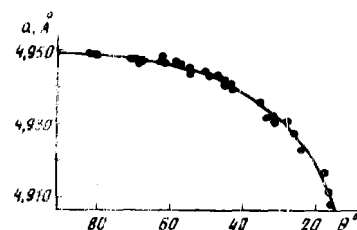


Рис. 21. Экстраполяция по Кеттману

углах параметр решетки линейно зависит от $\cos^2 \theta$. Лучшей экстраполяционной функцией является функция

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$$

Зависимость параметра решетки от этой функции является линейной в большом интервале углов. Кроме того, эта зависимость (если брать значения параметров в соответствующем масштабе) одна и та же для всех параметров некубического кристалла, что особенно удобно для кристаллов низших и средних сингоний. При построении графика следует иметь в виду, что одному и тому же относительному изменению параметра на графике должны соответствовать одинаковые линейные отрезки. Тот же угол наклона прямой будет и для параметра решетки стандарта (в случае съемки с внутренним стандартом). Все это представляет несомненные удобства.

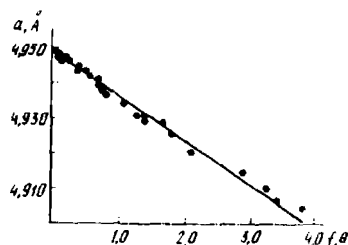


Рис. 22. Экстраполяция по Райли, Нельсону, Тейлору и Синклеру

На рис. 22 приведен пример экстраполяции по Райли,

Нельсону, Тейлору и Синклеру для вещества, снятого в камере РКУ 86 без термостатирования.

5.4. Метод наименьших квадратов

Если ряд измерений можно выразить линейными уравнениями типа:

$$\begin{aligned} a_1x + b_1y + \dots &= n_1 + \varepsilon_1; \\ a_2x + b_2y + \dots &= n_2 + \varepsilon_2; \\ a_3x + b_3y + \dots &= n_3 + \varepsilon_3 \text{ и т.д.} \end{aligned}$$

где $x, y, \dots$ – вычисляемые параметры; $n_1, n_2, \dots$ – результаты измерений; $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ – ошибки измерения, то наиболее удовлетворительным рядом вычисляемых параметров будет такой, который дает минимальное значение суммы квадратов ошибок (метод наименьших квадратов).

В первом приближении систематическая ошибка в определении межплоскостного расстояния, как указывалось, пропорциональна $\cos^2\theta$:

$$\Delta d / d \sim \cos^2 \theta.$$

Уравнение Брэгга–Вульфа (после возведения обеих частей в квадрат и логарифмирования) можно записать так:

$$2 \lg \frac{\lambda}{2} = 2 \lg d + \lg \sin^2 \theta.$$

После дифференцирования (учитывая, что λ – постоянная)

$$-\frac{2\Delta d}{d} = \frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta}.$$

Так как

$$\Delta d / d \sim \cos^2 \theta,$$

то и

$$\frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} \sim \cos^2 \theta,$$

или

$$\Delta \sin^2 \theta \sim \sin^2 \theta \cos^2 \theta \sim \sin^2 2\theta,$$

т.е.

$$\Delta \sin^2 \theta = D \sin^2 2\theta.$$

(D – коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех линий дебаеграммы), замена $\sin^2 \theta$ на $1/d^2$ приводит только к изменению коэффициента D .

Если кристаллы относятся к кубической сингонии, то

$$\sin^2 \theta = A (h^2 + k^2 + l^2),$$

где $A = \frac{\lambda^2}{4} \frac{1}{a^2}$. Обозначим $h^2 + k^2 + l^2 = \alpha$, $\sin^2 2\theta = \delta$ (для того чтобы коэффициенты α и δ были одного порядка). Так как $\sin^2 \theta$ определяется с систематической ошибкой $D \sin^2 2\theta$, то

$$\alpha A = \sin^2 \theta - \delta D,$$

или

$$\alpha A + \delta D = \sin^2 \theta.$$

В этом уравнении учтены только систематические ошибки. Вследствие случайных ошибок указанное равенство является приближенным. Если ε – случайные ошибки, то

$$\begin{aligned} \alpha_1 A + \delta_1 D - \sin^2 \theta_1 &= \varepsilon_1; \\ \alpha_2 A + \delta_2 D - \sin^2 \theta_2 &= \varepsilon_2 \text{ и т.д.} \end{aligned}$$

Наиболее точными значениями параметров A и D являются такие, при которых $\sum \varepsilon_i^2$ будет минимальной. Сумма уравнений, приведенных выше, может быть записана так:

$$\sum_i (\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2 \theta_i) = \sum_i \varepsilon_i.$$

Нужно найти минимум функции

$$\sum_i \varepsilon_i^2 = \sum_i (\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2 \Theta_i)^2,$$

а так как в точке минимума первые производные $\sum_i \varepsilon_i^2$ по A и D должны быть равны нулю, можно записать:

$$\begin{aligned} \sum_i \alpha_i (\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2 \Theta_i) &= \frac{\partial \sum_i \varepsilon_i^2}{\partial A} = 0; \\ \sum_i \delta_i (\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2 \Theta_i) &= \frac{\partial \sum_i \varepsilon_i^2}{\partial D} = 0. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} A \sum_i \alpha_i^2 + D \sum_i \alpha_i \delta_i &= \sum_i \alpha_i \sin^2 \Theta_i; \\ A \sum_i \alpha_i \delta_i + D \sum_i \delta_i^2 &= \sum_i \delta_i \sin^2 \Theta_i. \end{aligned}$$

Решением этой системы уравнений можно найти A и затем Q . Практически сначала находят для каждого отражения произведения α_i^2 , $\alpha_i \delta_i$, δ_i^2 , $\alpha_i \sin^2 \Theta_i$ и $\delta_i \sin^2 \Theta_i$, суммируют их для всех отражений и решают систему уравнений.

Величины δ в указанных уравнениях можно рассчитывать, ограничиваясь двумя значащими цифрами, величины α_i должны быть двух- или трехзначными числами, а величины $\sin^2 \Theta$ находятся с такой точностью, какая необходима для определения A . Вследствие этого число необходимых значащих цифр при вычислениях сильно увеличивается. Если A приближенно известно, то можно вычислить $\sin^2 \Theta_B$ и затем рассчитать поправку ΔA , используя разности $q = \sin^2 \Theta_3 - \sin^2 \Theta_B$ вместо $\sin^2 \Theta$. В этом случае все величины (α , δ , q , ΔA) необходимо брать с двумя-тремя значащими цифрами.

Для кристаллов других сингоний вычисления усложняются; так, для тетрагональной и гексагональной сингоний требуется решение системы уравнений с тремя неизвестными, ромбической – с четырьмя, моноклинной – с пятью. Однако применение вычислительных машин значительно облегчает эту задачу.

В случае гексагональной или тетрагональной сингонии

$$\alpha A + \gamma C = \sin^2 \Theta,$$

где $\alpha = h^2 + k^2 + hk$ – для гексагональной сингонии, $\alpha = h^2 + k^2$ – для тетрагональной сингонии, $\gamma = l^2$. Нормальные уравнения имеют вид (при $\alpha^2 = \sum_i \alpha_i^2$; $\alpha\gamma = \sum_i \alpha_i \gamma_i$; $\alpha Q = \sum_i \alpha_i \sin^2 \Theta_i$ и т.д.):

$$\begin{aligned}\alpha^2 A + \alpha\gamma C + \alpha\delta D &= \alpha Q; \\ \alpha\gamma A + \gamma^2 C + \gamma\delta D &= \gamma Q; \\ \alpha\delta A + \gamma\delta C + \delta^2 D &= \delta Q.\end{aligned}$$

Определители этих уравнений равны

$$\Delta = \begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha\gamma & \alpha\delta \\ \alpha\gamma & \gamma^2 & \gamma\delta \\ \alpha\delta & \gamma\delta & \delta^2 \end{vmatrix}; \quad \Delta_A = \begin{vmatrix} \alpha Q & \alpha\gamma & \alpha\delta \\ \gamma Q & \gamma^2 & \gamma\delta \\ \delta Q & \gamma\delta & \delta^2 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_C = \begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha Q & \alpha\delta \\ \alpha\gamma & \gamma Q & \gamma\delta \\ \alpha\delta & \delta Q & \delta^2 \end{vmatrix}, \quad \Delta_\gamma = \begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha\gamma & \alpha Q \\ \alpha\gamma & \gamma^2 & \gamma Q \\ \alpha\delta & \gamma\delta & \delta Q \end{vmatrix}$$

$$A = \Delta_A / \Delta; \quad C = \Delta_C / \Delta; \quad D = \Delta_D / \Delta.$$

Как указывалось, параметры решетки линейно зависят от

$$f(\Theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} + \frac{\cos^2 \Theta}{\Theta} \right)$$

в широком интервале углов в отличие от зависимости $\Delta d/d \sim \cos^2 \Theta$, которая справедлива только для $\Theta > 60^\circ$. Нетрудно видеть, что замена зависимости $\Delta d/d \sim \cos^2 \Theta$ на

$$\Delta d/d \sim \left(\frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} + \frac{\cos^2 \Theta}{\Theta} \right)$$

не вносит никаких принципиальных изменений в рассмотренную схему расчета параметров, однако вместо значений $\delta = 10 \sin^2 2\Theta$ в этом случае следует использовать

Значения функции $f(\theta) = \sin^2 \theta \left(\frac{\cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right)$

θ	$f(\theta)$	θ	$f(\theta)$	θ	$f(\theta)$
45	0,336	60	0,198	75	0,056
46	0,329	61	0,187	76	0,049
47	0,322	62	0,177	77	0,043
48	0,314	63	0,166	78	0,036
49	0,306	64	0,156	79	0,031
50	0,297	65	0,145	80	0,025
51	0,288	66	0,135	81	0,020
52	0,279	67	0,125	82	0,017
53	0,270	68	0,116	83	0,013
54	0,260	69	0,106	84	0,009
55	0,250	70	0,097	85	0,006
56	0,240	71	0,088	86	0,004
57	0,229	72	0,080	87	0,002
58	0,219	73	0,071	88	0,001
59	0,209	74	0,064	—	—

$$\delta = \sin^2 \theta \left(\frac{\cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right)$$

или в 100 раз большие величины (значения этой функции приведены в табл. 34).

При использовании этой функции могут быть взяты экспериментальные данные в большем интервале θ , что представляет несомненные удобства, особенно для низкосимметричных кристаллов. Сюда же могут быть включены и данные для внутреннего стандарта. Величина D (учитывающая систематические ошибки) одинакова для стандарта и исследуемого вещества. Поэтому при съемке с внутренним стандартом и последующим расчетом параметров методом наименьших квадратов в систему нормальных уравнений может быть включено еще одно уравнение, которое будет содержать только одну неизвестную D :

$$D \sum_i \delta_i^2 = \sum_i \delta_i q_i,$$

где $q_i = \sin^2 \theta_s - \sin^2 \theta_v$ для линий стандарта. Это поз-

воляет для исследуемого вещества взять такое же значение D и тем уменьшить для него число неизвестных:

$$\alpha_i A + \gamma_i C = \sin^2 \Theta_i - \delta_i D.$$

Отсюда имеем (для средних сингоний)

$$\begin{aligned} \alpha^2 A + \alpha \gamma C &= \alpha (\sin^2 \Theta - \delta D); \\ \alpha \gamma A + \gamma^2 C &= \gamma (\sin^2 \Theta - \delta D). \end{aligned}$$

При небольшом числе однозначно индицируемых линий дебаеграммы это имеет большое значение.

Значения $\sin^2 \Theta_i$ могут быть неравноточными. В случае плохо закристаллизованных веществ увеличение Θ сопровождается увеличением ширины линий и точность определения углов уменьшается с увеличением угла. Однако относительная ошибка в определении $\sin^2 \Theta$ возрастает медленнее (или остается неизменной). В этом случае учесть неравноточность значений достаточно трудно.

Для хорошо закристаллизованных веществ погрешность $\Delta \Theta$ можно считать постоянной для всех линий; тогда ошибка в определении $\sin^2 \Theta$ будет уменьшаться с возрастанием Θ (при $\Theta > 45^\circ$), так как $\epsilon = \Delta \sin^2 \Theta \sim \sin 2\Theta$. Поэтому каждое значение $\sin^2 \Theta_i$ можно взять с весом ω_i :

$$\omega_i = 1 / \sin 2\Theta_i = \operatorname{cosec} 2\Theta_i.$$

Нормальные уравнения (для кубической сингонии) будут иметь вид:

$$\begin{aligned} A \sum_i \omega_i \alpha_i^2 + D \sum_i \omega_i \alpha_i \delta_i &= \sum_i \omega_i \alpha_i \sin^2 \Theta_i; \\ A \sum_i \omega_i \alpha_i \delta_i + \gamma \sum_i \omega_i \delta_i^2 &= \sum_i \omega_i \delta_i \sin^2 \Theta_i. \end{aligned}$$

Значения $\omega_i = \operatorname{cosec} 2\Theta$ (табл. 35) можно брать с одним или двумя знаками.

Для определения погрешности найденных значений A , C , D и т.д. используются следующие соотношения:

$$S = \sum_i \varepsilon_i^2 = \sum_i (\alpha_i A + \dots + \delta_i D - \sin^2 \Theta_i)^2;$$

$$\sigma_0^2 = \frac{S}{n-m}; \quad \sigma_A^2 = \frac{\sigma_0^2}{P_A}; \quad P_A = \frac{A}{\Delta_{\alpha\alpha}}; \quad \sigma_C^2 = \frac{\sigma_0^2}{P_C}.$$

Здесь $A, \dots, D$ – величины параметров, найденные методом наименьших квадратов; σ_0^2 – среднеквадратичная ошибка на единицу веса; n – число уравнений, m – число определяемых из этих уравнений параметров; $P_A, \dots$ – вес каждого параметра, который равен определителю системы нормальных уравнений, деленному на алгебраическое дополнение того диагонального элемента определителя, который является коэффициентом при определяемом параметре, например:

$$P_A = \frac{\begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha\gamma & \alpha\delta \\ \alpha\gamma & \gamma^2 & \gamma\delta \\ \alpha\delta & \gamma\delta & \delta^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \gamma^2 & \gamma\delta \\ \gamma\delta & \delta^2 \end{vmatrix}}.$$

Принято указывать погрешность, равную $2\sigma_A, 2\sigma_B$ и т.д., что соответствует 95%-му доверительному интервалу.

Как графические методы, так и метод наименьших квадратов, используют экстраполяцию к 90° . Точность, достигаемая использованием обоих методов, сравнима, причем в методе наименьших квадратов экстраполяционная функция $\cos^2 \Theta$ применима только для $\Theta > 60^\circ$.

Если применяются камеры-монокроматоры, то анализ систематических ошибок должен быть другим, так как геометрия съемки существенно иная.

Для прецизионных измерений в камере-монокроматоре обязательно используется съемка со стандартом. Соответствующие программы расчета параметров для любых сингоний методом наименьших квадратов с использованием линий стандарта разработаны даже для сравнительно небольших ЭВМ. Неравноточностью измерений можно пренебречь, но

Значения $\cos \sec 2\theta$

θ°	$\cos \sec 2\theta$	θ°	$\cos \sec 2\theta$	θ°	$\cos \sec 2\theta$
45	1,00	61	1,18	77	2,28
46	1,00	62	1,21	78	2,46
47	1,00	63	1,24	79	2,67
48	1,01	64	1,27	80	2,92
49	1,01	65	1,31	80,5	3,07
50	1,01	66	1,35	81	3,24
51	1,02	67	1,39	81,5	3,42
52	1,03	68	1,44	82	3,63
53	1,04	69	1,49	82,5	3,86
54	1,05	70	1,56	83	4,13
55	1,06	71	1,62	83,5	4,45
56	1,08	72	1,70	84	4,81
57	1,09	73	1,79	84,5	5,24
58	1,11	74	1,89	85	5,76
59	1,13	75	2,00	85,5	6,39
60	1,15	76	2,13	86	7,19

использовать для определения параметров фокусирующие камеры-монокроматоры целесообразно только в случае низкосимметричных веществ, когда надежность индицирования является фактором, определяющим достоверность результатов. В противном случае более точные результаты могут быть получены в камерах типа РКУ-86 или РКУ-114, не говоря уже о дифрактометрах.

Обработка дифрактометрических данных проводится по той же схеме, что и для цилиндрических камер с использованием экстраполяционных функций. Можно брать положение максимумов линий (для разрешающихся дублетов) или центров тяжести. Для стандарта должна использоваться та же методика. Измерения по центрам тяжести имеют преимущества для веществ с более размытыми линиями. Используются те же экстраполяционные функции.

5.5. Термостатирование

Для повышения точности определения параметров необходимо термостатирование камеры и образца. Это может быть

проиллюстрировано следующим расчетом (даже если пренебречь изменениями, происходящими с камерой). Коэффициент линейного расширения для большинства веществ составляет около $1 \cdot 10^{-5}$, т.е. параметр кубической решетки меняется на 0,001% при изменении температуры на 1° , или на 0,00005 Å при параметре решетки $a = 5 \text{ Å}$. Конечно, если определение необходимо выполнить с точностью до 0,01% или ниже, то изменением температуры на 1° можно пренебречь.

В тех случаях когда линии дублета α_1, α_2 узкие и разрешены хорошо, достигаемая точность составляет по меньшей мере 0,005%; если линии дублета расплывчатые, точность снижается до 0,02% (в этом случае расчет по β -линиям дает более точные результаты). Если дублет не разрешается – точность еще ниже. Однако для достижения точности выше 0,01% необходимо использовать отражения с $77-80^\circ$.

Линейные коэффициенты термического расширения для большинства твердых тел лежат в пределах $4-70 \cdot 10^{-6}$, т.е. параметры решетки меняются на 0,0004–0,007% при изменении температуры на 1° , поэтому при определении параметров ячейки с точностью до четвертого или пятого знака необходимо предусмотреть термостатирование образца и камеры в целом. Предложено несколько конструкций рентгеновских термостатов. Мы не будем останавливаться на их устройстве. При отсутствии камер с термостатированием необходимо по крайней мере контролировать изменение температуры при съемке для прецизионных измерений, так как колебания температуры могут достигать нескольких градусов.

5.6. Поправка на преломление

Приведенная выше формула Вульфа-Брэгга не учитывает преломления рентгеновских лучей в образце. С учетом поправки на преломление она имеет вид (ρ – плотность):

$$\lambda = 2 \kappa a \sin \Theta; \kappa = 1 - 5,4 \cdot 10^{-6} \rho a^2.$$

Для постоянной решетки кубического кристалла

$$\alpha = \alpha_{hkl} \left(1 + \frac{5,4 \cdot 10^{-6} \rho \alpha^2}{h^2 + k^2 + l^2} \right).$$

Величина поправки на преломление, как видно из приводимой формулы, сильно зависит от плотности вещества. Даже для тяжелых веществ она мало влияет на величину параметра решетки, если используются линии с большими hkl .

Поправка в величины $1/\alpha^2$ и $\sin^2 \Theta$ может быть введена по формулам:

$$\Delta \left(\frac{1}{\alpha^2} \right) = -16,8 \cdot 10^{-6} \rho; \quad \Delta \sin^2 \Theta = -2,7 \cdot 10^{-6} \rho \lambda^2.$$

При определении параметров решетки с точностью менее 0,01–0,005% поправку на преломление можно не учитывать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. Гл. 14, 15. М., ИЛ, 1961.
2. Уманский Я. С. Рентгенография металлов. М., 1960. Гл. 5.
3. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. Гл. 8.
4. Иевиньш А. Ф., Озол Я. К. Прецизионное определение параметров элементарной ячейки кристаллов асимметрическим методом. Рига, 1956.
5. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М., 1963. Гл. 4.

Человеческий разум в силу своей склонности легко предполагает в вещах больше порядка, чем находит. И в то время как многое в природе единично и совершенно не имеет себе подобия, он придумал параллели, соответствия и отношения, которых нет.

Ф.Бекон

Поиски параллелей, соответствий и гомологических закономерностей являются на стадии накопления большого числа экспериментальных фактов почти неизбежным шагом в развитии почти любой науки. В органической химии – это гомологические ряды органических соединений, существование которых было обнаружено на основе анализа состава и химических свойств. В кристаллографии – система родственных структур (зачастую безотносительно к химической природе веществ), которая была использована в гл. 4 для изложения одного из методов индентирования рентгенограмм. Сложнее обстоит дело в неорганической химии: большое качественное разнообразие (следствие различных химических свойств элементов), богатство количественных соотношений – вариации состава и их изменение при переходе от одного агрегатного состояния к другому и постепенно изменяющееся представление о самом понятии стехиометрического состава соединения, соотношения между понятиями вещество-соединение привели к развитию самых разнообразных, иногда совершенно необоснованных и умозрительных представлений о гомологических рядах соединений в неорганической химии.

6.1. Стехиометрический состав неорганических соединений

Прежде всего необходимо договориться о том, что понимать под стехиометрическим составом соединения.

В газообразном состоянии большинство неорганических веществ присутствует в виде смеси молекул (как нейтральных, так и заряженных) сравнительно простого атомного состава. Конденсация с образованием жидкой или твердых фаз приводит к изменениям в этих первоначальных частицах, хотя изредка и сохраняются молекулы, доминирующие в газовой фазе, но это скорее исключение. Для газообразного состояния можно определить по крайней мере состав молекул, образующих смесь и (менее уверенно) их строение, точнее возможные варианты строения, так как могут существовать молекулы одного состава, но различного строения (соотношение между которыми меняется с температурой). Для жидкостей и некристаллических твердых веществ характерен лишь ближний порядок (см. гл. X) и сама формулировка понятия "соединение" в строгом смысле нереальна. В кристаллах существует дальний порядок, трансляционная симметрия, поэтому можно исходить в качестве отправной точки из идеальной, бездефектной структуры, а реальное вещество рассматривать как результат образования дефектов в этой идеальной структуре. Рентгеновские методы обнаружения и изучения дефектов будут рассмотрены в одной из следующих глав.

Если основываться на идеальной структуре, то можно ввести понятие о стехиометрическом составе соединения, отвечающем этой идеальной структуре. Реальные неорганические вещества в твердом состоянии имеют переменный состав, зависящий от условий синтеза, включая температуру, давление и парциальные давления компонентов. Для веществ, сохраняющих молекулярное строение и в твердом состоянии, изменение состава возможно лишь вследствие замены одних молекул в структуре другими. Традиционно такие "инородные" молекулы считались примесями, обычно их концентрация ничтожна, поэтому их присутствием пренебрегали. В веществах молекулярного типа состав молекул и

стехиометрический состав, отвечающий идеальной структуре кристаллов, идентичны (или кратны).

Соотношения между числом атомов разного сорта в молекулах меняются скачкообразно, обычно они просты – отсюда законы постоянства состава и простых кратных отношений, сыгравшие большую положительную роль при становлении химии как науки. Приближенный характер этих законов обнаружился много позже, долгое время считалось, что переменный состав соединений исключение, а не правило. Н.С.Курнаковым было впервые показано, что твердые фазы имеют переменный состав и он различал среди них дальтони́ды (с сингулярной точкой на диаграммах "состав–свойство", отвечающей стехиометрическому составу) и бертоллиды, у которых такой сингулярной точки нет. Перелом во взглядах химиков–неоргаников в этом вопросе происходил мучительно долго, и до сих пор находятся исследователи, считающие, что нестехиометрии нет, а формулы химических соединений следует записывать, основываясь на данных лишь химического анализа, давая стехиометрические коэффициенты в формуле, например, бинарного соединения $A_m B_n$ с целочисленными m и n , отношение которых отвечает валовому химическому составу. Естественно, что при этом получается неопределенность в составе соединения, так как в пределах точности химического анализа можно подобрать неограниченное число комбинаций m и n . Во времена Дальтона m и n брались как небольшие целые числа, что справедливо для многих молекулярных соединений. Состав реальных кристаллических веществ может колебаться в широких пределах и записывать в пределах области гомогенности для каждого состава отдельную формулу не имеет смысла.

Более детальное изучение вопроса показало, что состав, отвечающий сингулярной точке, может меняться в зависимости от измеряемого свойства (температура плавления, электропроводность и т.д.) и внешних условий, поэтому он не характеризует соединение. Это нетрудно понять, если учесть, что свойства зависят и от идеальной структуры и от концентрации дефектов, а иногда только от концентрации дефектов определенного типа. Поэтому можно считать стехиометричес-

ким составом кристаллического соединения тот, который соответствует идеальной структуре. В этом случае разделение веществ на бертоллиды и дальтониды теряет смысл, тем более что этим терминам иногда приписывается совершенно иной смысл, чем в работах Н.С.Курнакова. Итак, стехиометрическим составом соединения будем считать состав, отвечающий идеальной структуре, указывая в случае необходимости для реальных веществ возможные отклонения от этого состава, связанные с преобладанием дефектов того или иного типа. При этом из возможных стехиометрических формул выбирается такая, которая учитывает присутствие реальных структурных единиц. Так, например, стехиометрический состав хлорида натрия выражается формулой NaCl . На ячейку приходится четыре формульные единицы, т.е. минимальное число формульных единиц для кубической гранецентрированной ячейки (группа $Fm\bar{3}m$). Для карбида бора возможны два варианта – B_4C и B_{12}C_3 . Поскольку есть структурные единицы B_{12} и линейные группы C_3 , второй вариант стехиометрической формулы является более правильным.

6.2. Структурная основа гомологии в неорганической химии

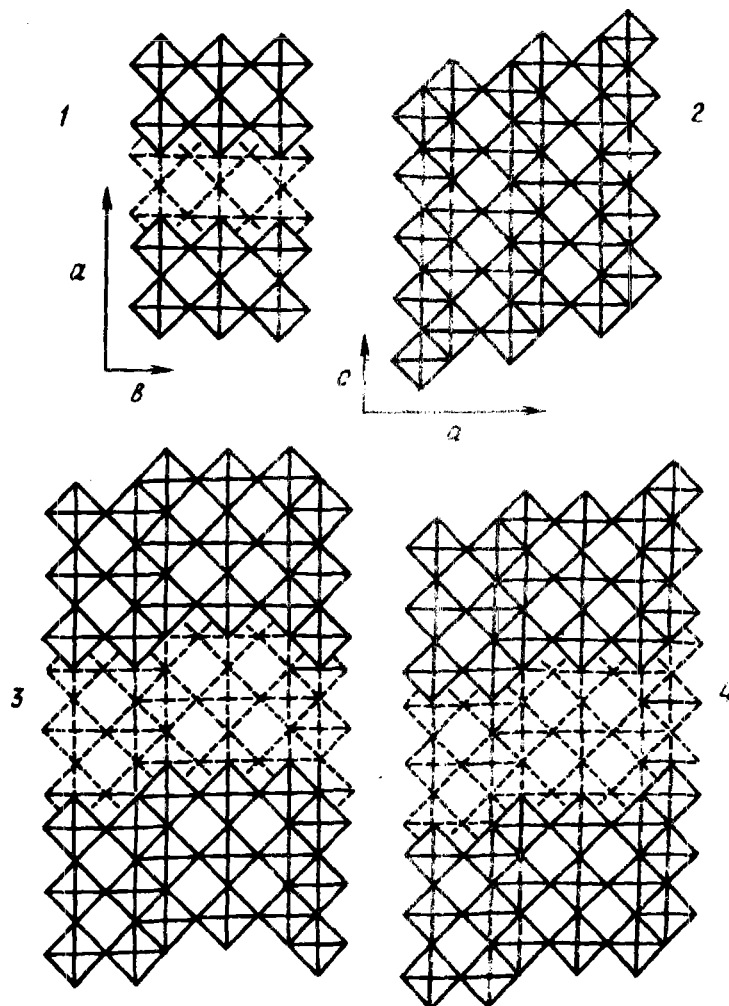
Гомологические ряды соединений в неорганической химии должны объединять соединения закономерно меняющегося стехиометрического состава с закономерно изменяющимися структурами, сохраняющими тем не менее общий принцип их построения. Если пренебречь первым требованием и не учитывать качественные изменения химического состава, в один гомологический ряд попадут соединения, содержащие разные элементы, фактически это гомологический ряд кристаллических структур. Иногда такие изменения химического состава можно рассматривать как изоморфные замещения, особенно для фаз с неупорядоченным расположением атомов разного сорта по одним и тем же кристаллографическим позициям. Это приводит к некоторой путанице в терминологии, что следует иметь в виду при знакомстве с оригинальными работами. Нужно еще раз подчеркнуть, что

структурный принцип в формулировке понятия стехиометрического состава определяет и последующий подход к объединению соединений в гомологические ряды. Это аналогично гомологии в органической химии, только там состав соединения был идентичен составу молекулы, в гомологический ряд объединялись вещества, содержащие молекулы однотипного строения, состав которых различался на одну или несколько групп CH_2 . Структурная основа подразумевалась всегда. В неорганической химии подход в принципе тот же, но неизмеримо богаче набор "гомологических разностей" – изменение состава зависит от типа структуры и связано в конечном счете с упорядочением дефектов. Внешне похожие формулы гомологических рядов очень часто отвечают различным структурным изменениям, приводящим к одинаковым изменениям состава. Среди гомологических рядов неорганических соединений целесообразно выделить две большие группы – соединения с блочной структурой и упорядоченные фазы с сохраняющимся мотивом расположения катионов или анионов и различным характером упорядочения дефектов с образованием серий дискретных фаз. Особенностью гомологических рядов неорганических соединений является также то, что иногда они ограничиваются небольшим числом представителей. Развитие представлений о гомологических рядах привело к многочисленным попыткам представить нестехиометрические соединения (с большой областью гомогенности) или соединения с не полностью определенной структурой и составом в качестве членов гипотетических гомологических рядов, похожих на реально существующие, но без структурных обоснований, а только на основе анализа среднего или валового химического состава. Такие попытки совершенно беспочвенны.

6.3. Гомологические ряды с блочными структурами

При определении понятия блоков структуры того или иного типа неизбежны идеализация и пренебрежение сравнительно небольшими смещениями атомов на границе блоков. Исторически первой работой по блочным структурам

была, по-видимому, работа Магнели [1], который указал на родство между структурами Mo_8O_{23} и Mo_9O_{26} , а позднее показал, что в смешанных молибден-вольфрамовых оксидах возможно образование и других фаз, построенных по тому же типу, т.е. с блоками структуры типа ReO_3 , связанных между собой (рис. 23). Структуры модификаций WO_3 – различные варианты искажения этой структуры. Состав оксидов выражается формулой M_nO_{3n-1} ($M = Mo + W$), а $n = 8, 9, 10, 11, 12$,



(См. Продолжение рис. 23 на стр. 153)

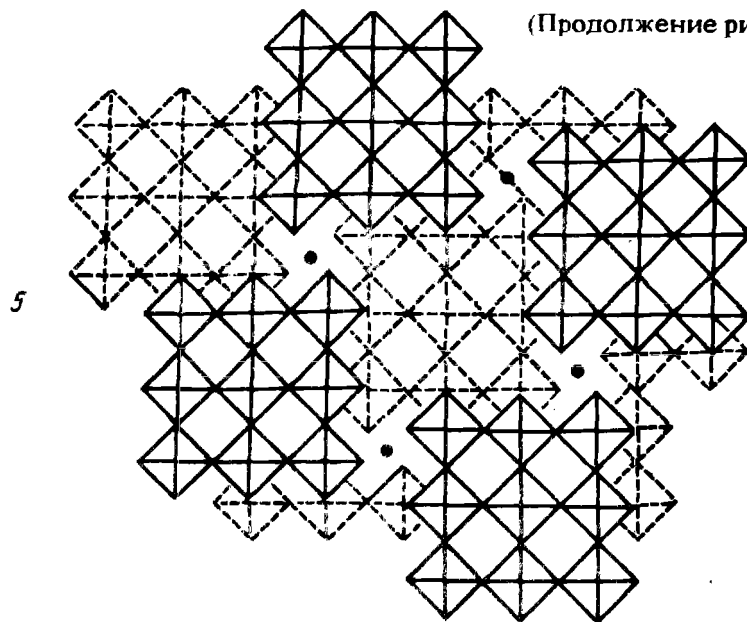


Рис. 23. Схемы структур гомологических рядов оксидов с блоками структуры ReO_3 : 1,2 - $\text{M}_n\text{O}_{3n} - 1$; плоскость "кристаллографического сдвига" (100), ромбические (3) и моноклинные (4) модификации $\text{M}_{mn}\text{O}_{3mn-m-n}$, 5 - $\text{M}_{mn+1}\text{O}_{3mn-m-n+4}$

14 (в зависимости от соотношения между M_0 и W). Среди оксидов вольфрама найдены $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{40}\text{O}_{118}$ и $\text{W}_{50}\text{O}_{148}$ с похожими блоками, но связанными между собой другим способом, так что состав их выражается формулой $\text{M}_n\text{O}_{3n-2}$, где n – толщина блока, выраженная в числе октаэдров MO_6 . Позже эти представления были обобщены Дж. Андерсоном и Уодсли на случаи других способов соединения блоков со структурой ReO_3 между собой [2], что позволило показать связь между структурами соединений, химически мало похожих друг на друга ($\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$, V_2O_5 и т.д.). Такой подход является очень удачным для интерпретации структурных данных, а также идентификации новых фаз и определения их состава, так как, зная векторы элементарной ячейки и их связь с векторами ячейки, отвечающей структуре $\text{ReO}_3(\text{WO}_3)$, можно ограничить круг возможных стехиометрических составов с учетом изоморфизма (табл. 36).

Таблица 36

Гомологические ряды оксидов и оксифторидов
с блоками типа ReO_3

Формула	Матрица перехода от исходной ячейки*	Некоторые представители
$M_n O_{3n-1}$	$\begin{vmatrix} 2 & 0 & -1^{**} \\ 0 & 1 & 0 \\ n - \frac{15}{2} & 0 & 7/2 \end{vmatrix}^{**}$	$\text{Mo}_n \text{O}_{3n-1} (n = 8, 9)$ $(\text{Mo}, \text{W})_n \text{O}_{3n-1} (n = 8, 9, 11, 12, 13)$ $\text{W}_n \text{O}_{3n-2} (n = 20, 40, 50)$
$M_n O_{3n-2}$	$\begin{vmatrix} 4 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ n - \frac{15}{2} & 0 & 7/2 \end{vmatrix}$	$\text{V}_6 \text{O}_{13} (m = 2, n = 3)$ $\text{Nb}_{12} \text{O}_{29} (m = 3, n = 4)$ $\text{Nb}_3 \text{O}_7 \text{F} (m = \infty, n = 3)$ $\text{Nb}_{12} \text{O}_{29} (m = 3, n = 4)$ $\text{V}_2 \text{O}_5 (m = 2, n = \infty)$
$M_{mn} O_{3mn-m-n}$ (монокл.)	$\begin{vmatrix} 2m-1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & \frac{2n-1}{2} \end{vmatrix}$	$\text{PNb}_9 \text{O}_{25} (m = n = 3)$ $\text{Ta}_{2-x} \text{Nb}_x \text{O}_5 (m = n = 3)$ $\text{Nb}_{2-x} \text{V}_x \text{O}_5 (m = n = 3)$
$M_{mn} O_{3mn-m-n}$	$\begin{vmatrix} 2m-1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2n-1 \end{vmatrix}$	
$M_{m+1} O_{3mn-m-n+4}$	$\begin{vmatrix} \frac{n+1}{2} & \frac{2m+1}{2} & 0 \\ \frac{2n+1}{2} & \frac{m+1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	

* Во многих случаях возможно преобразование ячейки к более рациональному виду.

** В истинных ячейках параметр удвоен из-за смещений атомов.

Общую формулу для фаз со структурой производной от ReO_3 можно записать по Уодсли как $M_{mnp+1} O_{3mnp-(m+n)p+4}$. При $p = 1$ блоки связаны друг с другом также и через тетраэдры, при $p = 2$ через тетраэдры соединены сдвоенные блоки, при $p \rightarrow \infty$ относительная доля тетраэдров ничтожна. Для одного и того же состава могут быть предложены разные модели структуры, зачастую действительно реализующиеся как полиморфные модификации. Переход от общей формулы к частным (при заданных p, m или n) дает вариации формул членов гомологического ряда. Так, оксид ниобия $\text{Nb}_{25} \text{O}_{62}$ соответствует члену гомологического ряда, приведенного выше, с $m = 3, n = 4, p = 2$ иначе эту формулу можно записать как $M_{3n+1} O_{8n-2} (n = 8)$, и тогда может показаться, что оксиды $\text{Nb}_{22} \text{O}_{54}$ и $\beta\text{-Nb}_2 \text{O}_5$ являются членами того же ряда с $n = 7$ и 9 . В действительности общим

является только наличие блоков со структурой типа ReO_3 , а принцип построения структур обоих оксидов более сложен, чем в случае $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ (они содержат как сдвоенные, так и одиночные блоки). Для образования фаз с тетраэдрическими группами необходима принципиальная возможность проявления тетраэдрической координации у части катионов.

Во многих случаях выбор координационного полиэдра в структуре достаточно произволен. Ярким примером является структура MoO_3 , которую можно описать как построенную либо из цепочек тетраэдров, либо из слоев октаэдров. Оба описания условны, так как расстояния в октаэдре колеблются от 1,67 до 2,33 Å, а в искаженном тетраэдре – от 1,67 до 1,95 Å при углах $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$, сильно отличающихся от тетраэдрических. В некоторых оксидах сохраняются блоки этой структуры MoO_3 . Несколько членов этого нового гомологического ряда описываются формулой $\text{M}_n\text{O}_{3n-m+1}$: вторая модификация оксида $\text{Mo}_9\text{O}_{26} = \text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ ($n = 18, m = 3$), $\text{Mo}_{13}\text{O}_{38}$ ($n = 13, m = 2$) и $\text{Mo}_{26}\text{O}_{75}$ ($n = 26, m = 4$).

Если в гомологическом ряду $\text{M}_{mnp}\text{O}_{3mnp-(m+n)p+4}$ тетраэдры MO_4 находились на значительном расстоянии друг от друга, то в оксиде Mo_4O_{11} они разделяют блоки структуры типа ReO_3 (ориентированные иным способом), образуя своеобразные прокладки между ними. Образование тетраэдров из октаэдров происходит в этом случае вследствие закономерного удаления части атомов кислорода. Похожая картина наблюдается при переходе от структуры перовскита CaTiO_3 к структуре браунмиллерита $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [3]. Гомологические ряды включают не все экспериментально обнаруженные оксиды, некоторые из них построены по иному принципу, хотя элементы сходства могут быть, например, в группах Mo_5O_{14} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ и $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$.

Почти одновременно с оксидами на основе структуры ReO_3 были найдены гомологические соединения, относящиеся к семейству рутила – $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ и $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ (рис. 24). Несколько позже была показана возможность различных типов ориентации блоков со структурой рутила для различных интервалов n . Как и в большинстве других случаев, образование блочных структур с небольшими размерами блоков энергетически

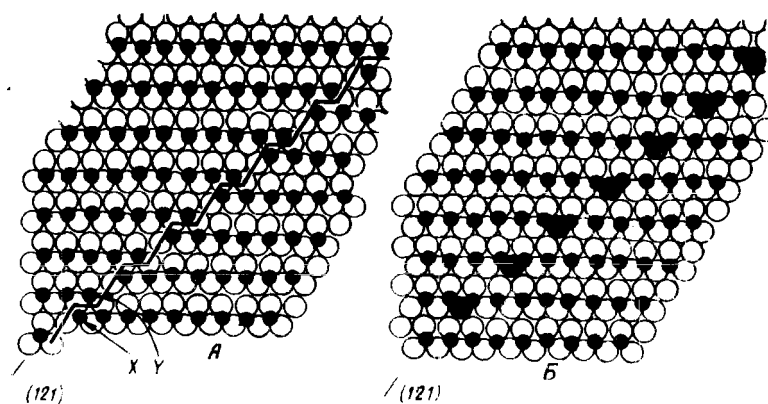


Рис. 24. Схема образования гомологического ряда MnO_{2n-1} . А - идеализированная модель плотнейшей упаковки в рутиле; ломаной линией показаны удаляемые атомы кислорода вдоль плоскости "кристаллографического сдвига" (121). Б - структура после "кристаллографического сдвига"

невыгодно из-за искажений на их границе, поэтому некоторые соединения, состав которых формально соответствует гомологическому ряду, в действительности к нему не относятся (Ti_3O_5 и V_3O_5 , например).

Чисто формально изменение состава и структуры можно связать со смещением фрагментов структур типа ReO_3 или рутила друг относительно друга, т.е. путем так называемого "кристаллографического сдвига". В действительности речь идет скорее об упорядоченном внедрении избыточных атомов металла в пустоты структуры, приводящем к образованию нового фрагмента.

Альтернативный механизм образования фаз "кристаллографического сдвига" - образование кислородных вакансий, их упорядочение и происходящий вследствие этого "сдвиг" [4, 5].

Применение электронной микроскопии высокого разрешения позволило получить новые данные о реальной структуре, обнаружить случайное чередование блоков различной толщины. Образование подобных структур "когерентного срастания", вероятно, следствие особенностей процесса упорядочения и очень малой скорости перестройки структуры, хотя из термодинамических соображений можно полагать, что подоб-

ные структуры с протяженными дефектами должны быть метастабильными. Рентгенографически этот тип дефектов обнаружить очень трудно.

Структура перовскита CaTiO_3 (ABX_3) имеет общие черты со структурой ReO_3 . Однако небольшое, на первый взгляд, различие – заполнение катионами кубооктаэдрических пустот в каркасе ReO_3 – делает маловероятным образование фаз аналогичных фазам кристаллографического сдвига.

Вариации состава возможны по нескольким механизмам. Кроме упомянутого превращения части октаэдров BX_6 в тетраэдры (удаление части атомов X) возможно неполное заполнение кубооктаэдров (как в натрий–вольфрамовых бронзах, Na_xWO_3) и изменение порядка чередования слоев, которое приводит к уменьшению числа атомов, заполняющих октаэдрические позиции. Какой из этих вариантов осуществляется на самом деле – зависит от многих факторов. Например, целенаправленное изменение состава – уменьшение концентрации атомов X путем изменения парциального давления X_2 в газовой фазе или замена катионов типа B катионами меньшего заряда – приводит или к твердым растворам, или упорядоченным фазам типа браунмиллерита состава $\text{A}_n\text{B}_n\text{X}_{3n-1}$ и т.д. Также целенаправленно можно провести синтез соединений $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{X}_{3n}$ с иным чередованием гексагональных слоев. При определенном варианте чередования слоев, напротив, возможно внедрение дополнительных атомов B (как в структурах типа $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$). Некоторые другие варианты изменения состава перовскитных фаз более подробно рассмотрены в [5, 6].

Блоки структуры перовскита ABX_3 могут быть разделены дополнительными слоями AX (рис. 25). Образующиеся при этом соединения имеют состав $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$. Первым примером соединений такого типа был K_2NiF_4 . Известен, например, ряд Sr_2TiO_4 ($n = 1$); $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($n = 2$); $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($n = 3$); SrTiO_3 ($n = \infty$). Образование таких упорядоченных фаз иногда наблюдается наряду с неупорядоченными, имеющими структуру перовскита. Примером может служить K_2NiF_4 (со структурой $\text{KNiF}_3 = \text{CaTiO}_3$ и неупорядоченными дефектами) и аналогичная модифика-

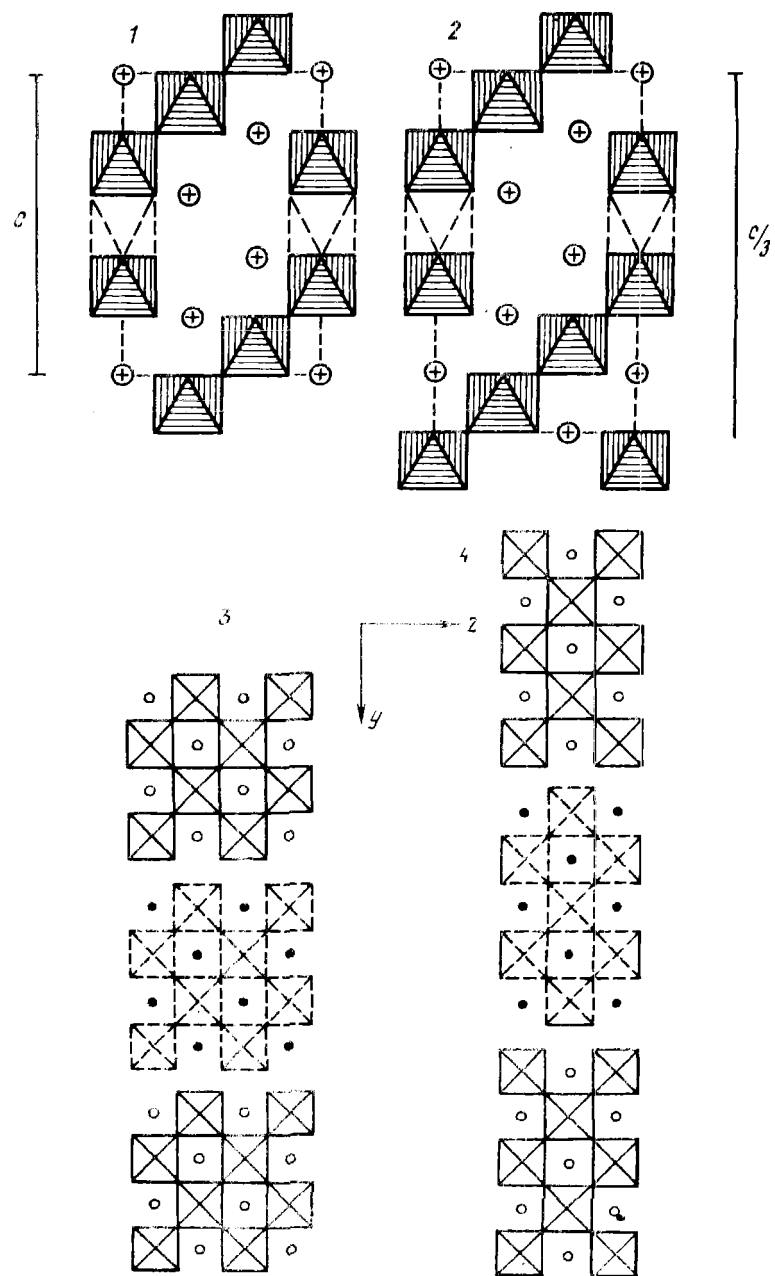


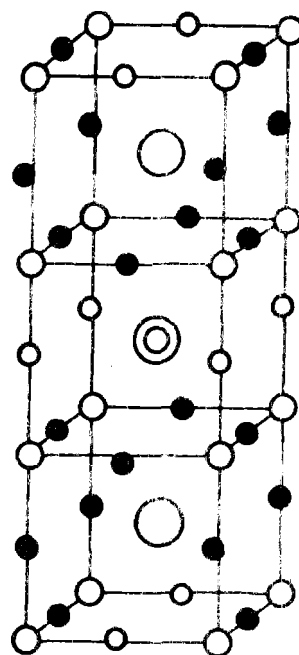
Рис. 25. Гомологические ряды на основе структуры перовскита:
 1,2 - $A_nB_nO_{3n}$ ($n = 5, n = 6$); 3, 4 - $A_nB_nO_{3n+2}$ ($n = 4, n = 5$)

ция K_2UO_4 . Превращение в более стабильную упорядоченную модификацию может происходить с большим трудом из-за низкой скорости перестройки структуры, которая определяется скоростью диффузии катионов.

Различные типы преобразования структуры могут сочетаться друг с другом. Так, чередование катионов А или В (если эти позиции в перовските заняты катионами разных сортов) может быть и упорядоченным и неупорядоченным. Образование анионных вакансий сопровождается изменением координационного полиэдра В не обязательно от октаэдра к тетраэдру; может образовываться также тетрагональная пирамида или квадрат (примером является структура $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ (рис. 26). Блоки структуры перовскита могут разделяться слоями со структурой типа CaF_2 или Bi_2O_3 , характерными для некоторых висмутовых соединений (так называемые фазы Ауривиллиса). Тем не менее во всех случаях сохраняются элементы структуры прототипа. Изменение стехиометрии в некоторых случаях возможно только при изменении валентного состояния одного из атомов, что можно имитировать, используя гетеровалентный изоморфизм (кислород-фтор и т.д.). Получение таких аналогов иногда проще, чем изменение валентности, но несколько расширяет понимание гомологии. Получается комбинация гомологических рядов соединений и гомологических рядов структур (без крайностей, связанных с полным пренебрежением химическим составом).

Иногда на первой стадии рентгеноструктурного анализа методом порошка удается определить только координаты тяжелых атомов, а этого может быть недостаточно для решения вопроса о гомологических закономерностях.

Помимо рассмотренных гомологических рядов могут быть и другие, структуры соединений которых также построены по принципу "когерентного срастания" элементов структуры, особенно если эти элементы структуры имеют возможность к адаптации – небольшим изменениям расположения атомов. Примером могут быть фазы со структурой производной от $\beta-UO_2O_7$, где блоки M_nO_{3n+1} ($M = Mo, W$) – фрагмент структуры типа ReO_3 с толщиной в n – октаэдров – соединяются цепочками $(UO)_\infty$ (рис. 27). Это возможно из-за близос-



Условные обозначения

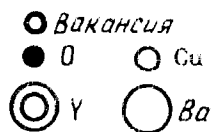
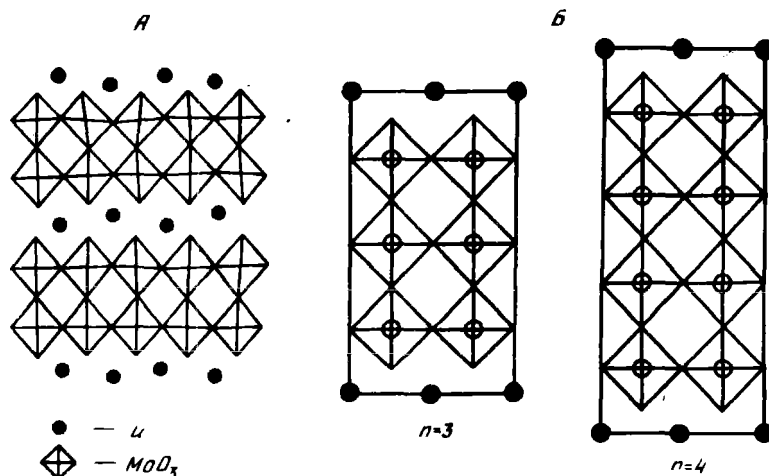


Рис. 26. Схема структуры $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

ти расстояний $M-O$ и $Cu-O$ (в цепочке). Варьируя состав, также можно получить серию соединений гомологов. Интересно, что в реальных образцах также обнаружено образование протяженных дефектов (неполностью упорядоченное чередование блоков различной толщины наряду с точечными дефектами).

6.4. Образование гомологических рядов вследствие упорядочения изолированных дефектов

Этот способ образования серий соединений чаще всего



встречается у фаз, структурно родственных флюориту и α -UO₃, а также при упорядочении в твердых растворах внедрения. Во флюоритных фазах сохраняется практически неизменным расположение атомов металла по позициям кубической (или псевдокубической) гранецентрированной ячейки, а во втором случае – по позициям гексагональной (псевдогексагональной) примитивной ячейки. Если учесть, что именно расположение атомов металла определяет в основном интенсивность линий на рентгенограммах, то нетрудно понять, насколько сложны идентификация упорядоченных фаз и определение их стехиометрического состава. В этой области остается еще очень много неясных вопросов, возможно, что некоторые из них будут решены лишь после разработки методов синтеза монокристаллов. Несколько легче идентифицировать отдельные фазы, если происходит искажение кубической или гексагональной ячейки. Именно так был идентифицирован первый оксид, производный от флюорита, – Tb₇O₁₂. Гексагональное искажение мотива расположения атомов металла позволило определить тип сверхструктуры и стехиометрический состав, что дало возможность предположить существование гомологического ряда оксидов тербия, празеодима и церия типа M_nO_{2n-2}, в котором Tb₇O₁₂ отвечает

$n = 7$. В дальнейшем, однако, оказалось, что характер искажения мотива размещения атомов металла зависит от состава оксида и может быть различен у оксидов церия, празеодима и тербия, которые образуют подобные соединения. Сложно интерпретировать даже совместные рентгеновские и нейтронографические данные, считается более или менее надежно установленным существование представителей ряда M_nO_{2n-2} с $n = 6, 7, 9, 10, 11, 12$ (не все из них найдены во всех трех указанных системах). Изменение состава связано с образованием вакансий в позициях, занятых кислородом. Возможно и внедрение избыточных атомов кислорода, как это имеет место в случае U_4O_9 . При этом возникает сложная сверхструктура (параметр ячейки типа флюорита увеличивается в 4 или 8 раз с сохранением кубической симметрии). Известны и другие оксиды урана с избытком кислорода, но для них даже не известен надежно стехиометрический состав, так как определены лишь параметры тетрагональных субъячеек. Максимальное содержание кислорода во флюоритоподобных фазах отвечает составу U_2O_5 (фаза высокого давления).

Соединения с псевдогексагональным мотивом расположения катионов (как в $\alpha - UO_3$) найдены среди оксидов урана. Им изоструктурны двойные оксиды в системе $Ta_2O_5 - WO_3$. Во втором случае изменение состава определяется соотношением компонентов, что проще проконтролировать, чем изменение содержания кислорода при неизменном катионном составе, но сложнее достичь равновесного состояния. В случае фаз с постоянным катионным мотивом (и одним сортом атомов металла) при повышении температуры может происходить переход в неупорядоченную фазу. Так, оксиды урана $U_{3n+2m}O_{8n+5m}$ (U_3O_8 , $U_{11}O_{29}$, U_8O_{21} , $U_{13}O_{34}$) при повышении температуры превращаются в фазу U_3O_{8-x} . Предполагалось, что в определенном интервале температур может быть непрерывная область гомогенности между гексагональной фазой $\alpha - UO_{3-x}$ и высокотемпературной U_3O_8 , однако, как будет показано ниже, переход фазы одной структуры в другую должен быть фазовым переходом первого рода, т.е. должна быть гетерогенная область.

Изменение состава оксидов при почти неизменном мотиве

расположения атомов урана сопровождается изменением типа координации от искаженного куба ($\alpha - \text{UO}_3$) до искаженной пентагональной бипирамиды или октаэдра. Наиболее простой мотив упорядочения дефектов имеет место в высокотемпературной гексагональной модификации U_3O_8 (все атомы урана имеют координацию пентагональной бипирамиды), а при переходе к низкотемпературной модификации происходит смещение атомов кислорода, и часть координационных полиэдров можно рассматривать как октаэдры. Другой простой вариант упорядочения должен наблюдаться у состава U_2O_5 (структура этой фазы должна быть подобна структуре одной из модификаций аналогичного оксида тантала — $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$). Для остальных оксидов урана этой серии можно предполагать составы $\text{U}_{3n+2m}\text{O}_{8n+5m}$ (комбинация $n\text{U}_3\text{O}_8$ и $m\text{U}_2\text{O}_5$), т.е. $\text{U}_{13}\text{O}_{34}$ ($m=2, n=3$), U_8O_{21} ($m=1, n=2$), $\text{U}_{11}\text{O}_{29}$ ($m=1, n=3$). Существование этих оксидов и параметры их элементарных ячеек были подтверждены исследованием монокристаллов. Важно подчеркнуть, что ни в одной системе металл-кислород с большим числом оксидов нет единого гомологического ряда, который включал бы все оксиды. Это объясняется многообразием возможных структур у соединений одного и того же состава. Реализуются (при различных p, T , парциальных давлениях компонентов и т.д.) только некоторые из соединений и их полиморфных модификаций.

Изучение строения соединений гомологических рядов облегчается синтезом изоморфных им соединений. Понятно поэтому сближение химического и кристаллохимического понимания гомологии. Так, отжиг кубической фазы Ti_xO_y (с неупорядоченной структурой NaCl) при сравнительно низких температурах сопровождается образованием трех фаз, структуры которых гомологически связаны с исходной, а составы передаются формулами TiO (моноклинная), Ti_5O_6 (ромбическая) и Ti_4O_5 (тетрагональная). Считать ли их представителями одного гомологического ряда соединений? Ответ на этот вопрос неоднозначен: при общей близости структур они различаются типом дефектов (вакансии в позициях титана и кислорода или только одной из них) и степенью упорядочения вакансий.

6.5. Твердые растворы или гомологические ряды соединений?

Противопоставление этих понятий кажется странным: твердые фазы, как упоминалось, в принципе имеют переменный состав. Используя не вполне современную терминологию, это можно назвать образованием твердых растворов. С другой стороны, известны попытки представления фаз с широкими областями гомогенности в виде умозрительных гомологических рядов соединений. Основное различие между фазой с широкой областью гомогенности (твердым раствором) и гомологическим рядом соединений состоит в том, что в первом случае сохраняется единый тип дальнего порядка во всем интервале составов, а во-втором он скачкообразно меняется при переходе от одного соединения гомологического ряда к другому. Тип дальнего порядка и определяет стехиометрический состав соединения. Некоторые сложности возникают в тех случаях, когда рассматривается взаимодействие между двумя соединениями разного стехиометрического состава, но близкой структуры. В этом случае иногда находят "непрерывный ряд твердых растворов", что в принципе возможно, если переход фазы с одной структурой в другую может быть фазовым переходом второго рода. Обычно такие переходы рассматриваются для фазы заданного состава при изменении температуры. Нас будет интересовать возможность перехода от фазы одного типа (с одним типом дальнего порядка) к другой (с другим типом дальнего порядка) без гетерогенной области. При этом предполагается, что все образцы находятся в равновесном состоянии.

Примером возможности образования таких твердых растворов может служить система $\text{LiCl} - \text{MgCl}_2$. Хотя хлориды лития и магния имеют разный состав, но структуры у них близки: структура MgCl_2 (тип CdCl_2) отличается от структуры LiCl (тип NaCl) тем, что в LiCl катионы заполняют все октаэдрические пустоты в кубической плотнейшей упаковке из ионов хлора, а в MgCl_2 вдоль оси третьего порядка чередуются пустые и полностью заполненные слои октаэдров. С некоторым упрощением (см. ниже) можно считать, что при

растворении хлористого лития в хлориде магния литий и магний статистически заполняют позиции магния и часть ионов лития заполняет октаэдрические пустоты между заполненными слоями октаэдров. Растворение хлорида магния в хлориде лития сопровождается замещением лития магнием и образованием катионных вакансий. Таким образом, переход от твердых растворов на основе хлорида лития к твердым растворам на основе хлорида магния сопровождается частичным упорядочением катионных вакансий. В твердых растворах первого типа катионы и вакансии расположены статистически по октаэдрическим позициям, а в твердых растворах на основе $MgCl_2$ полностью заполненные слои октаэдров чередуются с пустыми (для $MgCl_2$) или частично заполненными. Переход от одного к другому типу твердых растворов может происходить скачком (с гетерогенной областью между двумя типами твердых растворов при всех температурах) или постепенно (без промежуточной гетерогенной области). Конечно, это не исключает распада твердых растворов при более низких температурах. Возможность такого постепенного перехода из менее упорядоченной (твердые растворы на основе $LiCl$) к более упорядоченной фазе согласуется со статистической теорией фазовых переходов Л.Д.Ландау. Е.М.Лифшицем было установлено, при каких преобразованиях решетки возможны фазовые переходы второго рода. Наиболее просто это можно показать, используя схему, описанную А.Г.Хачатуряном [7, с.50]: "Фазовый переход второго рода возможен лишь в том случае, если из векторов звезды, связанных с фазовым превращением, нельзя выбрать три (не обязательно различных) вектора, сумма которых была бы равна нулю, либо вектору обратной решетки неупорядоченной фазы".

При переходе от кубической структуры $LiCl$ к ромбоэдрической $MgCl_2$ единственным сверхструктурным вектором является $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ (в обратной решетке, соответствующей кубической гранецентрированной решетке), а остальные являются векторами обратной решетки субъячейки или их комбинациями со сверхструктурным вектором $1/2 \ 1/2 \ 1/2$. Это можно показать, преобразовав индексы наблюдаемых в $MgCl_2$

межплоскостных расстояний, используя матрицу перехода от ячейки, соответствующей структуре LiCl , к ячейке (гексагональной)

$$\text{MgCl}_2: \begin{vmatrix} 1/2 & \overline{1/2} & 0 \\ 0 & 1/2 & \overline{1/2} \\ \overline{1/2} & 0 & 1/2 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} \quad \text{или обратную матрицу} \quad \begin{vmatrix} 4/3 & 2/3 & 1/6 \\ 2/3 & 2/3 & 1/6 \\ 2/3 & 4/3 & 1/6 \end{vmatrix}$$

Индексы линий отвечают координатам узлов обратной решетки. Для LiCl это кубическая объемно-центрированная решетка (координаты узлов – 000, 111, $\overline{1}\overline{1}\overline{1}$, 200, 020 и т.д.). Первой "сверхструктурной" линии MgCl_2 с индексами 0003 отвечает узел $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ в обратной решетке LiCl . "Сверхструктурными" будут также все линии с $l \neq 2n$, например $2\overline{1}\overline{3}1_{\text{r}} = 7/2 \ 1\overline{7}/2 \ 5/2 = 3\overline{1}\overline{3} + 1/2 \ 1/2 \ 1/2$ и т.д.

Трех сверхструктурных векторов, дающих в сумме вектор субъячейки, выбрать нельзя и фазовый переход второго рода между этими структурами возможен (хотя и не обязателен). Экспериментально для фазовой диаграммы этой системы предложены два варианта: отвечающий ограниченному (рис. 28, a)¹ и непрерывным твердым растворам (рис. 28, b) с минимумом и распадом при более низких температурах². В действительности температуры термических эффектов в обоих работах близки, а расхождения вызваны скорее разной интерпретацией рентгеновских данных, которая, вероятно, в обоих случаях неверна: эти данные относятся к комнатной температуре и при недостаточно быстрой закалке характеризуют низкотемпературное состояние. Интерпретация данных осложняется близостью параметров сосуществующих фаз (без учета сверхструктуры). Фактически во второй работе не было обнаружено ромбоэдрического искажения ни для одного образца, а те или иные индексы (из числа возможных) приписывались произвольно (табл. 37). Так, параметры "гексагональных" ячеек рассчитывались из линий с индексами 00015, $11\overline{2}3$, $11\overline{2}6$. Из них только в случае $11\overline{2}3$ нет наложения линий.

¹ См.: Кузнецова Л.К., Стрелец К.Л. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Л., 1968. С.85.

² См.: Умярова Р.С., Урусов В.С., Тобелко К.И., Слуцкий А.Б. // Ж. физ. хим. 1974. Т. 48. С.2141

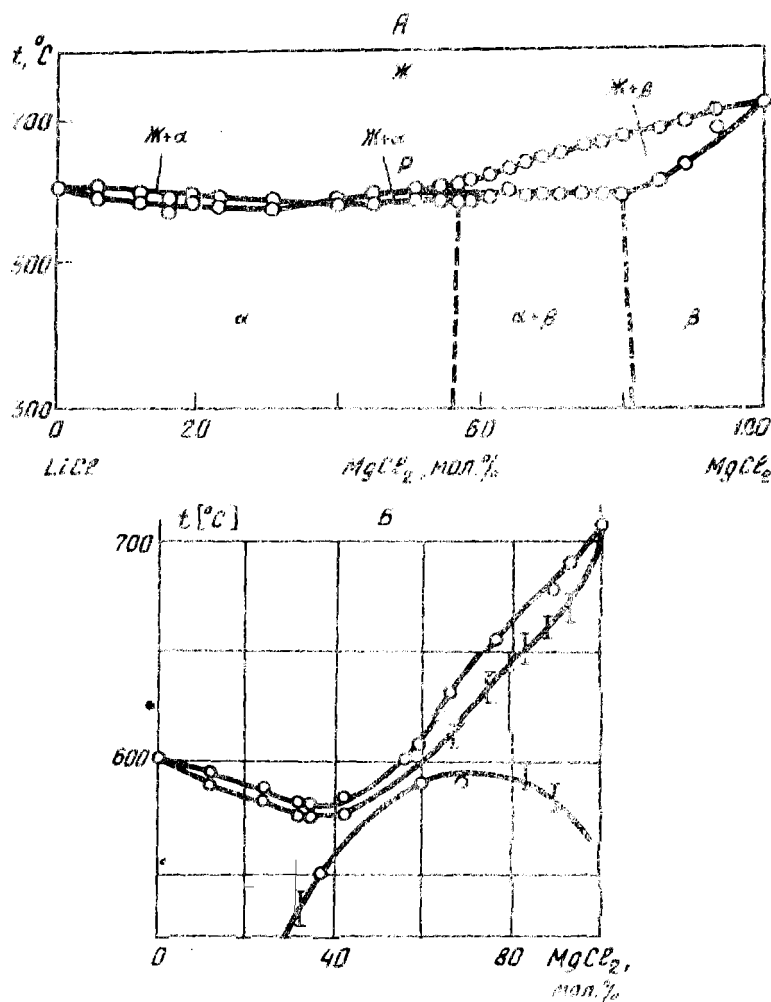


Рис. 28. Два варианта фазовой диаграммы LiCl - MgCl₂.

С линией 00015 совпадает более яркая линия $2\bar{1}\bar{3}1$, а с линией $11\bar{2}6$ – линии $10\bar{1}10$ и $20\bar{2}2$.

Дальнейшее исследование той же системы¹ показало, что при низких температурах существуют три фазы: твердые растворы на основе MgCl₂ (узкая область гомогенности, уве-

¹ C.Gros. Solid State Ionics, 1983. Vol. 9-10. P.139.

Сопоставление рентгенометрических данных для фаз в системе хлорид магния – хлорид лития*

Тип структуры CdCl_2			Обращенная шпинель				NaCl		
MgCl_2			$\text{Li}_{4/3}\text{Mg}_{4/3}\text{Cl}_4$	$\text{Li}(\text{Li}, \text{Mg})_2\text{Cl}_4$			LiCl		
T	$10^4/d^2$	hkl	$10^4/d^2$	T	$10^4/d^2$	hkl	T	$10^4/d^2$	hkl
24	284	003	279	29	277	111	—	—	—
15	1043	101	1023	12	1015	311	—	—	—
55	1137	012,006	1115	40	1107	222	100	1136	111
100	1515	104	1487	100	1476	400	86	1514	200
5	1802	015	1766	5	1752	331	—	—	—
3	2559	107,009	2510	10	2491	511,333	—	—	—
45	3032	110,108	2975	50	2952	440	58	3029	220
3	3314	113	3253	5	3229	531	—	—	—
1	4073	021	—	—	—	335	—	—	—
7	4168	1010,116, 202	4090	12	4059	622	29	4162	311
11	4547	0012,024	4462	12	4428	444	16	4541	222
1	4829	205,1011	4741	5	4705	711,551	—	—	—
1	5586	207,119	5484	1	5443	553,731	—	—	—
4	6066	208	5949	11	5905	800	4	6056	400
1	7106	211,0015	—	—	—	715,555	—	—	—
2	7206	122,1014	7065	5	7012	662	10	7194	331
8	7588	214,1112	7436	11	7381	840	12	7573	420

* Данные для MgCl_2 и LiCl взяты из PDF JCPDS для Li_2MgCl_3 и LiMgCl_4 рассчитаны по параметрам решетки из работы Кро, интенсивности приведены для изоструктурного Li_2VCl_4 .

личивающаяся с ростом температуры), фаза со структурой обращенной шпинели $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Cl}_4$ ($0 \leq x \leq 1/6$ при 25°C , верхний предел x увеличивается до $1/3$ при 560°C , т.е. до состава $\text{LiMgCl}_3 \equiv \text{Li}_{4/3}\text{Mg}_{4/3}\text{Cl}_4$) и твердые растворы на основе LiCl , область которых также постепенно увеличивается с температурой.

Образование фазы со структурой шпинели сопровождается переходом части ионов лития в тетраэдрические пустоты, т.е. процесс более сложен, чем постепенное заполнение октаэдри-

ческих пустот в структуре Mg Cl_2 , как это предполагалось Р.С.Умяровой и сотр. Впрочем, приведенные в этой работе рентгенометрические данные отличаются невысокой точностью и могут быть интерпретированы как рентгенограммы смесей твердых растворов на основе исходных компонентов с узкими областями гомогенности (а возможно, и шпинельной фазой). Образование шпинельной фазы сопровождается небольшим увеличением объема, что характерно для фазовых превращений с уменьшением координационного числа. Формально рентгенограмма шпинельной фазы может быть проиндифицирована и в гексагональной сингонии с $c/a=4\sqrt{3}/2$, матрица перехода:

$$\begin{vmatrix} 1/4 & -1/4 & 0 \\ 0 & 1/4 & -1/4 \\ -1/4 & 0 & 1/4 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

Однако симметрия фаз со структурой Mg Cl_2 и шпинели различается весьма существенно: у каждой фазы есть элементы структуры, отсутствующие у другой, поэтому они должны быть разделены гетерогенной областью. Если бы на основе фазы со структурой Mg Cl_2 была обширная область твердых растворов, то весьма сомнительно, чтобы во всем интервале составов сохранялось точное соотношение c/a , соответствующее кубической ячейке. В другой работе показано, что при 535°C $\text{Li}_2\text{Mg Cl}_4$ превращается в неупорядоченную модификацию со структурой типа Na Cl , хотя и в этом случае возможно заполнение не только октаэдрических, но и части тетраэдрических пустот в плотнейшей кубической упаковке из ионов хлора (этот частичный переход лития из октаэдров в тетраэдры предполагается и у чистого хлорида лития при высоких температурах).

Существование хлоридных шпинельных фаз подтверждено нейтронографическими исследованиями, но интенсивности линий, вычисленные для различных вариантов упорядочения, должны различаться уже вследствие различных факторов повторяемости [см. гл. 7] для ромбоэдрической и кубической фаз у сверхструктурных (по отношению к структуре типа NaCl) линий. В случае кубической фазы со структурой шпинели

(пространственная группа $Fd\bar{3}m$) линии, различающиеся порядком и знаком индексов, имеют одинаковые интенсивности: $I_{hkl} = I_{h\bar{k}l} = I_{khl}$ и т.д., но только некоторым из этих комбинаций соответствуют линии ромбоэдрической (гексагональной) фазы. Так, из линий кубической фазы с индексами 531 возможно преобразование к целочисленным индексам гексагональной фазы по приведенной матрице перехода только для линий $5\bar{3}1$ ($51\bar{3}$ и т.д.), но не 531, $53\bar{1}$ и $5\bar{3}1$: в первом случае индексы $2\bar{1}\bar{1}3$, а в остальных $1/2\ 1/2\ \bar{1}\ 9$, $1/2\ 1\ 3/2\ 7$, $2\ 1/2\ 3/2\ \bar{1}$ – т.е. эти линии отсутствуют. Поэтому вычисленные значения интенсивностей будут различаться для двух вариантов структур.

Приведенный пример показывает, что для таких простых, на первый взгляд, систем возможны сложные фазовые отношения и задача интерпретации рентгенометрических данных не является простой.

В качестве другого примера можно рассмотреть еще одну систему, в которой первоначально был найден непрерывный ряд твердых растворов между соединениями с близкой, но тем не менее различной структурой – систему $\text{Na Nd}(\text{WO}_4)_2$ – $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$. $\text{Na Nd}(\text{WO}_4)_2$ имеет структуру шеелита, Ca WO_4 с неупорядоченным расположением натрия и неодима. Вольфрамат неодима имеет структуру, также производную от шеелита, но с упорядоченным расположением неодима и вакансий, так что его формулу можно записать как $\text{Nd}_2\Box(\text{WO}_4)_3$. Симметрия понижается от тетрагональной до моноклинной, тетрагональная субъединица и моноклинная ячейка связаны матрицами перехода

$$\begin{vmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} 2/3 & 0 & 1/3 \\ -4/3 & 0 & 1/3 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

Ближайшие к началу координат узлы обратной решетки для шеелита соответствуют индексам первых линий: 101, 011, 112, 004, 200, 020 и т.д. Сверхструктурным линиям вольфрамата неодима 110, $1\bar{1}\bar{1}$ и 002 соответствуют сверхструктурные узлы в той же решетке с координатами $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ 1$, $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ 1$, $\frac{2}{3}\ \frac{2}{3}\ 0$. Поскольку утроенные значения этих векторов в $(2\bar{1}3, 123$ и $220)$ совпадают с

узлами обратной решетки шеелита¹, превращение вольфрамата неодима в гипотетическую модификацию со структурой шеелита (т.е. неупорядоченным расположением атомов неодима и вакансий по одной правильной системе точек) может быть только фазовым переходом первого рода.

Таким образом, твердые растворы со структурами шеелита и вольфрамата неодима должны быть разделены гетероген-

Таблица 38

Интерпретация рентгенограмм для некоторых образцов системы $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2 - \text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$

			Na ₂ WO ₄											
NaNd ₃ (WO ₄) ₅ ¹			25 мол. % ²		12,5 мол. %		10 мол. %		Nd ₂ (WO ₄) ₃					
I	d	hkl	I	d	I	d	I	d	I	hkl	d	I	d	
<1	6,8	111	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	1	6,18	—	—	2	110,111	6,18	2	6,1	
<1	5,80	020	—	—	<1	5,81	—	—	1	020	5,81	2	5,72	
—	—	—	—	—	3	5,44	2p	5,5	3	002	5,43	2	5,42	
<1	5,38	102	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1	5,21	120, 021	—	—	1	5,20	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	1	5,12	—	—	1	021	5,12	2	5,07	
5	4,85	112	6p	4,83	8	4,81	4	4,88	4	111,112	4,82	4	4,77	
5	4,81	211	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1	3,95	132	—	—	<1	3,97	—	—	1	002	3,96	1	3,49	
—	—	—	—	—	4	3,60	4	3,65	5	200,202	3,60	4	3,58	
1	3,52	131	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	<1	3,41	—	—	1	130,131	3,42	2	3,40	
—	—	—	—	—	10	3,22	10	3,24	10	221	3,22	10	3,22	
10	3,19	123	10	3,18	5	3,18	—	—	—	—	—	—	—	
10	3,12	321	10	3,12	5	3,11	—	—	4	131,132	3,12	2	3,12	
—	—	—	—	—	8	3,07	8	3,10	10	023	3,07	8	3,07	

¹ Для удобства сопоставления значения интенсивностей из [2] пересчитаны в 10-балльную шкалу, p — размытые линии.

ной областью. Возможно также образование промежуточных фаз с иным типом упорядочения катионов (Na^+ и Nd^{+3}) и

² Конечно, существует множество других вариантов, когда сумма трех субъэлементарных векторов дает вектор обратной решетки шеелита.

вакансий. Это было подтверждено¹ – в системе обнаружены области твердых растворов на основе трех соединений: $\text{Na Nd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{Na Nd}_3(\text{WO}_4)_5$ и $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$, т.е. ранее опубликованные данные о "непрерывном ряде твердых растворов"² оказались ошибочными. Это объясняется близостью термических эффектов на кривых нагревания для обоих видов Т-х диаграмм (эффекты объясняются по-разному), недостаточной точностью фазового анализа и некорректностью интерпретации рентгенограмм во второй работе, что видно из табл. 38. Даже по имеющимся в распоряжении авторов рентгенометрическим данным, можно было сделать однозначный вывод, что образец, содержащий 10% мол. Na_2WO_4 , является двухфазным.

Анализ расположения не только линий, соответствующих субъячейке, но и сверхструктурных линий, позволяет найти параметры элементарной ячейки $\text{Na Nd}_3(\text{WO}_4)_5$. Векторы этой моноклинной ячейки и тетрагональной субъячейки связаны соотношениями: $a_m = a_t + 2b_t$, $b_m = c_t$; $c_m = 2a_t - b_t$. Объем ячейки увеличивается в 5 раз, что согласуется с предложенным составом. Этот стехиометрический состав попадает в область гомогенности фазы в интервале температур до 1000° С. В случае стехиометрического состава можно предполагать упорядочение в расположении катионов и вакансий (катионы могут располагаться по занятым позициям статистически). Смещение состава в сторону Na_2WO_4 будет приводить к частичному заполнению вакансий, в сторону вольфрамата неодима – неупорядоченно расположенных вакансий наряду с упорядоченными. Тип сверхструктуры при этом сохраняется, что было показано для образца, содержащего 20% мол. Na_2WO_4 , закаленного с 1100°. Определение границ фазовых полей осложняется тем, что часть ярких линий у трех фаз совпадает, но существование всех гетерогенных областей можно показать. Поскольку фазовые переходы связаны с диффузией катионов (и вакансий), для определения зависимости границ фазовых полей от температуры можно

¹ См.: Трунов В.К., Ковба Л.М. // Ж. неорг. хим. 1970. Т. 15, № 3. С.831.

² Роде Е.Я., Карпов В.Н. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1966. Т. 2. С.688.

использовать метод закалок. Твердые растворы на основе вольфрамата неодима и $\text{NaNd}_3(\text{WO}_4)_5$ разлагаются по перитектическим реакциям при температурах, близких к ликвидусу, что и осложняет построение фазовых диаграмм. Фазовый переход упорядоченной фазы в твердый раствор со структурой шеелита также должен быть первого рода, так как сверхструктурные векторы 111 , $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ и $0\bar{2}0$ дают в сумме нулевой вектор (в обратной решетке шеелита им соответствуют векторы $-1/3\ 3/5\ 1$, $1/5 - 3/5\ 1$ и $00\bar{2}$), т.е. сумма трех сверхструктурных векторов равна субструктурному. Подобная ситуация имеет место и в случае систем, образованных любыми соединениями со структурой шеелита и вольфрамата европия.

Структуры флюорита и Mn_2O_3 (или С-типа оксидов R_2O_3 , где R – редкоземельные элементы) также очень близки. В связи с этим (а также руководствуясь близостью ионных радиусов) ряд авторов экспериментально обнаружил в некоторых системах $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$, $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{ThO}_2$ и др. непрерывные ряды твердых растворов. С точки зрения, изложенной выше, при термодинамическом равновесии непрерывного ряда твердых растворов быть не может, так как процесс упорядочения кислородных вакансий с образованием фазы, имеющей структуру типа Mn_2O_3 с объемноцентрированной кубической ячейкой, параметр которой вдвое больше, чем у фазы с неупорядоченной структурой типа флюорита (кубической гранецентрированной ячейкой), должен быть фазовым переходом первого рода. Действительно, все сверхструктурные узлы получаются из векторов группы $1/2\ 1/2\ 0$ (и эквивалентных им) и субструктурных узлов. Например, индексы первых сверхструктурных линий фаз со структурой Mn_2O_3 имеют индексы 211 , 321 , т.е. в обратной решетке флюорита им отвечают узлы $1\ 1/2\ 1/2$ и $3/2\ 1\ 1/2$, т.е. $111 + 0\ \bar{1}\bar{2}\ \bar{1}\bar{2}$ и $111 + 1/2\ 0\ \bar{1}\bar{2}$. Сумма сверхструктурных векторов $1\ 1/2\ 1/2$, $1/2\ 1\ 1/2$ и $1/2\ 1/2\ 1$ равна субструктурному вектору 222 . Несоответствие этому выводу экспериментальных данных объясняется тем, что в таких системах трудно достичь равновесного состояния – границы между фазовыми областями зависят от температуры. Достижение равновесного состояния при каждой темпе-

ратуре требует длительного отжига (время которого увеличивается с понижением температуры). Это объясняется механизмом процесса – происходит не только упорядочение кислородных вакансий, но и перераспределение катионов (R^{3+} вблизи кислородных вакансий).

Напротив, фазовое превращение твердого раствора со структурой флюорита в упорядоченную фазу со структурой пироклора может относиться к переходам второго рода. Структура пироклора ($A_2B_2O_7$) характеризуется также вдвое большим параметром кубической ячейки, чем у флюорита, но гранецентрированной. Сверхструктурные векторы обратной решетки являются комбинацией векторов $1/2\ 1/2\ 1/2$ и векторов субъячейки. На рентгенограмме фаз со структурой пироклора должны быть линии 111, 311 и т.д., отвечающие этим узлам обратной решетки флюорита ($1/2\ 1/2\ 1/2$, $200+1/2\ 1/2\ 1/2$ и т.д.).

Таким образом, между соединениями с разной структурой непрерывная область твердых растворов может быть только в том случае, если возможен фазовый переход второго рода низкосимметричной фазы в высокосимметричную. Если такого фазового перехода быть не может, то должен быть разрыв между двумя областями твердых растворов. Если возможен фазовый переход второго рода, то может быть и разрыв в смесимости (это зависит уже от других факторов, например от соотношений ионных радиусов или величин межатомных расстояний).

ЛИТЕРАТУРА

1. Magneli A. // Acta Chem. Scand. 1948. Vol. 2. P.501. Acta Cryst. 1953. Vol. 6, N 495.
2. The chemistry of extend defects in non-metallic solids, Ed. L. Eyring. M.O. Keefe, Amsterdam. 1970.
3. Berggren J. // Acta Chem. Scand. 1971. Vol. 25, N 10. P. 3616.
4. Коллонг Р. Нестехиометрия. М., 1974.
5. Ковба Л.М. Кристаллохимия оксидных фаз с блочной структурой и протяженные дефекты. Проблемы кристаллохимии. М., 1988, С. 121.
6. Ковба Л.М., Лыкова Л.Н., Герман М., Антипов Е.В. Журн. общ. химии. 1986. Т. 56, № 5. С. 1006.
7. Хачатурян А.Г. Геория фазовых превращений и структура твердых растворов. М., 1974.

МЕТОД ПОРОШКА
В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

*Мы жаждем истины, а на-
ходим в себе лишь неу-
веренность.*

Б.Паскаль

В методическом отношении рентгеноструктурный анализ с использованием монокристаллов и инструментальное оснащение его почти достигли совершенства к настоящему времени и возникающие сложности связаны либо с несовершенством структуры кристаллов, либо трудностью идентификации атомов с близкой рассеивающей способностью (но в этом случае приходит на помощь нейтронография). Характерным показателем этого является публикация статей, имеющих, например, название "Рентгеновская кристаллография как практическое средство дешевого, быстрого и точного анализа"¹. При съемке монокристаллов в автоматическом дифрактометре можно получить достаточно большой объем информации об интенсивностях отражений, что позволяет надежно определить дифракционную группу, т.е. получить необходимые данные для структурного анализа. Для решения той же задачи экспериментальные данные, полученные методом порошка, далеко не всегда достаточны, даже если индицирование рентгенограммы выполнено правильно. Исходная информация для структурного анализа и в этом случае получается из интенсивностей линий. Поэтому вначале рассмотрим факторы, определяющие интенсивность линий на рентгенограммах порошка.

¹ Cotton F.A., Troup J.M.//J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95, N 11. P. 3798-3799.

7.1. Интенсивности линий на рентгенограммах порошка

Относительная интенсивность дифракционных линий зависит от условий съемки, вида образца (плоский образец или шлиф, цилиндрический образец, съемка на прохождение или отражение в монохроматизированном или немонахроматизированном излучении и т.д.). Интегральная относительная интенсивность линии I/I_0 равна:

$$I/I_0 = K \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \rho |F|^2 A,$$

где I_0 – интенсивность первичного пучка, ρ – множитель повторяемости, $|F|^2$ – структурный фактор с учетом тепловых колебаний атомов, A – абсорбционный множитель интенсивности. При съемке на прохождение

$$K = \frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} \frac{N^2 l}{32 \pi R} V,$$

при съемке на отражение (поликристаллический шлиф или иной плоский образец)

$$K = \frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} \frac{N^2 l}{32 \pi R} \frac{1}{2\mu},$$

где e и m – заряд и масса электрона, c – скорость света, λ – длина волны рентгеновского излучения, N – число элементарных ячеек на единицу объема, R – радиус камеры или окружности, по которой движется счетчик в дифрактометре, l – ширина полосы почернения или высота щели счетчика, V – облучаемый объем образца и μ – линейный коэффициент поглощения (взятый для монокристалльного образца).

Различие в приведенных формулах для K объясняется тем, что в первом случае объем образца фигурирует в явном виде. При выводе второй формулы предполагалось, что площадь образца больше облучаемой площади S (это верно для не слишком малых Θ) и его толщина достаточно велика. Если обозначить площадь сечения первичного пучка через S_0 , то $S = S_0 / \sin \Theta$. Средняя длина пути t , который рентгеновс-

кие лучи проходят в образце, пропорциональна $1/\mu$. Толщина отражающего слоя в этом случае пропорциональна $\sin \Theta/\mu$. Таким образом, объем фрагмента образца, участвующего в создании дифракционной линии, зависит только от $1/\mu$ (площадь сечения первичного и дифрагированного пучков рентгеновских лучей одинаковы). Более детально этот вопрос

обсужден в [7]. Значения $\frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} = 28,9 \cdot 10^{-26}$ (излучение $\text{Cu K}\alpha$); $57,4 \cdot 10^{-26}$ (для излучения $\text{Fe K}\alpha$); $2,84 \cdot 10^{-26}$

(для $\text{Mo K}\alpha$) и т.д. Коэффициент $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ включает поляризационный фактор, учитывающий поляризацию рентгеновского излучения при отражении от кристалла $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}\right)$

для неполяризованного исходного излучения) и других факторов, определяющих угловую зависимость интенсивности для различных геометрических схем съемки. Для рас-

смотренных нами способов съемки это $\frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$. При съемках в камерах-монокроматорах пучок рентгеновских лучей поляризуется после отражения от кристалла-монокро-

матора. В этом случае поляризационный фактор $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$

заменяется на $\frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha}{1 + \cos^2 2\alpha}$, α - дифракционный угол для отражающей плоскости кристалла монокроматора. Введение этой поправки вносит изменения в $\text{PL}\gamma$ -фактор (приведенный в табл. 39). При использовании для монохроматизации кристалла кварца ($\alpha = 13^\circ 21'$) он увеличивается на 0,1% при $\Theta = 5^\circ$, на 2,7% при $\Theta = 15^\circ$ и на 6,7% при $\Theta = 30^\circ$. Произведение угловых множителей для неполяризованного излучения ($\text{PL}\gamma$) приведено в табл. 39. В формулу для интенсивности входит также множитель, учитывающий поглощение в образце. Если цилиндрический образец снимается в камерах типа РКД или РКУ, то A зависит от μr (μ - линейный коэффициент поглощения, r - радиус образца) и увеличивается с углом Θ (рис. 29), на котором приведены относительные значения A (A для $\Theta = 90^\circ$ принято за 100%). Поглощение

$$\text{Угловые факторы интенсивности } PL\gamma = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

θ	0	0,2	0,4	0,6	0,8
2	1639	1354	1138	969	835
3	727	639	566	504	452
4	408	370	337	308	283
5	260	241	223	207	193
6	180	169	158	148	140
7	132	124	118	111	106
8	100	95,4	90,8	86,5	82,4
9	78,8	75,4	72,1	69,0	66,1
10	63,4	60,9	58,5	56,2	54,1
11	52,0	50,1	48,3	46,6	44,9
12	43,4	41,9	40,5	39,2	37,9
13	36,7	35,5	34,4	33,3	32,3
14	31,3	30,4	29,5	28,7	27,8
15	27,1	26,3	25,6	24,9	24,2
16	23,5	22,9	22,3	21,7	21,2
17	20,6	20,1	19,6	19,1	18,7
18	18,2	17,8	17,4	17,0	16,6
19	16,2	15,8	15,5	15,1	14,8
20	14,4	14,1	13,8	13,5	13,2
21	13,0	12,7	12,4	12,2	11,9
22	11,7	11,4	11,2	11,0	10,8
23	10,6	10,4	10,2	10,0	9,8
24	9,58	9,40	9,23	9,06	8,89
25	8,73	8,57	8,42	8,27	8,13
26	7,98	7,85	7,71	7,58	7,45
27	7,33	7,21	7,09	6,97	6,86
28	6,75	6,64	6,53	6,43	6,33
29	6,23	6,14	6,04	5,95	5,86
30	5,77	5,69	5,61	5,52	5,45
31	5,37	5,29	5,22	5,15	5,08
32	5,01	4,94	4,87	4,81	4,75
33	4,69	4,63	4,57	4,51	4,45
34	4,40	4,35	4,29	4,24	4,19
35	4,15	4,10	4,05	4,01	3,96
36	3,92	3,88	3,84	3,80	3,76
37	3,72	3,68	3,65	3,61	3,58
38	3,54	3,51	3,48	3,45	3,41
39	3,39	3,36	3,33	3,31	3,28
40	3,26	3,23	3,21	3,18	3,16

возрастает с ростом μr и для $\theta = 90^\circ$ величина $A = 0,295$ для $\mu r = 1$; $A = 0,126$ для $\mu r = 2,5$ и для $\mu r = 5$ $A = 0,0635$.

Из рис. 29 видно, что наибольшее влияние оказывает поглощение на интенсивность линий при небольших дифракционных углах. В случае съемки на дифрактометре A постоянно для всех углов и его можно не учитывать.

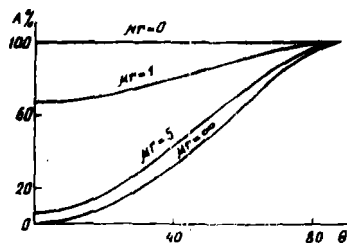


Рис. 29. Зависимость абсорбционного фактора A от угла Θ для разных μr (в % к A для $\Theta = 90^\circ$), кривая $\mu r = 0$ соответствует также случаю съемки образца с любым μ в дифрактометре

Если рассмотреть все факторы угловой зависимости, включая и A , то видно (рис. 30), что при сильном поглощении относительная интенсивность линий почти не изменяется с увеличением Θ , а при съемке на дифрактометре резко уменьшается при росте Θ от 0 до 45° .

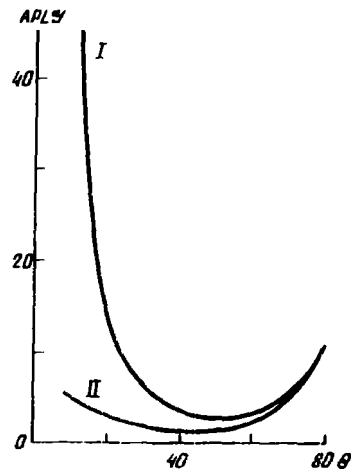


Рис. 30. Зависимость произведения абсорбционного и углового множителей интенсивности от угла Θ (для сравнения значения APLГ при 80° взяты равными): I - $\mu r = 0$; II - $\mu r = 5$

Обычно измеряется относительная интенсивность (самой яркой линии приписывается интенсивность 100). Поэтому постоянные коэффициенты (обозначенные k) можно не учитывать, $APLГ$ также не зависит от структуры вещества, хотя и должен быть учтен при определении $|F|^2$, используемом в

структурном анализе. Множитель повторяемости p зависит от класса симметрии кристалла и равен числу семейств плоскостей кристалла, принимающих участие в создании данной линии и имеющих одинаковую интенсивность. Множители повторяемости для различных классов симметрии приведены в табл. 40. Для классов симметрии, содержащих неполный набор элементов симметрии, характерных для данной син-

Таблица 40

Множители повторяемости для метода порошка

Класс симметрии	Индексы					
Кубическая сингония O_h, O, T_d T_h, T	hkl 48 24	hhl 24 24	okl 24 12	okk 12 12	hhh 8 8	$00l$ 6 6
Гексагональная сингония $D_{6h}, D_6, C_{6v}, D_{3h}$ C_{6h}, C_6, C_{3h} D_{3d}, D_3, C_{3v} C_{3i}, C_3	$hkil$ 24 12 12 6	$hh2hl$ 12 12 12 6	$ok\bar{k}l$ 12 12 6 6	$hki0$ 12 6 12 6	$hh2\bar{h}0; 000l$ 6 6 6 6	$00l$ 2 2 2 2
Тетрагональная сингония D_{4h}, D_4, C_{4v}, V_d C_{4h}, C_4, S_4	hkl 16 8	hhl 8 8	okl 8 8	$hk0$ 8 4	$hh0, 0k0$ 4 4	$00l$ 2 2
Ромбическая сингония V_h, V, C_{2v}	hkl 8	okl 4	$h0l$ 4	$hk0$ 4	$h00, 0k0$ 2	$00l$ 2
Моноклинная сингония C_{2h}, C_2, C_s	hkl 4	okl 4	$hk0$ 4	$h0l$ 2	$h00, 00l$ 2	$ok0$ 2
Триклинная сингония C_i, C_1			hkl 2			

гонии, факторы повторяемости ниже. Это означает, что интенсивности линий, имеющих одно и тоже значение d (т.е. отличающихся только порядком или знаками индексов),

могут быть различны. Так, в пространственной группе $C\bar{3}$, например, одинаковую интенсивность будут иметь линии $\pm(hkil, kihl, ihkl)$, но интенсивности линий $hki\bar{l}$, $khil$, $khi\bar{l}$ (и эквивалентных им) будут различаться, а в группе $C6/mmm$ (или любой другой, относящейся к D_{6h} , D_6 , C_{6v} , D_{3h}) они будут одинаковы. При съемке монокристаллов это различие легко выявляется, а из рентгенограмм порошка дифракционный класс симметрии определить нельзя (к одной дифракционной группе относятся пространственные группы, различающиеся присутствием или отсутствием центра симметрии). При использовании метода порошка это сразу создает дополнительные трудности. Для ромбоэдрической ячейки в гексагональной установке имеется дополнительная трансляция на $1/3$ большой объемной диагонали. В зависимости от ориентации ромбоэдра к гексагональным осям возможны два выбора ячейки. В первом случае каждому атому с координатами x, y, z соответствуют два других с координатами $x + 1/3, y - 1/3, z + 1/3$; $x - 1/3, y + 1/3, z - 1/3$, во втором $x - 1/3, y + 1/3, z + 1/3$; $x + 1/3, y - 1/3, z + 2/3$. Как нетрудно видеть, в первом случае разрешены линии с $h - k + l = 3n$, во втором — линии с $-h + k + l = 3n$. Различие в выборе той или иной ячейки сводится к переименованию векторов a и b , тип погасаний определяет выбор векторов ячейки и дополнительного трансляционного вектора. При этом $I_{hkil} = I_{kih\bar{l}} = I_{ihk\bar{l}} = I_{khi\bar{l}}$ и т.д., а $I_{khil} = 0$ (если $I_{hkil} \neq 0$).

От расположения атомов в элементарной ячейке, т.е. от структуры кристалла, зависит только структурный фактор $|F|^2$ — квадрат амплитуды волны, рассеянной одной элементарной ячейкой в направлении, определяемом индексами hkl . Структурный фактор $|F_{hkl}|^2$ равен произведению структурной амплитуды F_{hkl} на комплексно сопряженную величину F_{hkl}^* . Структурная амплитуда F_{hkl} зависит от координат атомов, их атомных амплитуд и индексов плоскости:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)};$$

$$F_{hkl}^* = \sum_i f_i e^{-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}.$$

Суммирование ведется по всем атомам в пределах одной элементарной ячейки. Иначе эту зависимость можно записать так:

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl}; \quad F_{hkl}^* = A_{hkl} - iB_{hkl}; \\ |F|^2 = A^2 + B^2,$$

где

$$A = \sum_i f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i); \\ B = \sum_i f_i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i).$$

Входящие в эти выражения атомные амплитуды рассеяния f_i являются функцией $\sin \Theta/\lambda$. При $\sin \Theta/\lambda = 0$ f_i равно числу электронов у данного атома или иона (если не учитывается поправка на аномальную дисперсию), т.е. равны сумме амплитуд рассеяния каждым электроном. Значения f_i для различных атомов и ионов в зависимости от $\sin \Theta/\lambda$ приведены во всех справочниках по рентгеноструктурному анализу. На рис. 31 показаны эти зависимости для нескольких ато-

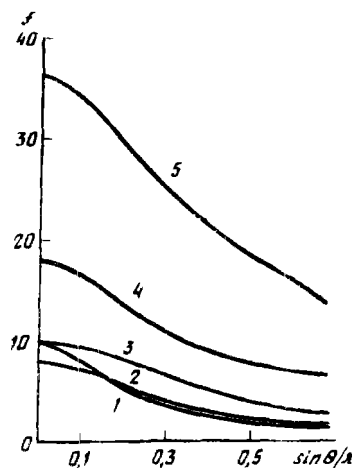


Рис. 31. Зависимость структурных амплитуд от $\sin \Theta/\lambda$ для O^{2-} (1), O^{2-} (2), Na^+ (3), K^+ (4), Rb^+ (5)

мов и ионов. Как видно из рисунка, изменение f_i с ростом $\sin\theta/\lambda$ для атомов с небольшими атомными номерами является относительно более резким, чем для тяжелых атомов с более компактным распределением электронной плотности вблизи ядра. Поэтому расположение легких атомов в структурах заметно влияет на интенсивность только при сравнительно небольших $\sin\theta/\lambda$. Кривые атомного рассеяния для положительно и отрицательно заряженных ионов с одинаковым числом электронов (например, Na^+ и O^{2-}) отражают разную зависимость f_i от угла рассеяния: для отрицательно заряженных ионов с более диффузным распределением электронной плотности уменьшение f_i с ростом $\sin\theta/\lambda$ является более значительным.

Вблизи краев полос поглощения атомный фактор изменяется:

$$f = f_0 - \Delta f' + i\Delta f''.$$

Выражение для структурного фактора упрощается при наличии в кристаллах центра симметрии и некоторых других элементов симметрии (осей, плоскостей, дополнительных трансляций). При выборе начала координат в центре симметрии каждому атому с координатами x, y, z будет соответствовать атом с координатами $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$, поэтому $B = 0$, а $A = 2 \sum_i f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$, причем суммирование ведется по атомам, не связанным центром симметрии. В нецентросимметричных структурах с четными осями симметрии такое упрощение будет иметь место для некоторых групп индексов.

Анализируя вид структурной амплитуды для различных пространственных групп, нетрудно получить правила погасания для них, т.е. найти комбинации индексов, которым отвечает нулевое значение F_{hkl} , а значит, и J_{hkl} . С другой стороны, анализ наблюдающихся систематических погасаний позволяет определить одну из 120 дифракционных групп. Проще всего определяется тип решетки, т.е. присутствие дополнительных трансляций. Так, например, в объемно-центрированной ячейке есть трансляция на половину объем-

ной диагонали, т.е. каждому атому $x/y/z$ соответствует второй с координатами $1/2 + x \quad 1/2 + y \quad 1/2 + z$. Тогда в выражении для структурной амплитуды будут попарные слагаемые

$$\exp 2 \pi i [hx + ky + lz] + \exp 2 \pi i [h(x + 1/2) + k(y + 1/2) + l(z + 1/2)] = \exp 2 \pi i [hx + ky + lz] + \exp 2 \pi i \left[(hx + ky + lz) + \frac{h+k+l}{2} \right].$$

При $h+k+l = 2n$ оба слагаемых имеют одинаковую величину и знаки, при $h+k+l = 2n+1$ — разные знаки, т.е. их сумма будет равна нулю, тогда выражение для структурной амплитуды упрощается, т.е. суммирование для F_{hkl} с четной суммой индексов ведется по половине атомов (не связанных трансляцией $1/2 \ 1/2 \ 1/2$).

$$F_{hkl} = 2 \sum_i f_i \exp 2 \pi i (hx_i + ky_i + lz_i).$$

Тип решетки определяется вполне однозначно и в случае метода порошка (конечно, при правильном индицировании рентгенограммы), так как эти погасания характерны для большой группы линий. Сложнее обстоит дело с погасаниями, которые связаны с присутствием плоскостей скользящего отражения и особенно винтовых осей, поскольку в этом случае анализируется только небольшая часть линий, к тому же с неблагоприятным фактором повторяемости. Возьмем в качестве примера пространственную группу $P2_1 2_1 2_1$. Координаты точек, относящихся к одной правильной системе: $x, y, z; 1/2 - x, \bar{y}, 1/2 + z; 1/2 + x, 1/2 - y, \bar{z}; \bar{x}, 1/2 + y, 1/2 - z$. Нетрудно видеть, что простые соотношения для F_{hkl} получаются только для комбинаций индексов $h00, 0k0, 00l$:

$$F_{h00} = \sum_i f_i \left[\exp 2 \pi i hx_i + \exp 2 \pi i \left(\frac{h}{2} - hx_i \right) + \exp 2 \pi i \left(\frac{h}{2} + hx_i \right) + \exp 2 \pi i (-hx_i) \right],$$

при $h = 2n \quad F_{h00} \neq 0$, при $h = 2n + 1 \quad F_{h00} = 0$. То же самое имеет место для $0k0$ и $00l$, где также ненулевые значения возможны для четных индексов. Число таких линий на рент-

генограммах мало, поэтому могут быть ошибки в определении типа погасаний. Если интенсивность этих линий очень мала (но не равна нулю по соображениям симметрии), они могут быть не зафиксированы экспериментально, а отсюда возможны и ошибки в определении пространственной группы.

Еще один фактор, который необходимо учитывать при расчете интенсивностей, – тепловые колебания атомов. Чем больше амплитуда тепловых колебаний для данного атома, тем меньше его вклад в структурную амплитуду. Это можно понять, если учесть, что тепловые колебания приводят как бы к "размазыванию" электронной плотности и дают такой же эффект, как уменьшение эффективного заряда при том же числе электронов (сравните f_i для O^{2-} и Na^+). Влияние тепловых колебаний учитывается множителем Дебая–Уэллера: вместо f берется $f_i e^{-M}$, где при изотропной модели тепловых колебаний

$$M = \frac{8}{3} \pi^2 \bar{u}^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}.$$

Если обозначить через Δx_i смещение атома относительно идеального положения, то среднее значение $\overline{\Delta x_i} = 0$ (иначе атом сместился бы из своей позиции)

$$\overline{\Delta x_i^2} = \overline{\Delta x_{ix}^2} + \overline{\Delta x_{iy}^2} + \overline{\Delta x_{iz}^2};$$

при изотропных тепловых колебаниях $\bar{u}_i^2 = \overline{\Delta x_i^2}$, но можно учесть и анизотропию, тогда это выражение становится более сложным. Еще большего упрощения можно достичь, если принять $\bar{u}_i^2$ равным для всех атомов, т.е. ввести множитель $e^{-M} = e^{-B(\sin^2 \theta / \lambda^2)}$ в структурную амплитуду F_{hkl} .

Для кристаллов с большой концентрацией вакансий или статистическим заполнением одной позиции атомами разного сорта значения B_i , получаемые при обработке экспериментальных данных, являются эффективным параметром, учитывающим не только тепловые колебания, но и изменение f_i из-за изменения заселенности.

Экспериментально определяемые интенсивности линий могут содержать систематические ошибки, которые не всегда

могут быть учтены. Наиболее существенные ошибки связаны, по-видимому, с двумя факторами: с преимущественной ориентацией кристаллитов (текстурой), а для неоднородных образцов – с соотношением размеров частиц различных фаз и их неравномерным распределением в образце. Влияние текстуры частично рассмотрено в разделе 1.4. Отметим, что относительная интенсивность линий из-за текстуры может изменяться в десятки раз.

7.2. Возможные области применения метода порошка в структурном анализе

Как уже упоминалось, из интенсивности линий на рентгенограммах порошка далеко не всегда можно рассчитать значения структурных факторов $|F_{hkl}|^2$, как из-за случайных совпадений линий с разными индексами, так и вследствие того, что в кубической, тетрагональной и гексагональной сингониях есть дифракционные классы, для которых множители повторяемости меньше максимально возможных для данной сингонии (т.е. измеряется суммарная интенсивность нескольких линий). Начиная с ромбической сингонии, такой проблемы нет, но возрастает число случайных совпадений. Это приводит к тому, что методы структурного анализа, разработанные в расчете на монокристалльные данные, оказываются малоприменимыми для обработки рентгенограмм порошка. Поэтому основная область применения порошковых методов – уточнение структур (благодаря большей точности определения интенсивности) и проверка возможных моделей структур сопоставлением вычисленных и экспериментальных интенсивностей. Тем не менее при подходящих условиях (большинству линий можно приписать только одну комбинацию индексов, дифракционный класс определяется однозначно) можно использовать одну из стандартных схем рентгеноструктурного анализа:

1. Расчет межатомной функции $P(u, v, w)$ и ее анализ (координаты u, v, w аналогичны x, y, z):

$$P(u, v, w) = \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \exp 2\pi i (hu_i + kv_i + lw_i).$$

При нормировке используется $P(0,0,0) = \sum f_i^2$, максимумы соответствуют векторам, связывающим два любых атома, их высота равна $f_i f_j$. По этим данным строится модель структуры (обычно определяются только координаты тяжелых атомов).

2. Используя координаты тяжелых атомов, вычисляются знаки и распределение электронной плотности (несколько приближенные):

$$\rho(x, y, z) = \sum_{hkl} F_{hkl} \exp(hx_i + ky_i + lz_i).$$

Ограниченные возможности такого подхода отчасти обсуждались, примеры приведены ниже.

В большинстве случаев интервал значений $\sin \Theta / \lambda$, в котором находятся линии с однозначно определяемыми индексами, не превышает 0,3. Поэтому даже общий температурный фактор B определяется с невысокой точностью, если же учитывать индивидуальные тепловые параметры B_i (особенно в анизотропном варианте), то число определяемых параметров становится сопоставимым с числом линий.

В последние десятилетия получил распространение метод полнопрофильного анализа – сопоставления не интенсивностей линий, а дифракционных кривых в целом (этот вопрос более подробно рассмотрен в следующей главе). Более широко эта методика применяется в нейтронографии (из-за большой сложности там монокристалльных нейтронографических исследований).

Метод порошка применяется также для учета вторичной экстинкции (ослабление интенсивности ярких линий вследствие экранировки внутренних блоков кристалла наружными блоками).

Очень часто методом порошка можно определить только расположение тяжелых атомов, а затем обсудить на этой основе возможные модели структуры. Вновь плодотворной применительно к решению структурных задач оказалась идея структурной гомологии. При этом используется такая модель: определение идеализированной структуры, анализ возможных типов искажения и упорядочения, уточнения структуры.

7.3. Субструктура и сверхструктура. Преобразование координат точек при переходе к новой элементарной ячейке

Под субструктурой имеют в виду идеализированную модель структуры, не учитывающую небольшие смещения атомов, чередование атомов разного сорта, располагающихся по одной правильной системе точек в рассматриваемой модели субструктуры. Основываясь на субъячейке, т.е. элементарной ячейке, соответствующей субструктуре, можно проиндексировать только часть линий рентгенограммы, обычно включающих самые яркие. Дополнительные линии называются сверхструктурными, они появляются либо из-за смещений атомов по сравнению с идеализированной структурой, либо вследствие закономерного чередования атомов разного сорта (если для субструктуры предполагалось статистическое заполнение атомами разного сорта одной правильной системы точек). В первом случае интенсивность сверхструктурных линий зависит от величины смещения атомов и, как правило, усиливается с ростом $1/d^2$. Во втором случае интенсивность определяется относительной разницей в атомных номерах и обычно несколько уменьшается с ростом $1/d^2$.

Индексирование методом гомологии связано с преобразованием векторов ячейки, и координаты точек при этом также изменяются. В новой ячейке, обычно большего объема, они могут относиться уже не к одной, а к нескольким правильным системам. Это вызвано увеличением объема и понижением симметрии.

Координаты точек в исходной пространственной группе и пространственной группе, соответствующей реальной структуре, должны быть совместимы друг с другом (при этом необходимо учитывать возможность различного выбора начала координат), что в некоторых случаях позволяет уточнить пространственную группу.

Если векторы истинной ячейки α , β , γ выражаются через векторы исходной субъячейки следующим образом:

$$\begin{vmatrix} a \\ b \\ c \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{vmatrix} \quad \text{с определителем } D,$$

то матрица перехода от векторов a, b, c к векторам a_0, b_0, c_0 , A^{-1}

$$A^{-1} = \begin{vmatrix} n_{11} & n_{12} & n_{13} \\ n_{21} & n_{22} & n_{23} \\ n_{31} & n_{32} & n_{33} \end{vmatrix}; \quad \begin{vmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{vmatrix} = A^{-1} \times \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \end{vmatrix};$$

$$n_{11} = \frac{\begin{vmatrix} m_{22} & m_{23} \\ m_{32} & m_{33} \end{vmatrix}}{D}; \quad n_{12} = -\frac{\begin{vmatrix} m_{12} & m_{13} \\ m_{32} & m_{33} \end{vmatrix}}{D};$$

$$n_{21} = -\frac{\begin{vmatrix} m_{21} & m_{23} \\ m_{31} & m_{33} \end{vmatrix}}{D}; \quad n_{13} = \frac{\begin{vmatrix} m_{12} & m_{13} \\ m_{22} & m_{23} \end{vmatrix}}{D}$$

Координаты в новой ячейке x, y, z :

$$\begin{vmatrix} x & y & z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_0 & y_0 & z_0 \end{vmatrix} \times A^{-1}.$$

В качестве примера можно привести расчет координат атомов титана в Ti_5O_9 , исходя из координат титана в рутиле. Матрица преобразования (обратная приведенной в гл. 4 для ряда $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ с $n=5$):

$$A^{-1} = \begin{vmatrix} -4/9 & 1/3 & 2/9 \\ -1/9 & 1/3 & -4/9 \\ 5/9 & 1/3 & 2/9 \end{vmatrix}; \quad \begin{matrix} x_0 & y_0 & z_0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & 1 & 0 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} x & y & z \\ 5/9 & 1/3 & 2/9 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 1/9 & 2/3 & 4/9 \end{matrix}$$

Объем ячейки увеличивается в 4,5 раза, при этом часть атомов титана внедряется в свободные октаэдрические пустоты, а часть позиций структуры рутила оказывается вакантной. На элементарную ячейку приходится 10 атомов титана и 18 атомов кислорода. Позиции кислорода остаются

почти теми же. Ни один из векторов элементарной ячейки Ti_5O_9 не параллелен осям четного порядка в исходной структуре рутила, поэтому наивысшая симметрия для Ti_5O_9 соответствует группе $P\bar{1}$. Для нахождения возможных координат атомов титана нужно взять и координаты атомов, различающихся в рутите на целые трансляции, а также координаты октаэдрических пустот. Часть из полученных координат попарно связана центром симметрии, а некоторые могут отличаться на целые трансляции. Так, узлу 011 в структуре рутила (т.е. 000) соответствует точка с координатами $4/9/2/3 \ 7/9 = -(5/9/32/9)$.

В качестве второго примера можно рассмотреть переход от структуры шеелита к структуре вольфрамата европия (к ней относятся также структуры вольфрамата неодима и церия). Координаты атомов вольфрамата и кислорода в обеих структурах близки, и приблизительные координаты их для вольфрамата европия можно получить преобразованием координат структуры шеелита, треть позиций кальция в вольфрамите европия вакантна, а две трети заняты европием. Матрица преобразования от ячейки $Eu_2(WO_4)_3$ к ячейке $CaWO_4$:

$$A^{-1} = \begin{vmatrix} 2/3 & 0 & 1/3 \\ -1/3 & 0 & 1/3 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

При переходе к ячейке вольфрамата европия пространственная группа $I4_1/a$ преобразуется в $C2/c$ с переносом начала координат в центр симметрии, т.е. в группе $C2/c$ начало координат смещается в точку с координатами $0 \ 1/8 \ 1/4$; ей соответствует центр симметрии в точке $1/4 \ 1/2 \ 7/8$ исходной ячейки $I4_1/a$. Поэтому после преобразования координат из них необходимо вычесть $0, 1/8, 1/4$ – координаты одного из центров симметрии. В группе $C2/c$ атомы вольфрама занимают правильные системы точек $4(e): \pm (0 \ y, 1/4)$ и $8(f): \pm (x_2 \ y_2 \ z_2; \ x_2 \bar{y} \ 1/2 + z_2)$.

Координаты в шеелите			Координаты после преобразования координат			Координаты после переноса начала координат			
0	0	0	0	0	0	0	7/8	3/4	4(e)
1/2	1/2	1/2	1/6	1/2	1/3	1/6	3/8	1/12	8(f)
0	1/2	1/4	5/6	3/4	1/6	5/6	5/8	11/12	8(f)
1/2	0	3/4	1/3	1/4	1/6	2/6	1/8	11/12	8(f)

и т.д. Из координат атомов, содержащих целые трансляции, будут получаться координаты, относящиеся к тем же правильным системам точек (если исключить в случае необходимости целые трансляции). Значения координат y_1 , x_2 , y_2 и z_2 , найденные описанным способом и определенные экспериментально при уточнении структуры¹, оказались близки: для y_1 они равны соответственно 0,125 и 0,1318; $x_2 = 0,167$ и 0,1452; $y_2 = 0,375$ и 0,3935; $z_2 = 0,083$ и 0,0507.

7.4. Некоторые примеры определения структур методом порошка

Кратко рассмотрим несколько типичных примеров определения структур по данным, полученным методом порошка.

Определение структуры скандата бария. Индицирование рентгенограммы $Ba_3Ti_4O_9$, изоструктурного скандату бария, было приведено в гл. 5. На ромбоэдрическую ячейку приходится одна формульная единица, т.е. три атома Ba, четыре Sc и девять атомов кислорода. Однозначно определить пространственную группу нельзя, поэтому приходится рассматривать группы $R\bar{3}$, $R\bar{3}$, $R\bar{3}m$, $R\bar{3}m$, $R\bar{3}2$. Замена скандия на титий сопровождается сильным ослаблением всех линий, кроме тех, у которых $l = 7n$ (в гексагональной установке). Из этого можно сделать вывод, что все атомы металла занимают позиции $00z$ с z , кратными $1/7$. Если исключить эквивалентные варианты чередования Ba и Sc по этим позициям, то оказываются возможными только четыре варианта: Ba Ba Sc Sc Sc Sc Ba Ba, Ba Sc Sc Ba Ba Sc Sc Ba, Ba Sc Ba Sc Sc Ba Sc Ba, Ba Sc Ba Ba Sc Sc Ba, причем четвертый возможен лишь в группах $R\bar{3}$ и $R\bar{3}m$. Сравнение интенсивностей линий hkl , рассчитанных только с учетом атомов металла для всех четырех вариантов, позволяет однозначно выбрать второй вариант (для этого достаточно рассчитать семь значений F_h , поскольку величина F_h зависит от l , а для $l = m$ и $l = 7n + m$ F_h одинаковы, если пренебречь изменением атомных амплитуд). Такое чередование возможно во всех пяти пространственных группах, но поскольку оно включает атомы одного сорта, связанные

¹Templeton D.H., Zalkin A. Acta Cryst. 1963. Vol.16. P.762.

центром симметрии или осью второго порядка, группы $R\bar{3}$, $R32$ и $R\bar{3}m$ представляются более вероятными, чем $R3$ и $R3m$.

Из табл. 40 видно, что факторы повторяемости для линий с индексами $h0l$, $h\bar{0}0$ и $00l$ одинаковы в обоих дифракционных классах $\bar{3}$ и $3m$. Поэтому для определения координат атомов могут быть использованы проекции межатомной функции и электронной плотности на плоскость $x0z$. В ромбоэдрической сингонии при $h \neq 3n$ для одной из линий $h0l$ или $h0\bar{l}$ $F_3 = 0$ (так как $h - k + l = 3n$). Это дает возможность определить $|F_3|^2$ для линий $h0l$ при $h \neq 3n$.

Наличие отчетливо выраженной субструктуры и небольшое количество вариантов чередования атомов металла разного сорта делало излишним построение проекции $P(u, 0, w)$. Однако координаты более тяжелых атомов Ba можно было бы определить из проекции межатомной функции, построенной только по сверхструктурным $|F_3|^2$ (на такой проекции отсутствовали бы векторы $Ba-Sc$ и $Sc-Sc$). Поскольку координаты Ba и Sc известны, координаты атомов кислорода можно определить из проекции электронной плотности или из разностной проекции, используя в качестве коэффициентов рядов Фурье $F_3 - F_{Ba,Sc}$, где $F_{Ba,Sc}$ структурные амплитуды, рассчитанные по координатам атомов бария и скандия. Во всех centrosимметричных пространственных группах для проекции $x0z$ одна и та же группа симметрии — $p2$.

Использование разностной проекции позволяет в некоторой степени устранить влияние обрыва ряда (что имеет существенное значение в методе порошка из-за ограниченного числа F_3). В результате было установлено, что атомы кислорода занимают в группе $R\bar{3}m$ позиции 9 (e) и 18 (h) с $x = 1/6$ и $z = 1/9$ (везде для описания структуры использовалась гексагональная установка).

Определение структуры $K_2U_7O_{22}$. При индифференцировании рентгенограммы $K_2U_7O_{22}$ был использован метод гомологии в связи с тем, что для многих полиуранатов (гидратированных и безводных) может быть выделена гексагональная субъединица с параметрами $a = 3,4 - 4,0 \text{ \AA}$, $c = 7,0 - 7,2 \text{ \AA}$. Самые яркие линии на рентгенограммах этих веществ индици-

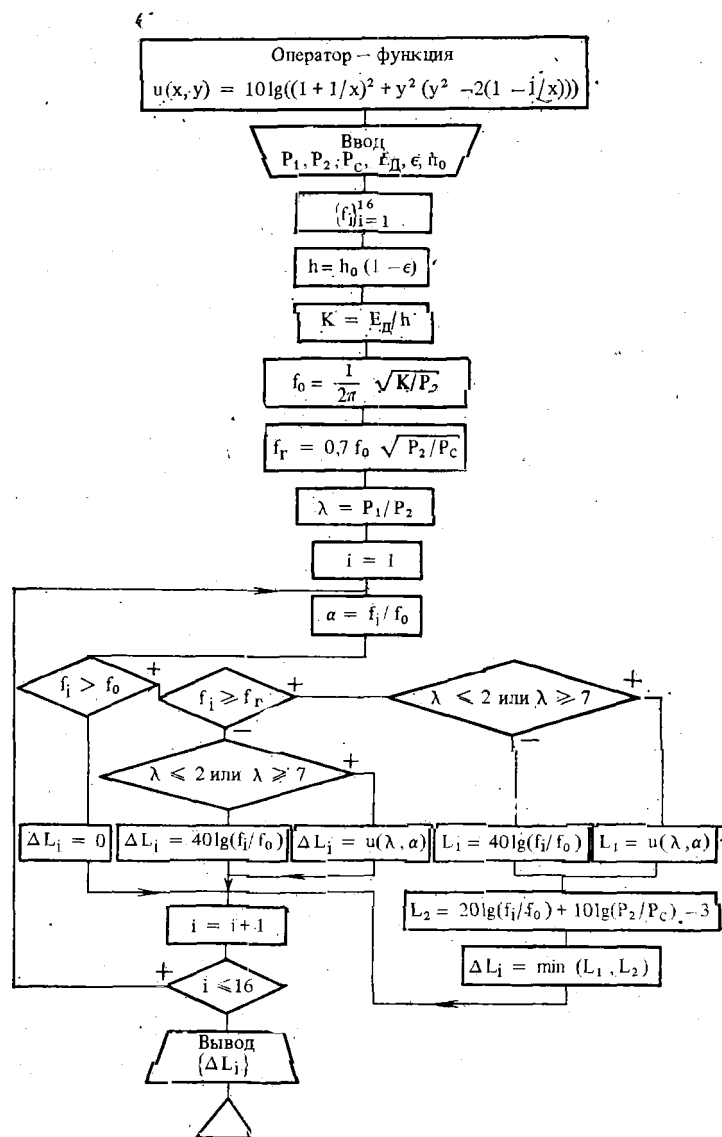


Рис. 79. Блок-схема построения частотной характеристики снижения приведенного уровня ударного шума перекрытием с полом на упругом слое

Индекс I_y в контрольном примере вычислен для перекрытия в жилом здании, частотная характеристика которого определена экспериментально. В частности, на

Таблица 22

Обозначения переменных в блок-схеме и подпрограмме определения частотной характеристики снижения уровня ударного шума полом на упругом основании

Наименование	Обозначение		Пределы изменения величин или индексов
	в блок-схеме	в подпрограмме	
Поверхностная плотность несущей плиты перекрытия, кг/м ²	ρ_1	$P1$	
Поверхностная плотность конструкции пола, кг/м ²	ρ_2	$P2$	
Поверхностная плотность упругого слоя (прокладки), кг/м ²	ρ_c	PC	
Динамический модуль упругости прокладки, Па	E_d	E	
Коэффициент обжатия прокладки	ϵ	EPS	
Толщина прокладки в необжатом состоянии, м	h_0	$H\emptyset$	
Среднегеометрические частоты третьоктавных полос, Гц	f_i	$F(I)$	$i=1, \dots, 16$
Толщина прокладки в обжатом состоянии, м	h	H	
Коэффициент жесткости упругого слоя, Па/м	k	K	
Резонансная частота колебаний пола, Гц	f_0	$F\emptyset$	
Отношение поверхностной плотности плиты перекрытия к поверхностной плотности пола	λ	L	
Отношение расчетной частоты к резонансной частоте колебаний пола	α	AL	
Частотная характеристика снижения уровня ударного шума полом на упругом основании, дБ	ΔL_i	$DLY(I)$	$i=1, \dots, 16$

основе расчета можно заключить, что такое перекрытие не удовлетворяет нормативным требованиям, так как не выполняется условие $I_y \leq I_y^H = 67$ дБ.

Примером более сложной программы является программа вычисления индекса приведенного уровня ударного шума перекрытия с полом на упругом слое. В ней

*Программа вычисления индекса приведенного уровня
ударного шума I_y*

```

      REAL IY
      REAL R(16)
      READ (5,100) R
      CALL INDEXY(R,IY)
100  FORMAT(8F5,2)
      STOP
      END

      SUBROUTINE INDEXY(R,IY)
      REAL R(16),RY(16),D(16)
      REAL DMAX,DLY,IY
      INTEGER F(16)
      DATA F/100,125,160,200,250,320,400,500,630,800,
      *1000,1250,1600,2000,2500,3200/
      DATA RY/6*70.,69.,68.,67.,66.,65.,62.,59.,56.,53.,50./,
      DLY=0.0
      IND=0
10  CONTINUE
      SUM=0.0
      DMAX=0.
      DO 30 I=1,16
      D(I)=R(I)-RY(I)+DLY
      IF(D(I).LE.0.0) GOTO 30
      SUM=SUM+D(I)
      IF(D(I).GT.DMAX) DMAX=D(I)
30  CONTINUE
      S=SUM/16.0
      IF(S.GT.2.0.OR.DMAX.GT.8.0) GOTO 40
      IF(IND.EQ.2) GOTO 50
      IF(IND.EQ.1) IND=2
      DLY=DLY+1.0
      GOTO 45
40  CONTINUE
      IF(IND.EQ.0) IND=1
      DLY=DLY-1.0
45  CONTINUE
      GOTO 10
50  CONTINUE
      IY=70.-DLY
      WRITE (6,105)
      DO 5 I=1,16
      X=R(I)-RY(I)
      Y=RY(I)+DLY
      WRITE (6,110) I,F(I),R(I),RY(I),X,Y,D(I)
5  CONTINUE
      WRITE (6,115) IY,DLY,DMAX
105  FORMAT(1H1,9X,'I',13X,'F(1)',6X,'R(1)',5X,'RY(1)',
      *3X,'R(1)-RY(1)',1X,'RY(1)+DLY',13X,'D(1)')
110  FORMAT(1H0,11D,17,5F10.1)
115  FORMAT(1H0,' IY=',F5.1,' DLY=',F5.1,
      *', DMAX=',F5.1//)
      RETURN
      END

```

используются уже две подпрограммы — построения частотной характеристики снижения приведенного уровня ударного шума полом на упругом основании (*RYI*) и определения индекса I_y (*INDEXY*).

Блок-схема метода построения частотной характеристики показана на рис. 79. Обозначения на схеме и в программе соответствуют указанным в табл. 22.

Пример расчета индекса I_y

I	F(I)	R(I)	RY(I)	R(I)- -RY(I)	RY(I)- -DLY	D(I)
1	100	62.0	70.0	-8.0	71.0	-9.0
2	125	62.0	70.0	-8.0	71.0	-9.0
3	160	62.0	70.0	-8.0	71.0	-9.0
4	200	64.0	70.0	-6.0	71.0	-7.0
5	250	66.0	70.0	-4.0	71.0	-5.0
6	320	66.0	70.0	-4.0	71.0	-5.0
7	400	70.0	69.0	1.0	70.0	0.0
8	500	70.0	68.0	2.0	69.0	1.0
9	630	68.0	67.0	1.0	68.0	0.0
10	800	68.0	66.0	2.0	67.0	1.0
11	1000	68.0	65.0	3.0	66.0	2.0
12	1250	66.0	62.0	4.0	63.0	3.0
13	1600	64.0	59.0	5.0	60.0	4.0
14	2000	62.0	56.0	6.0	57.0	5.0
15	2500	60.0	53.0	7.0	54.0	6.0
16	3200	58.0	50.0	8.0	51.0	7.0
IY=71.0		DLY=-1.0		DMAX=7.0		

При обращении к подпрограмме *RYI* в нее передаются значения $p_1, p_2, p_c, F_d, \varepsilon, h_0$. Последовательно вычисляются величины h, k, f_0, f_r, λ (см. табл. 22). Затем в цикле строится частотная характеристика (см. § 23, рис. 62). Если $f_i \leq f_0$, то принимается $\Delta L_i = 0$. На низких частотах ($f_0 \leq f_i < f_r$) ΔL_i определяется по одной из двух формул в зависимости от того, какому интервалу принадлежит значение λ . Если $\lambda \leq 2$ или $\lambda \geq 7$, то ΔL_i вычисляется обращением к оператор-функции $U(x, y)$, в противном случае — $\Delta L_i = 40 \lg(f_i/f_0)$. Оператор-функция вычисляет значение ΔL_i по формуле (121) из § 23. На средних и высоких частотах ($f_i > f_r$) значение частотной характеристики ΔL_i принимается как минимальное из двух чисел. Первое число L_1 определяется так же, как на низких частотах, второе число L_2 задается формулой (122).

Расчет индекса приведенного уровня ударного шума на основе построенной характеристики возможен с ис-

пользованием подпрограммы *INDEXY* при внесении некоторых изменений. Во-первых, за нормативную кривую необходимо принимать одну из частотных характеристик требуемого снижения шума ΔL_{τ} , изображенных на рис. 61. Такая характеристика может быть построена программно, если задать, например, ее номер. Во-вторых, за неблагоприятные отклонения должны приниматься отклонения вниз (а не вверх) от нормативной

Пример выполнения программы

I	F(I)	R(I)	RY(I)	R(I)- RY(I)	RY(I)- DLY	D(I)
1	100.	0.7	0.0	0.7	-8.0	7.3
2	125.	4.6	0.0	4.6	-8.0	3.4
3	160.	8.9	0.0	8.9	-8.0	-0.9
4	200.	12.8	3.8	8.9	-4.2	-0.9
5	250.	16.3	7.7	8.6	-0.3	-0.6
6	320.	18.5	12.0	6.5	4.0	1.5
7	400.	20.4	13.9	6.5	5.9	1.5
8	500.	22.3	15.9	6.5	7.9	1.5
9	630.	24.4	17.5	6.5	9.9	1.5
10	800.	26.4	20.0	6.5	12.0	1.5
11	1000.	28.4	21.9	6.5	13.9	1.5
12	1250.	30.3	23.8	6.5	15.8	1.5
13	1600.	32.5	26.0	6.5	18.0	1.5
14	2000.	34.4	27.9	6.5	19.9	1.5
15	2500.	36.3	29.9	6.5	21.9	1.5
16	3200.	38.5	32.0	6.5	24.0	1.5
IY=62,0		DLY=8,0		DMAX=7,3		

кривой ΔL_{τ} . Это связано с тем, что в подпрограмме *RYI* определяется не частотная характеристика уровня ударного шума под перекрытием, а эффект его снижения. Первое отличие можно исключить, если, например, передавать в подпрограмму номер кривой, с использованием которого может быть построена сама нормативная кривая. Для исключения второго отличия достаточно знак полученной поправки изменить на противоположный. Это эквивалентно тому, чтобы определять I_y по формуле $I_y = 70 - \Delta_y$.

Таким образом, при незначительных изменениях подпрограмма вычисления I_y может быть использована и в данном расчете. Текст программы определения индекса приведенного уровня ударного шума под перекрытием с полом на упругом слое приводится ниже. В качестве контрольного примера использован пример расчета из § 23.

*Программа вычисления индекса приведенного уровня ударного шума под перекрытием
с полом на упругом основании*

```

REAL P1,P2,PC,E,EPS,H0
REAL DLY(16)
INTEGER TIP
READ(5,300) P1,P2,PC,E,EPS,H0
READ(5,305) TIP
CALL RY(P1,P2,PC,E,EPS,H0,DLY)
WRITE(6,310) DLY
CALL INDEXY(TIP,DLY,1Y)
300 FORMAT(8F10.4)
305 FORMAT(1I10)
310 FORMAT(8F10.2//)
STOP
END

SUBROUTINE RY(P1,P2,PC,E,EPS,H0,DLY)
REAL DLY(16)
REAL K,L,L1,L2
REAL F(16)
U(X,Y)=10.*ALOG10((1.+1./X)**2
**Y**2*(Y**2-2*(1.-1./X)))
DATA F/100.,125.,160.,200.,250.,320.,400.,500.,630.,
*800.,1000.,1250.,1600.,2000.,2500.,3200./
H=H0*(1.-EPS)
K=E/H
FD=SQRT(K/P2)/6.2832
F1=0.7*F0*SQRT(P2/PC)
L=P1/P2
DO 50 I=1,16
AL=F(I)/F0
IF(F(I).GT.F0) GOTO 5
DLY(I)=0.
GOTO 50
5 CONTINUE
IF(F(I).GE.F1) GOTO 20
IF(L.LE.2..OP.L.GE.7.) GOTO 10
DLY(I)=40.*ALOG10(F(I)/FD)
GOTO 50
10 CONTINUE
DLY(I)=U(L,AL)
GOTO 50
20 CONTINUE
IF(L.LE.2..OR.L.GE.7) GOTO 30
L1=40.*ALOG10(F(I)/FD)
GOTO 40
30 CONTINUE
L1=U(L,AL)
40 CONTINUE
L2=20.*ALOG10(F(I)/FD)+10.*ALOG10(P2/PC)-3.
DLY(I)=AMIN1(L1,L2)
50 CONTINUE
RETURN
END

SUBROUTINE INDEXY(TIP,R,1Y)
INTEGER TIP
REAL R(16),RY(16),D(16)
REAL DMAX,DLY,1Y
REAL F(16)/100.,125.,160.,200.,250.,320.,400.,500.,
*630.,800.,1000.,1250.,1600.,2000.,2500.,3200./
REAL RK(8)/20.,16.,14.,12.,10.,8./
A=RK(TIP)
DO 15 I=1,16
IF(F(I).LE.320) GOTO 5
RY(I)=A+20.*ALOG10(F(I)/320.)
GOTO 15
5 CONTINUE
RY(I)=A+40.*ALOG10(F(I)/320.)
IF(RY(I).LT.0.) RY(I)=0.0
15 CONTINUE
DLY=0.0
1Y=0.0
10 CONTINUE
SUM=0.0
DMAX=0.
DO 30 I=1,16
D(I)=RY(I)-R(I)+DLY
IF(D(I).LE.0.0) GOTO 30
SUM=SUM+D(I)
IF(D(I).GT.DMAX) DMAX=D(I)
30 CONTINUE
S=SUM/16.0
IF(S.GT.2.0.OR.DMAX.GT.8.0) GOTO 40
IF(IND.EQ.2) GOTO 50
IF(IND.EQ.1) IND=2
DLY=DLY+1.0
GOTO 45
40 CONTINUE
IF(IND.EQ.0) IND=1
DLY=DLY-1.0
45 CONTINUE
GOTO 10
50 CONTINUE
1Y=70.-DLY
WRITE(6,105) 1Y,DLY,DMAX
DO 60 I=1,16
X=R(I)-RY(I)
Y=RY(I)-DLY
WRITE(6,110) I,F(I),R(I),RY(I),X,Y,D(I)
60 CONTINUE
WRITE(6,115) 1Y,DLY,DMAX
105 FORMAT(1H1,9X,'1',3X,'F(I)',6X,'R(I)',5X,'RY(I)',
*3X,'R(I)-RY(I)',3X,'RY(I)-DLY',3X,'D(I)')
110 FORMAT(1H0,7I0,F7.0,5F10.1)
115 FORMAT(1H0,7X,'1Y=',F5.1,' DLY=',F5.1,
*DMAX=',F5.1//)
RETURN
END

```

Учебно-исследовательская работа

1. Составить программу расчета индекса изоляции воздушного шума однослойной массивной ограждающей конструкцией. Выполнить расчеты при разных значениях плотности и толщины конструкции (при этом поверхностная плотность должна изменяться в пределах от 100 до 1000 кг/м²). Построить на основе вычислений графики зависимости величин γ , h , I_v .

2. Используя подпрограммы *RI*, *DELTAR* и *INDEXB*, написать программу определения индекса изоляции воздушного шума стеной с плитами на отnose. На основе данных расчета оценить возможность уменьшения поверхностной плотности стены за счет устройства плит на отnose при условии обеспечения требуемого значения индекса изоляции воздушного шума.

3. Используя программу вычисления снижения приведенного уровня ударного шума перекрытием с полом на упругом основании, оценить, в каких пределах изменяется индекс I_v при варьировании величинами p_1 , p_2 , E_d , p_c .

4. Объединяя подпрограммы *RI*, *INDEXB*, *RYI* и *INDEXY*, получить программу расчета индексов I_v и I_y для перекрытия с полом на упругом слое. Оценить, какое из условий $I_v \geq I_v^{тр}$ или $I_y \leq I_y^{тр}$ является определяющим при выборе поверхностной плотности несущей плиты перекрытия.

5. При расчетах изоляции воздушного шума ограждающими конструкциями в промышленных зданиях частотная характеристика строится для октавных полос частот 63, 125, 250, ..., 8000 Гц.

По аналогии с подпрограммами *RI*, *R2* разработать подпрограммы для построения частотной характеристики в октавных полосах частот.

6. Составить программу вычисления частотной характеристики изоляции воздушного шума ограждающей конструкцией из кирпича, бетона и т. п., содержащей открытые проемы.

7. Разработать программу определения требуемой толщины стены или перегородки по заданным значениям требуемого индекса изоляции воздушного шума $I_v^{н}$ и плотности γ материала стены.

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ
БОРЬБА С ШУМОМ В ГРАДОСТРОИТЕЛЬСТВЕ

ГЛАВА XII
ОЦЕНКА ШУМА В ГОРОДСКОЙ ЗАСТРОЙКЕ

§ 35. Источники шума в городах

Основными источниками внешнего шума в населенных пунктах являются транспортные потоки, железнодорожные поезда, средства воздушного транспорта, а также источники шума внутри групп жилых домов. В крупных городах уровни уличных шумов возрастают в среднем на 1 дБ в год и эта тенденция роста сохранится в ближайшие десятилетия, поскольку борьба с шумом в источнике очень затруднена. Поэтому борьба с шумом в градостроительстве весьма актуальна.

Архитекторы и строители используют следующие методы борьбы с шумами: архитектурно-планировочные (зонирование территории, здания-экраны нежилого назначения, шумозащищенные жилые дома-экраны, выемки, кавальеры, стенки-экраны, полосы зеленых насаждений) и строительно-акустические (устройство окон и наружных ограждений с повышенной звукоизоляцией).

Рациональное использование архитектурно-планировочных и строительно-акустических методов борьбы с шумом должно основываться на учете всех основных источников шума и определении ожидаемого шума на территории застройки и в зданиях.

Шумовая характеристика транспортного потока по ГОСТ 20444—75 оценивается *эквивалентным уровнем звука* $L_{A \text{ экв}}$ (дБА), рассчитываемым по результатам измерений уровней звука на расстоянии 7,5 м от первой полосы движения:

$$L_{A \text{ экв}} = 10 \lg \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n t_i 10^{0,1 L_i}, \quad (156)$$

где T — период времени усреднения уровней звука, с;
 t_i — временной интервал, в течение которого уровень

звука находится в заданных пределах, с; i — номер интервала уровней ($i = 1, 2, \dots, n$). Если считать, что T составляет 100%, то t_i выражают в % от T .

Эквивалентный уровень звука данного непостоянного шума представляет собой уровень звука постоянного широкополосного неимпульсного шума, оказывающего такое же воздействие на человека, как и данный непостоянный шум.

Таблица 23

Результаты измерения уровней звука

Интервалы уровней звука, дБА	Среднее значение уровня звука L_i , дБА	Количе- ство от- счетов с уровнем L_i	Время воздей- ствия уровня звука, с	Время воздей- ствия уровня звука, %	Значение $t_i \cdot 10^{0,1L_i}$
38 ... 42	40	369	738	41	$41 \cdot 10^{0,1 \cdot 40} =$ $= 410\,000$
43 ... 47	45	163	326	18,1	572 322
48 ... 52	50	142	288	16	1 600 000
53 ... 57	55	123	246	13,6	4 320 000
58 ... 62	60	70	140	7,7	7 700 000
63 ... 67	65	18	36	2	6 324 000
68 ... 72	70	15	30	1,6	16 000 000
Итого . . .		900	1800	100	36 926 322

Величину $L_{A\text{экв}}$ определяют на основании измерений уровней звука (дБА) в течение определенного времени, зависящего от интенсивности транспортных потоков n : при $n > 1000$ ед/ч должно быть произведено 300 отсчетов уровней звука (продолжительность измерений не менее 10 мин, интервал между отсчетами от 2 до 3 с); при $n = 500 \dots 1000$ ед/ч — 600 отсчетов (продолжительность измерений не менее 20 мин); при $n < 500$ ед/ч — 900 отсчетов (продолжительность измерений не менее 30 мин).

Уровни звука могут записываться на ленте регистратора уровней, считываться с измерительного прибора (шумомера) или регистрироваться специальным счетчиком.

Пример. Определить соответствие транспортного шума допустимому для жилых комнат дома, расположенного в существующей застройке. Измерения шума проводились в дневное время в течение 30 мин (количество отсчетов — 900).

Измеренные уровни звука разбиваем на интервалы по 5 дБА и результаты заносим в табл. 23.

По формуле (156) $L_{Aэкв} = 10 \lg \frac{1}{100} 36\,926\,322 \approx 56$ дБА.

В соответствии с [15] определяем поправки: характер шума — 0 дБА, место расположения объекта — +5 дБА, время суток — +10 дБА. Допускаемый уровень $L_{Aэкв}$ равен 30 дБА (см. [15]). С учетом поправок $L_{Aэкв} = 30 + 5 + 10 = 45$ дБА. Следовательно, превышение эквивалентного уровня звука над допустимым составляет 11 дБА (56—45).

Если определить $L_{Aэкв}$ только для последней позиции табл. 23, то получим $L_{Aэкв} = 10 \lg \frac{1}{100} 16\,000\,000 = 52$ дБА. Как видно, наибольшее влияние на суммарное значение уровня оказывают максимальные составляющие шума даже при незначительном времени их воздействия.

Расчетные шумовые характеристики транспортных потоков на расстоянии 7,5 м от оси первой полосы (колен) движения на улицах и дорогах для условий движения транспорта в час «пик» определяют по табл. 2 приложения VI.

Шумовые характеристики потоков железнодорожных поездов $L_{Aэкв}$ на расстоянии 7,5 м от оси ближайшей колен определяют по табл. 1 приложения VI с поправкой по табл. 3 приложения VI. В этих же таблицах приведены шумовые характеристики трамвая и метрпоездов.

Шумовые характеристики источников шума внутри групп жилых домов $L_{Aэкв}$ на расстоянии 7,5 м от границ источников шума определяют по табл. 4 приложения VI.

Измерение и нормирование шума самолетов при летных испытаниях регламентируют ГОСТ 17228—78 и ГОСТ 17229—78, а ограничение шума ГОСТ 22283—76. Стандартом установлены допустимые эквивалентные уровни шума, равные 65 дБА в дневное время и 55 дБА в ночное. Кроме того, учитывая неблагоприятное воздействие шума самолетов с большими уровнями даже при одиночных полетах, введено ограничение максимальных уровней пролетного шума величинами 85 дБА днем и 75 дБА ночью*.

* Город и авиация/Бородач А. И., Мельников Б. Н., Черников В. И. и др. М., 1980.

§ 36. Определение ожидаемого шума на территории застройки и в зданиях

Зная характеристику источника шума, можно определить ожидаемый уровень звука, дБА, в расчетной точке на территории застройки:

$$L_{A\text{терп}} = L_{A\text{экв}} - \Delta L_{A\text{рас}} - \Delta L_{A\text{пок}} - \Delta L_{A\text{воз}} - \Delta L_{A\text{зел}} - \Delta L_{A\text{экр}}, \quad (157)$$

где $L_{A\text{экв}}$ — акустическая характеристика источника звука, дБА; $\Delta L_{A\text{рас}}$ — снижение уровня звука в зависимости от расстояния между источником звука и расчетной точкой, дБА; $\Delta L_{A\text{пок}}$ — снижение уровня звука вследствие влияния покрытия территории травой, дБА; $\Delta L_{A\text{воз}}$ — снижение уровня звука вследствие затухания звука в воздухе, дБА; $\Delta L_{A\text{зел}}$ — снижение уровня звука полосами зеленых насаждений, дБА; $\Delta L_{A\text{экр}}$ — снижение уровня звука экранами на пути распространения звука, дБА.

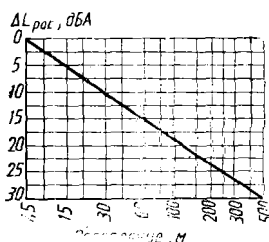


Рис. 80. График снижения уровня звука при удалении от источника шума (за 0 принят уровень звука на расстоянии 7,5 м от источника)

При распространении сферических звуковых волн интенсивность звука изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния r^2 , а при распространении цилиндрических волн — обратно пропорционально расстоянию r . Поэтому, если имеется точечный источник шума с известным уровнем звукового давления или уровнем звука L на расстоянии r , то уровень L_1 , дБ, на расстоянии r_1 будет равен

$$L_1 = L - 20 \lg(r_1/r), \quad (158)$$

т. е. при каждом удвоении расстояния уровень снижается на 6 дБ без учета поглощения звука в воздухе.

При линейном источнике уровень звука

$$L_1 = L - 10 \lg(r_1/r), \quad (159)$$

т. е. при каждом удвоении расстояния уровень снижается на 3 дБ. К линейным источникам относят железнодорожные поезда и потоки автомобильного транспорта, а к точечным все остальные источники городского шума.

Для приближенных расчетов можно принять, что величины $\Delta L_{A \text{ рас}}$, $\Delta L_{A \text{ пок}}$ и $\Delta L_{A \text{ воз}}$ в сумме составляют около 5 дБ на каждое удвоение расстояния, начиная с 7,5 м (рис. 80), [11].

Ожидаемый уровень звука в помещении, дБА:

$$L_{A \text{ пом}} = L_{A \text{ тер}2} - \Delta L_{A \text{ окн}}, \quad (160)$$

где $L_{A \text{ тер}}$ — уровень звука на территории в 2 м от окна помещения, определяемый по формуле (157) без учета снижения уровня звука полосами зеленых насаждений, дБА (см. § 37); $\Delta L_{A \text{ окн}}$ — снижение уровня звука конструкцией окна, определяемое по табл. 6 приложения VI, дБ.

Требуемое снижение уровней звука на территории или в помещении $\Delta L_{A \text{ тр.тер}}$ и $\Delta L_{A \text{ тр.пом}}$, дБА:

$$\Delta L_{A \text{ тр.тер}} = L_{A \text{ тер}1} - L_{A \text{ экв.доп}}; \quad (161)$$

$$\Delta L_{A \text{ тр.пом}} = L_{A \text{ пом}} - L_{A \text{ экв.доп}}, \quad (162)$$

где $L_{A \text{ экв.доп}}$ — допустимый уровень звука, дБА, на территории или в помещении, определяемый по [15].

Пример. Определить уровень звука на территории застройки от потока пассажирских и грузовых поездов на расстоянии 100 м при интенсивности движения 8 пар/ч пассажирских и 5 пар/ч грузовых поездов и средней скорости движения 60 км/ч.

По табл. 2 приложения VI находим значение $L_{A \text{ экв}}$ для пассажирских поездов, равное 75 дБА и 83 дБА — для грузовых поездов. Поправка к этим значениям уровней равна 0 (см. табл. 3 приложения VI). Энергетически складываем уровни 75 и 83 дБА. При разнице в 8 дБА добавка к более высокому уровню равна 0,6 дБ (см. рис. 6). Следовательно, общий эквивалентный уровень будет равен $83 + 0,6 \approx 84$ дБА. Снижение уровня на расстоянии 100 м равно 19 дБА (рис. 80), поэтому уровень звука в искомой точке будет равен $84 - 19 = 65$ дБА.

Учебно-исследовательская работа

1. Показать различие между уровнями звука и эквивалентными уровнями звука. Показать невозможность использования эквивалентных уровней звука для оценки импульсного шума.
2. Используя дополнительную литературу [2, 11, 13], учесть все факторы, влияющие на затухание звука при его распространении над ровной поверхностью. Результаты сравнить с данными рис. 80.
3. Используя дополнительную литературу [2, 11, 13], учесть все факторы, влияющие на затухание звука при его распространении в условиях городской застройки. Результаты сравнить с данными рис. 80.
4. Определить эквивалентные уровни звука транспортных потоков на улицах с различной интенсивностью движения, по табл. 1

приложения VI и ГОСТ 20444—75 и объяснить основные причины возможного расхождения результатов.

5. Показать, как влияет продолжительность измерений уровней звука (см. ГОСТ 20444—75) на точность определения $L_{A\alpha\beta}$ по формуле (156).

ГЛАВА XIII

БОРЬБА С ШУМОМ ПРИ ПЛАНИРОВКЕ НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ

§ 37. Архитектурно-планировочные методы борьбы с шумом

Мероприятия по снижению шума в городской застройке и в зданиях необходимо предусматривать в проектах по планировке, застройке, озеленению и благоустройству на всех стадиях проектирования. Так, при районной планировке необходимо решить вопрос о размещении аэропортов и транспортных коммуникаций; на стадии разработки генерального плана города — решение планировочной структуры, сокращающей число источников шума и ограничивающей территорию их распространения; на стадии проектирования жилых районов и микрорайонов — решение планировочной и объемно-пространственной композиции застройки и благоустройства, эффективно использующие шумозащитные качества городской среды.

В процессе формирования генерального плана необходимо создавать карты шума по магистральной сети от предполагаемого транспортного потока. Карты шума (рис. 81) представляют собой кривые равных уровней шума, нанесенные на схему плана; они характеризуют уменьшение уровня шума при удалении от магистралей [13]. Такие карты позволяют более рационально наметить мероприятия по борьбе с шумом как градостроительного, так и административного характера по организации движения городского транспорта.

При проектировании городов и других населенных пунктов необходимо осуществлять четкое разделение территории по функциональному использованию на зоны: селитебную, промышленную, коммунально-складскую и внешнего транспорта.

При размещении промышленных и коммунально-складских зон следует обеспечивать выполнение норм допустимого шума. В пределах селитебной территории

возможно размещение промышленных предприятий, не создающих уровней шума, превышающих нормы допустимого шума и не требующих устройства железнодорожных подъездных путей. Промышленные и коммунально-складские зоны, рассчитанные на большие грузопотоки по транспортным магистралям, как правило, не должны расчленять селитебные зоны на части и вклиниваться в них. Автомобильные дороги I, II и III категорий не должны пересекать территории городов и дру-

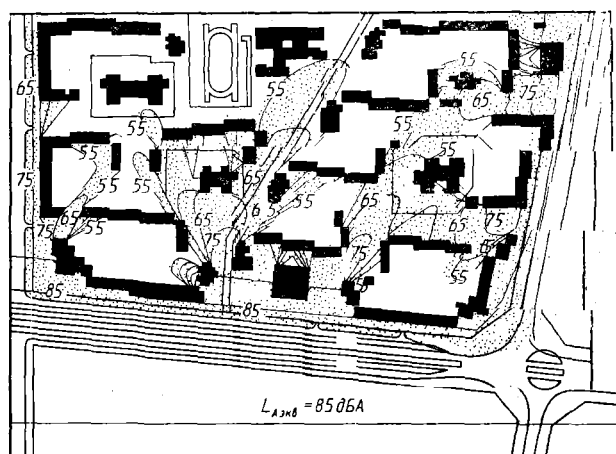


Рис. 81. Эквивалентные уровни звука на территории микрорайона (указаны цифрами)

гих населенных пунктов. В городах необходимо предусмотреть обходные железнодорожные линии для пропуска транзитных грузовых поездов без захода в город.

Сортировочные станции следует размещать за пределами населенных пунктов, а технические станции и парки резервного подвижного состава — за пределами селитебной территории.

Железнодорожные линии для грузовых перевозок и подъездные пути не рекомендуется размещать в пределах селитебной территории. Новые железнодорожные линии и станции следует отделять от жилой застройки городов и других населенных пунктов защитной зоной шириной не менее 200 м для железнодорожных линий I и II категорий, не менее 150 м для железнодорожных

линий III и IV категорий и не менее 100 м от станционных путей, считая от оси крайнего железнодорожного пути. При размещении железнодорожной линии в выемке или устройстве вдоль линии шумозащитных экранов минимальные значения ширины защитной зоны могут быть уменьшены на основании акустического расчета, но не менее чем до 50 м.

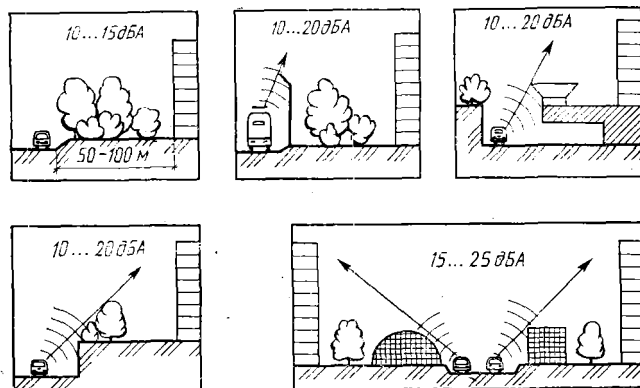


Рис. 82. Эффективность градостроительных мероприятий по уменьшению уровня звука

Особенно неблагоприятное воздействие на население оказывает шум авиатранспорта из-за высоких уровней шума на больших территориях. При допустимой величине уровня звука в 75 дБА (пролет одиночного самолета в ночное время) площадь территории с более высокими уровнями составляет около 50 км². Поэтому отвод участка под строительство аэропорта и близлежащей застройки должен решаться на основе тщательных акустических расчетов.

При проектировании сети улиц и дорог следует использовать элементы рельефа в качестве естественных преград на пути распространения шума. При необходимости прокладки магистральных улиц и дорог на насыпях и эстакадах должно быть предусмотрено устройство шумозащитных экранов на основе акустического расчета.

При построении улично-дорожной сети следует предусматривать максимально возможное укрупнение магистральных территорий, уменьшение количества пе-

реквестков и других транспортных узлов, устройство плавных криволинейных сопряжений дорог. При планировке селитебной территории предприятия бытового обслуживания, торговли, общественного питания, коммунальные предприятия, административно-хозяйственные, общественные учреждения, объекты связи следует размещать в зоне, примыкающей к источникам шума: транспортным магистралям, гаражам, автостоянкам, промпредприятиям. Жилую застройку, детские ясли-сады, учреждения здравоохранения и дома-интернаты для престарелых необходимо размещать в зоне, наиболее удаленной от источников шума.

Жилая застройка при отсутствии мер по защите от шума должна располагаться на расстоянии не менее 100 м от края проезжей части скоростных дорог и дорог преимущественного грузового движения, не менее 75 м от магистральных улиц общегородского значения, не менее 50 м от магистральных улиц районного значения и не менее 25 м от жилых улиц.

Свободная планировка участков, прилегающих к транспортным магистралям, может применяться лишь на основе соответствующих обоснований. Наиболее целесообразное решение — застройка магистралей протяженными зданиями-экранами, препятствующими распространению звука вглубь застройки. Экранами могут быть также искусственные и естественные элементы рельефа местности (выемки, земляные кавальеры, насыпи, холмы и др.), а также различные сооружения (подпорные ограждающие и специальные защитные стенки и др.) (рис. 82).

Уменьшение уровня звука за экранами определяется размерами экрана, расстоянием от него до источника и расчетной точки, положением расчетных точек по отношению к верху экрана, наконец, соотношением длин звуковых волн и размеров экрана. Вследствие явления дифракции звуковые волны огибают экран, поэтому за

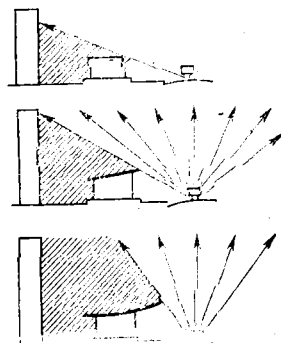


Рис. 83. Увеличение области звуковой тени при большем выносе козырька экрана

где K_1 – масштабный коэффициент, I_j – теоретическая интегральная интенсивность линии с положением в точке $2\Theta_j$; Ω – функция, описывающая индивидуальный профиль пика; суммирование ведется по всем линиям, дающим вклад в точку $2\Theta_i$. Как правило, для суммирования берутся соседние рефлексы, отстоящие не более чем на 3–4 полуширины линии. Например, на рис. 34 показана ситуация, когда для вычисления интенсивности точек на 3–м пике необходимо использовать интегральную интенсивность 4–го пика.

$$\Omega(2\Theta_i, 2\Theta_j, \alpha) = K_2 (Fp \cdot A) \Big|_{\alpha'=\alpha'_1} + (Fp \cdot A) \Big|_{\alpha'=\alpha'_2}.$$

В этой формуле произведен учет двух составляющих рентгеновского излучения – α'_1 и α'_2 добавлением к основному профилю его копии со сдвигом; K_2 – отношение интенсивнос-

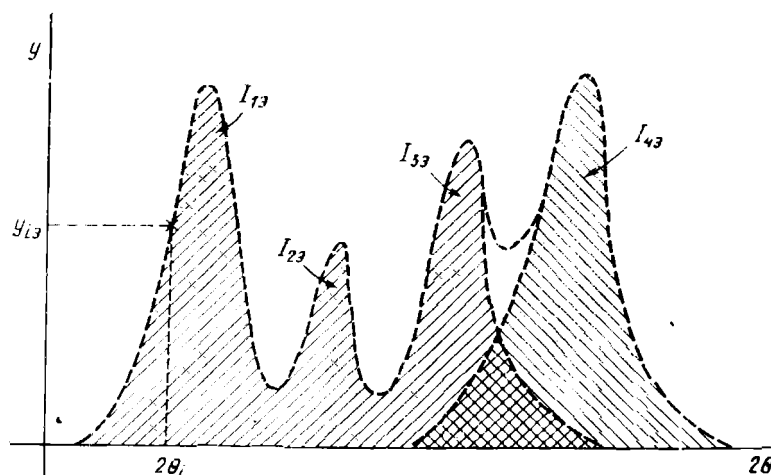


Рис. 34. Схема модельной дифрактограммы.

y_{13} – интенсивность в точке $2\Theta_i$; I_{13} – I_{43} – экспериментальные интегральные интенсивности; заштрихованы налагающиеся участки дифракционных кривых

тей двух составляющих излучения. В методе Ритвелда используются различные функции профиля пика: Гаусса, модификация Лоренца, Пирсона, Войта, псевдо-Войта и др. Как показывает практика, функции Гаусса ($\mathcal{G}$) и Лоренца ($\mathcal{L}$) менее всего подходят для описания профиля пика: они

являются своеобразными границами, двумя критическими кривыми, между которыми заключен истинный график зависимости интенсивности от угла отражения (см. гл. 9). Применительно к нашему случаю имеем¹

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{ij} &= \exp(-4 \ln 2(2\Theta_i - 2\Theta_j)^2 / H_j^2) \\ L_{ij} &= [1 + 4(2\Theta_i - 2\Theta_j)^2 / H_j^2]^{-1/2} \end{aligned}$$

где $2\Theta_j$ – положение максимума пика, $2\Theta_i$ – положение точки на пике. Приведенное свойство $\mathcal{Y}$ – и L – функций положено в основу построения наиболее подходящих зависимостей, мы не будем приводить конкретный вид всех их, остановимся лишь на двух наиболее используемых.

1. Функция псевдо-Войта

$$FP(2\Theta_i, 2\Theta_j, \alpha) = \alpha L_{ij} + (1 - \alpha) \mathcal{Y}_{ij}, \alpha \in [0, 1].$$

2. Переменная функция Лоренца.

$$\begin{aligned} FP(2\Theta_i, 2\Theta_j, \alpha) &= (1 + c(\alpha)(2\Theta_i - 2\Theta_j)^2 / H_j^2)^{-\alpha} \\ c(\alpha) &= 4(2^{1/\alpha} - 1), \alpha \geq 1. \end{aligned}$$

В приведенных формулах $H_j^2 = U \operatorname{tg}^2 \Theta_j + W \operatorname{tg} \Theta_j + V$ – теоретическая зависимость для вычисления полуширины линии; V, U, W – параметры полуширины.

В формуле для интегральной интенсивности функция описывает асимметрию пика и имеет вид (здесь ρ – знак разности $\Theta_i - \Theta_j$; as – параметр асимметрии): $A(2\Theta_i, 2\Theta_j, as) = 1 - as \cdot \rho / \operatorname{tg} \Theta_j$.

Если теперь обозначить

$$\lambda_{\text{ср}} = \frac{K_2 \lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2}}{K_2 + 1}, \quad S_j = \frac{\sin \theta_j}{\lambda_{\text{ср}}},$$

¹ Используемые здесь обозначения отличаются по форме от употребляемых в гл. 9, но эквивалентны им.

то

$$I_j = \rho_{ij} |F_j|^2 \exp(-B_0 \cdot S_j^2) \cdot PL \varphi_j,$$

где B_0 – общий тепловой параметр; $|F_j|^2$ – квадрат модуля структурной амплитуды; ρ_j – множитель повторяемости; $PL \varphi_j$ – угловой множитель интенсивности, который включает фактор интегральности и поляризационный фактор, учитывающий зависимость интенсивности рассеяния рентгеновского излучения электроном от угла 2θ .

Аналитическая формула для квадрата структурной амплитуды имеет вид:

$$|F_j|^2 = \left[\sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_2} \rho_{ik} f_k \exp(-\theta_{ik} \cdot S_j^2) A_i \right]^2 + \left[\sum_{i=1}^{n_1} \sum_{k=\pi}^{n_2} \rho_{ik} f_k \exp(-\theta_{ik} \cdot S_j^2) B_i \right]^2,$$

где f_k – атомный фактор k -го атома, вычисленный с поправкой на излучение α_1 и α_2 ; ρ , θ – известные нам массивы заселенностей и тепловых изотропных параметров; A_i и B_i – вещественная и мнимая части структурной амплитуды. Внешнее суммирование в этой формуле ведется по всем независимым позициям, внутреннее – по различным атомам.

Из приведенных формул видно, что метод Ритвелда является обобщением метода площадей, в нем повышена точность экспериментальной информации за счет введения дополнительных параметров профиля, а в качестве экспериментальных данных используются интенсивности отраженного рентгеновского луча вместо интегральных интенсивностей. Однако имеются и недостатки: резко возросли затраты, связанные с вычислением целевого функционала ($N \gg n$), усложнилась модельная функция. Из-за введения дополнительных переменных – параметров профиля – усложнился поиск точек глобального минимума (рассматриваемые в методах площадей и Ритвелда задачи являются многоэкстремальными). В связи с этим, если имеется хорошее разрешение пиков, то целесообразно использовать в уточнении модели структуры метод площадей. Отметим также, что увеличение экспериментальной информации необходимо

проводить в тех случаях, когда возможны какие-нибудь качественные изменения. Если профиль рентгенограммы хорошо прорисован имеющимися точками, то нет смысла дополнять имеющуюся информацию – более точных результатов не получится, а возрастут лишь вычислительные затраты.

Важным является и вопрос о том, как проводить уточнение, как зависят параметры профиля от параметров структуры и наоборот, как изменится уточняемая структура при изменении теоретического профиля рентгенограммы. Опыт работы показал, что возможно независимое уточнение теоретического профиля и параметров модели структуры. Более того, чем тщательнее будут определены параметры профиля независимо от структуры вещества при двух последовательных этапах уточнения, тем точнее будет конечный результат. На основании этого можно сформулировать идею комбинированного метода.

8.2. Комбинированный метод

Одной из важных задач при уточнении модели структуры является задача о выборе весовой схемы (набора ω_i , см. [2], [3]). Введение весовой схемы связано прежде всего с приближенным характером вычислений. Нельзя абсолютно точно построить модель, описывающую зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от условий съемки и состояния исследуемого образца – приходится вводить различные допущения и ограничения. При этом вносится так называемая неустранимая погрешность (погрешность модели) и для уменьшения влияния этой погрешности на конечный результат вводится весовая схема: веса при неточно заданной экспериментальной информации выбираются меньшим по абсолютной величине, чем при достоверных экспериментальных данных. Возникает вопрос, как сравнивать, по какому критерию определять близость экспериментальных и теоретических результатов? В геометрии близость двух точек определяется расстоянием. Аналогично сравниваются две кривые на плоскости, заданные N точками каждая. Для сравнения каждой кривой ставится в соответствие точка из N -мерного

евклидова пространства, а расстояние между ними используется для определения близости двух кривых. Само расстояние между точками или объектами можно задавать по-разному. Здесь остановимся на расстоянии, задаваемом чебышевской нормой, – максимальным модулем разности между соответствующими координатами. Практически к чебышевской норме можно прийти следующим образом: пусть значение какого-нибудь слагаемого или группы слагаемых в минимизируемой сумме после уточнения нас не устраивает, тогда для улучшения результата необходимо изменить весовую схему, более точно – увеличить веса при этих слагаемых. Процесс изменения (увеличения) весов можно проводить до бесконечности, в итоге приходим к задаче минимизации максимального отклонения, т.е. к минимизации функционала в чебышевской норме.

Предположим, что имеются массивы экспериментальных данных и независимых переменных $y_i, 2\theta_i, i = \overline{1, n}$. Существует некоторая модель исследуемого процесса $\Omega(2\theta, \alpha)$, где α – неизвестный параметр, принадлежащий множеству S . Построим вектор

$$f(\alpha) = [f_1(\alpha), \dots, f_n(\alpha)], \quad f_i(\alpha) = [y_i - \Omega(2\theta_i, \alpha)],$$

тогда в формализованном виде задача минимизации чебышевской нормы вектор-функции $f(\alpha)$ будет выглядеть следующим образом:

$$\|f(\alpha)\|_n = \max_{i=\overline{1, n}} f_i(\alpha) \longrightarrow \min_{\alpha \in S}.$$

С нашей точки зрения, при прецезионных исследованиях следует использовать чебышевскую норму как наиболее чувствительную к изменению экспериментальных данных.

Основным недостатком таких задач является то, что целевой функционал имеет разрывную производную, для их решения надо применять специальные методы негладкой оптимизации (см., например, [2, 3]). Если же точность определения параметров структуры не играет большой роли, то целесообразно использовать гладкие функционалы, построен-

ные с использованием евклидовой нормы.

Изложение комбинированного метода будем проводить в предположении того, что целевой функционал имеет вид чебышевской нормы. Кроме того, для простоты изложения и упрощения выкладок предположим, что

1. Параметры полуширины и асимметрии известны и фиксированы, параметр асимметрии $as = 0$.

2. В качестве функции профиля выбрана функция псевдо-Войта.

3. Экспериментальные интенсивности ≤ 1 .

Исходя из физики явления параметры as , u , w , v должны быть постоянными для всей дифрактограммы, но влияние различных случайных факторов, аппаратной функции опровергает это положение и в современных комплексах программ параметры полуширины и асимметрии могут уточняться и изменяются от одного участка дифрактограммы к другому. Пользователю необходимо знать, что увеличение независимых переменных ведет к резкому увеличению затрат машинного времени. Предположение 3 не жесткое, так как всегда можно пронормировать экспериментальный массив.

В сделанных предположениях и при отсутствии наложения линий по высоте пика легко вычислить экспериментальную интегральную интенсивность. Действительно, учитывая, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x^2 + a^2} = \frac{\pi}{a}, \quad \text{получаем}$$

$$I_{\Sigma} = I_B \left[\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{H}{2} \right)^2 \frac{dx}{\left(\frac{H}{2} \right)^2 + x^2} + (1-\alpha) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{4}{H^2} \cdot \ln 2 \cdot x^2 \right) dx \right] =$$

$$= I_B \left[\alpha \left(\frac{H}{2} \right)^2 \cdot \frac{2}{H} \pi + (1-\alpha) \sqrt{\frac{\pi H^2}{4 \ln 2}} \right] = I_B \frac{H}{2} \left[\alpha \cdot \pi + (1-\alpha) \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \right].$$

Здесь I_{Σ} – интегральная интенсивность, I_B – высота пика, α – параметр функции псевдо-Войта, H – полуширина линии.

Если пронумеровать точки на дифрактограмме и ввести множество $I = \{i\}_{i=1}^N$, тогда связным участком дифрактограммы будет множество индексов вида $V = \{i \in \mathbb{N} : \text{для любых } p, m \in V, p \leq m \text{ и любого индекса } j, p \leq j \leq m \text{ следует, что } j \in V\}$. Исходя из предположения, что на дифрактограмме имеется γ связных участков ($V_i, i = \overline{1, \gamma}$) с налагающимися линиями, в комбинированном методе строится γ задач

$$\Phi_i(I_i^i \alpha^i) = \max_{j \in V_i} \left| y_{i3} - \sum_{k=S_i}^{S_i+|V_i|-1} I_k^i \Omega(2\theta_j, 2\theta_k, \alpha_k^i) \right| \rightarrow \min_{I \in \Pi_{|V_i|} \alpha^i \in \Pi_{|V_i|}},$$

где $|V_i|$ – число линий в множестве V_i ; $S_i = \sum_{j=1}^{i-1} |V_j| + 1$;

$$\Pi_{|V_i|} = \{x \in E^{|V_i|}; 0 \leq x_i \leq 1, i = \overline{1, k}\}.$$

Отметим, что нумерация линий для этих задач может не совпадать с их нумерацией на дифрактограмме. Предположим, что задачи решены и значение какого-нибудь функционала не устраивает исследователя, тогда можно использовать более сложные функции профиля, а в качестве начальных данных – параметры, полученные на предыдущем этапе уточнения.

После того как экспериментальные интегральные интенсивности будут уточнены, в комбинированном методе проводится уточнение параметров структуры по методу площадей:

$$\max_{I \in \chi} |I_{i3} - k_i I_{i\theta}(x)| \rightarrow \min.$$

Комбинированный метод, таким образом, является своеобразным объединением методов площадей и Ритвелда, однако он более точен, чем первый, и менее трудоемок, чем второй. Отметим и еще одно преимущество по сравнению с методом Ритвелда – задача большей размерности сведена к ряду задач меньшей размерности, что облегчает поиск глобального минимума (более подробно см. [4]).

8.3. Пример уточнения структуры

В данном параграфе приводится пример уточнения координат тяжелых атомов и заселенностей в структуре $\text{Bi}_{1,4}\text{Y}_{0,6}\text{MoO}_6$ на основе экспериментальных данных, полученных методом порошка, и дан ряд рекомендаций.

Рентгенографические характеристики $\text{Bi}_{1,4}\text{Y}_{0,6}\text{MoO}_6$: пространственная группа – $C2/c$, $a = 17,222(8)\text{\AA}$, $b = 11,527(3)\text{\AA}$

$c = 6,517(3)\text{\AA}$, $z = 8$, $\beta = 110,36(4)^\circ$. Первоначально координаты атомов принимались такими же, как в изоструктурном $\alpha - \text{Sm}_2\text{MoO}_6$ (табл. 44).

Таблица 44
Координаты базисных атомов в структуре $\alpha - \text{Sm}_2\text{MoO}_6$

Атом	Позиция	$x/a, \text{\AA}$	$y/b, \text{\AA}$	$z/c, \text{\AA}$
Sm(1)	4 (e)	0	0,6336 (4)	-0,25
Sm(2)	4 (e)	0	0,1095 (4)	-0,25
Sm(3)	8 (f)	0,1694 (2)	0,8839 (3)	-0,1187 (6)
Mo	8 (f)	0,1529 (3)	0,3557 (4)	-0,0573 (9)
O (1)	8 (f)	0,094 (3)	0,015 (4)	0,083 (9)
O (2)	8 (f)	0,073 (3)	0,239 (4)	0,096 (9)
O (3)	8 (f)	0,077 (4)	0,468 (5)	-0,035 (10)
O (4)	8 (f)	0,231 (2)	0,447 (3)	-0,128 (7)
O (5)	8 (f)	0,222 (3)	0,297 (4)	0,227 (10)
O (6)	8 (f)	0,111 (3)	0,278 (4)	-0,346 (8)

Ниже приведены возможные модели статистического заселения в структуре $\text{Bi}_{1,4}\text{Y}_{0,6}\text{MoO}_6$.

- | | | |
|----|---|----------------------|
| 1. | $0,7\text{Bi} + 0,3\text{Y} \rightarrow \text{Sm}(1)$
$0,7\text{Bi} + 0,3\text{Y} \rightarrow \text{Sm}(2)$
$0,7\text{Bi} + 0,3\text{Y} \rightarrow \text{Sm}(3)$ | полная статистика |
| 2. | $\text{Y} \rightarrow \text{Sm}(1)$
$0,8\text{Bi} + 0,2\text{Y} \rightarrow \text{Sm}(2)$
$\text{Bi} \rightarrow \text{Sm}(3)$ | |
| 3. | $0,8\text{Bi} + 0,2\text{Y} \rightarrow \text{Sm}(1)$
$\text{Y} \rightarrow \text{Sm}(2)$
$\text{Bi} \rightarrow \text{Sm}(3)$ | частичная статистика |
| 4. | $\text{Bi} \rightarrow \text{Sm}(1)$
$\text{Bi} \rightarrow \text{Sm}(2)$
$0,4\text{Bi} + 0,6\text{Y} \rightarrow \text{Sm}(3)$ | |

Были рассчитаны теоретические рентгенограммы для приведенных моделей, величина R – фактора оказалась равной

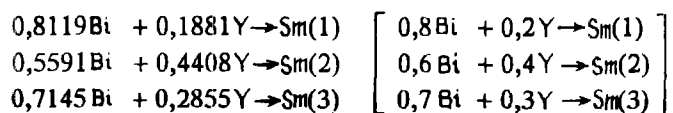
1-я модель $R = 14,68\%$;

2-я модель $R = 17,44\%$;

3-я модель $R = 26,18\%$;

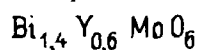
4-я модель $R = 19,06\%$.

В качестве уточняемой была взята 1-я модель. Уточнение заселенностей привело к значению R – фактора 12,11% и новой модели



Для новых заселенностей было проведено уточнение координат всех атомов. Однако некоторые связи оказались недопустимо малыми, например, связь O (2) – O (5) в уточненной модели составила 2,166 Å. Было решено проводить уточнение координат только тяжелых атомов, ниже приводятся уточненные координаты висмута, иттрия, молибдена (координаты кислорода оставлены такими же, как в структуре $\alpha - \text{Sm}_2\text{MoO}_6$) (табл. 45).

Таблица 45
Уточненные значения координат тяжелых атомов в структуре

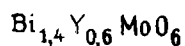


Атом	Позиция	$x/a, \text{\AA}$	$y/b, \text{\AA}$	$z/c, \text{\AA}$
0,8119Bi 0,1881 Y	4 (e)	0	0,64912	–0,25
0,5591 Bi 0,4408 Y	4 (e)	0	0,1098	–0,25
0,7125 Bi 0,2855 Y	8 (f)	0,16389	0,88511	–0,10831
	8 (f)	0,16238	0,36763	–0,05786

Для новых координат атомов снова было проведено уточнение заселенностей, с точностью до ошибок округления результаты расчетов не изменились. Этот факт, а также результаты уточнения других структур, показывает, что заселенности позиций слабо зависят от значений координат атомов. Это позволяет надежно определять заселенности, зная лишь приближенно координаты тяжелых атомов. Результаты сравнения экспериментальных и вычисленных интегральных интенсивностей для уточненной модели структуры приведены в табл. 46, из которой видно, что получено

Рентгенографические данные соединения

Таблица 46



<i>hkl</i>	$I_{\text{в}}$	$I_{\text{э}}$	<i>hkl</i>	$I_{\text{в}}$	$I_{\text{э}}$
110	5,3	5	350	0,3	1
200	3	3	222	0,4	3
-111	4	8	-712	1,8	
310	3,3	5	-532	0,7	1
220	0,3	1	-713	1,3	2
-311	0,5	2	151	1,1	3
111	1,6	3	132	1,5	
130	1,9	2	-242	28,2	25
-421	103,7	98	640	28,9	27
-511	0,4	1	-802	14,5	12
221	97,7	100	402	13,6	
330	1,2	2	-551	1,8	15
-331	3,8	4	-911	0,04	2
040	23,6	23	550	1,9	
-202	23,4	23	332	1	1
600	21,6	22	-152	3	2
-112	1,4	1	-423	0,5	1
-402	0,2		-461	12,1	12
002	0,4	1	261	12,3	12
-531	1,4	1	-931	1,2	2
-222	0,2		-623	12,	10
		1			
421	1,1		-751	0,3	
331	3,5	4	023	13,9	28
-512	1,9	2	-1021	14,2	
511	2,2	4	-533	2,1	2
150	3,3	3	821	12,6	12
-332	1,1	2	-842	9,5	10
-151	1,2	1	442	9,3	7

хорошее согласование с экспериментальными данными ($R = 8,8\%$), последнее в свою очередь подтверждает правильность уточненной модели структуры соединения $\text{Bi}_{1,4}\text{Y}_{0,6}\text{MoO}_6$.

В результате практического применения порошковых методов уточнения – площадей, Ритвелда и комбинированного метода – определено, что оптимальной схемой расчетов является следующая: используя программу построения теоретической рентгенограммы, выявляют наиболее подходящие модели структуры и для каждой выбранной модели производится уточнение ее параметров. В конечном итоге выбирается та модель, у которой значение R – фактора минимально.

Расчет теоретической рентгенограммы является необходимым этапом любых структурных исследований. Кратко остановимся на описании простейшего варианта программы расчета теоретической рентгенограммы. В основу работы полагается перебор индексов h, k, l по схеме

$$0 \rightarrow +1 \rightarrow -1 \rightarrow +2 \rightarrow \dots$$

Случай равенства нулю всех трех индексов исключается. Угол рассеяния Θ определяется из формулы

$$\sin \Theta = \frac{\lambda}{2V} (a_1 h^2 + a_2 k^2 + a_3 l^2 + 2a_4 hk + 2a_5 kl + 2a_6 hl)^{1/2},$$

здесь λ – длина волны рентгеновского излучения; V , a_i , $i = \overline{1,6}$ – величины, зависящие от параметров элементарной ячейки. Обозначим подкоренное выражение через ST . Тогда для расчета рентгенограммы от угла $\Theta_{\min}$ до $\Theta_{\max}$ выбирают индексы, удовлетворяющие условию

$$\sin \Theta_{\min} \leq \frac{\lambda}{2V} \sqrt{ST} \leq \sin \Theta_{\max}.$$

Для некоторых федоровских групп, например относящихся к гексагональной сингонии, перебор индексов идет сложным образом и в силу выбранного алгоритма для отдельных комбинаций индексов при одних сочетаниях знаков индексов $\sin \Theta$ – попадает в заданный интервал $\sin \Theta$, для других – нет и могут быть рассчитаны интенсивности не для всех

эквивалентных линий, т.е. занижен фактор повторяемости, а, следовательно, и интенсивность линии. В таких ситуациях максимальный угол отражения необходимо задать большим, чем экспериментальное значение $\Theta_{\max}$.

В ходе вычислений уточняется фактор повторяемости: если вектор рассеяния и квадрат структурного фактора для различных наборов h, k, l совпали с относительной точностью 10^{-5} и 10^{-3} соответственно, то фактор повторяемости для первого набора увеличивается на единицу, а другой набор отбрасывается.

Когда получены все возможные наборы индексов, производится их сортировка в порядке возрастания вектора рассеяния. Вычисление теоретической интегральной интенсивности для j -го пика уже не представляет труда:

$$I_j = p_j |F_j|^2 \exp \left(-B_0 \frac{\sin^2 \theta_j}{\lambda^2} \right) p_L q_j.$$

Для вычисления квадрата структурной амплитуды, точнее для вычисления ее вещественной и мнимой части, можно использовать банк данных, содержащий кодировку формул федоровских групп. Современные вычислительные машины позволяют создавать подобные банки вместо того, чтобы расчеты проводить по общей формуле. Вычисление структурной амплитуды по общей формуле обладает серьезным недостатком – возможна потеря точности, замедляются и сами расчеты.

Можно привести еще ряд советов, наблюдений пользователям комплексов программ по уточнению структур поликристаллических веществ:

1. Для достоверного уточнения параметров структуры необходимо, чтобы число этих параметров было значительно меньше числа экспериментальных линий. В противном случае, например, уточнение координат атомов, может привести к недопустимо малой с физической точки зрения длине связей типа: тяжелый атом – легкий, легкий атом – легкий.

2. Уточнение заселенностей независимых позиций можно проводить, зная лишь приближенно координаты ряда атомов, т.е. заселенности позиций слабо зависят от значений

координат атомов и в достаточно большой окрестности точки, соответствующей истинным значениям координат атомов, результат уточнения заселенностей оказывается один и тот же.

3. В настоящее время не представляется возможным проводить достоверное уточнение тепловых параметров поликристаллов. Это объясняется прежде всего тем, что интервал значений $\sin \Theta / \lambda$ мал. При расчетах можно полагать эти параметры равными нулю.

8.4. Уточнение структуры на основе минимизации энергии кристаллической решетки

Хорошо известен тот факт, что расположение атомов в кристалле должно соответствовать минимуму полной энергии решетки. Казалось бы, решение проблемы определения модели структуры должно быть весьма просто, а именно достаточно решить задачу

$$E(x) \rightarrow \min_{x \in X},$$

где E – полная энергия кристаллической решетки, x – вектор параметров модели структуры. Но до сих пор существуют лишь некоторые эмпирические выражения для компонент полной энергии, которые в свою очередь являются достаточно грубыми, и понятно, что результаты минимизации неточно заданного функционала можно считать точными только в некотором приближении. Строгий подход к проблеме должен был бы заключаться в исследовании волнового уравнения Шредингера, которое получается подстановкой в общее волновое уравнение [5]

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi,$$

гамильтониана системы взаимодействующих частиц:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}(r_1, r_2 \dots).$$

Первый член есть сумма гамильтонианов отдельных атомов (молекул), второй – потенциальная энергия взаимодействия их в кристаллической решетке.

В ряде случаев, например при исследовании структур ионных соединений, для решения уравнения Шредингера можно применить квантовомеханическую теорию возмущений, но в общем случае решение уравнения не найдено. Ограничимся рассмотрением ионных кристаллов, для этого воспользуемся моделью ионных кристаллов Борна [6]. В основе модели Борна лежит предположение, согласно которому ионные кристаллы состоят из положительных ионов (обычно металлов) и отрицательных ионов (обычно неметаллов). Предполагается также, что ионы сферически симметричны и силы, действующие между ними, центральны.

В классической теории ионных кристаллов главными силами являются электростатические силы взаимодействия между ионами. Электростатические силы, стремящиеся уменьшить размеры кристалла, уравниваются силами отталкивания (перекрытия), которые зависят от расстояний между ионами сильнее, чем электростатические и ван-дерваальсовы силы. Теоретическая энергия сцепления E – это энергия, необходимая для того, чтобы вызвать диссоциацию кристалла, находящегося в состоянии статического равновесия при 0° К , и перевести его в идеальный газ. Выражение полной энергии в форме, приведенной Борном, имеет вид

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 + E_6.$$

Первый член E_1 описывает электростатическую энергию взаимодействия; E_2 – энергия отталкивания или перекрытия, возникновение ее связано с силами отталкивания, обусловленными перекрытием электронных оболочек; E_3 – энергия, связанная с влиянием кристаллического окружения на парамагнитный ион; E_4 и E_5 – вандерваальсовы или дисперсионные члены, представляющие собой энергии диполь–дипольного и диполь–квадрупольного взаимодействия,

соответственно: E_0 – энергия нулевых колебаний. Компоненты полной энергии – $E_2 - E_0$ зависят от экспериментально определяемых параметров.

В [6] показано, что основной вклад в полную энергию решетки ионных соединений вносят энергия электростатического взаимодействия и энергия перекрытия. Для энергии перекрытия в настоящее время используются выражения

$$E_2 = \frac{B}{r^n} ; E_2 = A \exp\left(-\frac{\rho}{r}\right)$$

где B и A – константы для конкретного соединения; r – минимальное расстояние между ионами; n и ρ – параметры, характеризующие степень "жесткости" двух ионов при их сближении друг с другом.

Квантовомеханический анализ сил взаимодействия ионов показал, что первая зависимость является менее правильной, хотя и представляет собой хорошее приближение при малых r , и что говорит в пользу экспоненциальной зависимости. Параметры B и n , A и ρ , входящие в выражения для энергии перекрытия, находятся из условия равновесия кристаллической решетки (условие минимума энергии статической решетки, так как при $T = 0^\circ \text{K}$ свободная энергия равна внутренней) и с помощью экспериментальных данных по сжимаемости кристаллов [6].

Из 6 компонент энергии решетки наиболее трудоемким с вычислительной точки зрения является определение энергии электростатического взаимодействия (другое ее название – энергия Маделунга), которая имеет вид:

$$E_1 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_k' \frac{q_i q_k}{r_{ik}}.$$

Здесь q_i, q_k – заряды ионов i и k ; r_{ik} – расстояние между ними; штрих под знаком суммы здесь и ниже обозначает, что суммирование ведется по всем допустимым индексам за исключением тех, при которых знаменатель равен нулю. Вводя в рассмотрение электростатический потенциал V_i , который создается всеми зарядами, кроме i -го, в месте расположе-

ния последнего и который равен

$V_i = \sum_k' \frac{q_k}{r_{ik}}$, выражение для энергии Маделунга можно переписать в виде:

$$E_1 = \frac{1}{2} \sum_i q_i V_i.$$

Отметим, что знание значений потенциалов в позициях ионов и электростатической энергии кристаллов представляет интерес при решении задач, связанных с рассмотрением наиболее вероятных путей диффузии и самодиффузии в твердом теле, энергией образования вакансий и внедренных ионов; при интерпретации спектров ядерного гамма-резонанса.

В формулу входит бесконечный условно сходящийся ряд (сам ряд сходится, а сумма модулей его членов представляет собой расходящийся ряд). Для суммирования подобных рядов применяется несколько методов, наиболее эффективный из которых предложен Эвальдом [7]. Сумма $q_i V_i$ методом тета-преобразования превращается в быстро сходящийся ряд, детали метода Эвальда подробно изложены в монографии [6].

После тета-преобразования энергия электростатического взаимодействия приобретает вид:

$$E_1 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \sum_{j=1}^N q_j F(\bar{x}_{ij}),$$

где q_i - заряды ионов нулевой ячейки; N - общее число ионов в ячейке; $\bar{x}_{ij} = \bar{x}_i - \bar{x}_j$; $\bar{x}_i, \bar{x}_j$ - координаты ионов; функция имеет вид:

$$F(\bar{x}_{ij}) = \frac{2c}{\sqrt{\pi}} \delta_{ij} - c \sum_l' H(c|\bar{x}_{ij} + \bar{l}|) - \\ - \frac{\pi}{Vc^2} \sum_{\bar{h}}' \mathcal{Y}\left(\frac{\pi^2|\bar{h}|^2}{c^2}\right) \cos(2\pi \langle \bar{h}, \bar{x}_{ij} \rangle),$$

$$H(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{x} \int_x^{+\infty} e^{-t^2} dt, \quad \mathcal{Y}(x) = \frac{e^{-x}}{x},$$

где $\bar{l}$ - вектор прямой решетки $\bar{l} = l_1 \bar{a}_1 + l_2 \bar{a}_2 + l_3 \bar{a}_3$;

$l_i, i = \overline{1,3}$ – целые, $\bar{a}_i, i = \overline{1,3}$ – базисные векторы прямой решетки. Для сокращения записи использована одна сумма, на самом деле следует писать:

$$\sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3}^{+\infty}_{-\infty}.$$

Аналогичное сокращение знака суммирования произведено для $\bar{h}$; $\bar{h}$ – вектор обратной решетки:

$$\bar{h} = \sum_{i=1}^3 h_i \bar{a}_i,$$

$h_i, i = \overline{1,3}$ – целые, $\langle \bar{a}^i, \bar{a}^j \rangle = \delta_{ij}$, δ_{ij} – символ Кронекера; V – объем нулевой ячейки, $V = \langle \bar{a}_1, [\bar{a}_2, \bar{a}_3] \rangle$; c – параметр, влияющий на сходимость рядов.

Функция F обладает тремя важными свойствами

$$\begin{aligned} F(\bar{x}) &= F(-\bar{x}); \\ F(\bar{x}) &= F(\bar{x} + \bar{l}); \\ F(\bar{x}) &= F(R\bar{x}). \end{aligned}$$

В указанных равенствах через R обозначен произвольный оператор симметрии. Предположим, что в независимую часть ячейки входят атомы с координатами $\bar{x}_i, i = \overline{1,n}$ (их всегда можно так перенумеровать), тогда, учитывая свойства $F(\bar{x})$, энергия E_f преобразуется к виду:

$$E_f = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \rho_i q_{ix} \left(\sum_{j=1}^N q_j f_i^j F(\bar{x}_{ij}) + q_i \cdot F(\bar{0}) \right),$$

где ρ_i – кратность i -й независимой позиции;

$$f_i^j = \begin{cases} 1 + \rho_j / \rho_i, & j \leq n \\ 1, & j > n. \end{cases}$$

В это выражение так же, как и в формулу для расчета $F(\bar{x}_{ij})$, входят два бесконечных ряда и неизвестный параметр c , который оказывает существенное влияние на сходимость

рядов для $F(\tilde{x}_{ij})$. Действительно, при больших C первый ряд сходится быстро, второй медленно, обратная картина наблюдается при C , близких к нулю. В работе [8] решены вопросы, связанные с выбором оптимального значения, и показано, что для вычисления энергии E_1 с погрешностью ε

$$|\Delta E_1| \leq \varepsilon' \left| \sum_{i=1}^N q_i \sum_{j=1}^N q_j \right| = \varepsilon$$

требуется решить уравнение

$$C = f_1(y) = f_2(y),$$

где

$$f_1(y) = \varepsilon' (\pi (\operatorname{erfc}(y) (1 - 2y^2) + \frac{2y}{\sqrt{\pi}} e^{-y^2}))^{-1}$$

$$f_2(y) = \left(\frac{2\pi^{5/2}}{\varepsilon' V} \operatorname{erfc}(y) \right)^{1/2}, \operatorname{erfc}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^\infty e^{-t^2} dt.$$

Решение этого уравнения не представляет труда, т.к. f_1 и f_2 являются монотонными функциями и уравнение может быть решено, например, методом деления отрезка пополам.

С учетом вышеизложенного основная задача уточнения модели структуры ионных соединений по энергии кристаллической решетки может быть записана в виде

$$E \approx E_1 + E_2 \rightarrow \min, \quad x \in X$$

здесь x и X – вектор уточняемых параметров и допустимое множество значений соответственно. Получается задача негладкой оптимизации, так как минимальное межатомное расстояние, входящее в выражение для энергии перекрытия, не является всюду дифференцируемой функцией. Как и в случае использования чебышевской нормы при уточнении структуры по экспериментальным данным [8, 2] для решения указанной задачи требуется применение специальных методов негладкой оптимизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rietveld H.M. // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2, N 1. P. 65.
2. Демьянов В.Ф., Малоземов В.Н. Введение в минимакс. М., 1972.
3. Кишкин Н.Л. Решение задачи уточнения модели структуры кристаллических веществ методами негладкой оптимизации: Автореф. дисс... канд. физ.-мат. наук. М., 1988.
4. Кишкин Н.Л. Комбинированный метод уточнения структуры по дифрактометрическим данным // Кристаллография. 1988. Т. 33, № 2. С. 331.
5. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М., 1971.
6. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. М., 1958.
7. Ewald P.P. // Ann. Phys. 1921. Bd. 64. S. 253.
8. Кишкин Н.Л. Уточнение структуры ионных соединений по энергии кристаллической решетки // Библиотека программ для изучения структуры и состава веществ дифракционными методами. М., 1987. С. 77.
9. Кирик С.Д., Борисов С.В., Федоров В.Е. Программа уточнения кристаллических структур по профилю порошковых рентгенограмм // ЖСХ. 1981. Т. 22, № 2. С. 130.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НЕСОВЕРШЕНСТВ СТРУКТУРЫ

*Создал я в тайных мечтах
Мир идеальной природы.
В.Я.Брюсов*

Реальные кристаллы содержат различные несовершенства структуры – дефекты, которые во многом определяют их физические, а иногда и химические свойства. Эти несовершенства структуры в дифракционной картине проявляются как эффекты второго порядка, поэтому при рентгеноструктурном исследовании в первую очередь определяется усредненная, идеальная структура и с большим трудом – отклонения от этой идеальной структуры.

Использованные в предыдущих разделах формулы для дифракции рентгеновского излучения, в частности формулы расчета интенсивностей линий, выведены для идеально-мозаичных кристаллов, когда для реального кристалла предполагается модель, по которой они содержат области с совершенной структурой (области когерентного рассеяния, ОКР), несколько разориентированные друг относительно друга. При размерах ОКР около 1000 Å доля граничных областей с несколько искаженной структурой мала и практически не отражается на дифракционной картине. Размер ОКР обычно меньше размеров частиц, т.к. каждая частица может содержать не одну ОКР, а несколько, поэтому отождествление размеров ОКР и частиц неправомерно. Иногда ОКР называются кристаллитами, что и может создать подобную иллюзию. Лишь при малых размерах ОКР (меньше 100 Å) это различие становится малосущественным.

Такая дисперсность характерна, например, для большинства катализаторов и в этом случае определение размеров

ОКР эквивалентно определению размеров частиц и получающиеся результаты могут быть сопоставлены с данными по величине удельной поверхности, полученными другими способами. Конечно, расчет величины поверхности по величине кристаллов содержит ряд неточностей, обусловленных некоторыми не вполне обоснованными предположениями. Первое из них – отождествления размеров ОКР и реальных частиц (т.е. каждая частица предполагается однодоменной), а второе – форма частиц является либо близкой к сферической, либо напоминает параллелипипед с гранями, параллельными граням элементарной ячейки. Для простоты ограничимся случаем кубической ячейки. Поверхность порошка из сферических частиц со средним диаметром L равна $n\pi L^2$, из кубических¹ – $6nL^2$, где n – среднее число частиц на единицу массы, т.е. без сведений о форме частиц можно рассчитать величину поверхности только с точностью порядка 50%, если взять среднее из этих значений.

Малые размеры ОКР вызывают уширение линий, но это не единственная причина уширения, так как похожий эффект может быть вызван колебаниями в величинах параметров элементарных ячеек в пределах образца (определяется экспериментально среднее значение). Такая не вполне строгая периодичность связана с образованием вакансий или внедрением избыточных атомов. Если она не вызывает изменения в дальнем порядке, то влияние этих дефектов (микроискажений, микронапряжений) также отражается в ширине линий. Наконец, возможно статистическое смещение атомов из равновесных положений. Их влияние на дифракционную картину напоминает влияние тепловых колебаний: интенсивность линий уменьшается, а диффузное рассеяние ("фон") увеличивается. Перемещение атомов из неравновесных положений в равновесные может требовать энергии активации и не будет самопроизвольно происходить при низких температурах (например, при 25° С). Атомы колеблются около неравновесных положений, но амплитуда колебаний недостаточна для смещения их в равновесные. Поэтому такие дефек-

¹ L – ребро куба.

ты называются статическими. Вещества, содержащие статические дефекты (их иногда называют дефектами III рода) неравновесны, так как образование подобных дефектов приводит к росту энергии Гиббса, но кинетически могут быть устойчивы.

Статические дефекты образуются при определенных способах синтеза. Отжиг при более высокой температуре с последующим охлаждением может резко уменьшить их концентрацию, но температура отжига должна быть определена экспериментально.

Ниже мы вкратце рассмотрим методы определения размеров кристаллитов, микронапряжений и статических искажений.

9.1. Определение размеров кристаллитов и микронапряжений

При малых величинах (меньше $500 \text{ \AA}$) кристаллитов (точнее, блоков когерентного рассеяния) начинает появляться заметное расширение линий на рентгенограммах. Микронапряжения также вызывают расширение линий. Для дальнейшего рассмотрения следует дать определение ширины линии.

Шириной линии называется ширина линии прямоугольного профиля, у которой максимальная и интегральная величина интенсивности равны максимальной и интегральной интенсивности экспериментальной линии, т.е. $\beta = J_{\text{инт}} / J_{\text{max}}$ — отношению площади дифракционной линии к ее высоте (в радианах).

Помимо размеров кристаллитов и микронапряжений расширение линий на рентгенограммах вызывается дублетностью $K\alpha$ -излучения и рядом факторов, зависящих от условий съемки (например, при съемке на дифрактометре экспериментальная ширина линии зависит от размеров щели счетчика и т.д.). Для учета этого расширения (инструментальной ширины β) применяют съемку со стандартом, для которого расширение линии обусловлено только условиями съемки и спектральной шириной дублета $K\alpha$. Достаточно точно вычислить истинную ширину линии по экспериментально найден-

ной ширине B и ширине линии стандарта δ можно, только зная функции, описывающие распределение интенсивности дифракционной линии исследуемого вещества $F(x)$ и стандарта $f(x)$, так как

$$B = \frac{\delta \beta}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)F(x)dx},$$

здесь x - разность между $2\Theta_j$, соответствующему $I_{\max}$, и $2\Theta_i$ для данной точки дифракционной кривой.

Для описания экспериментальных кривых $f(x)$ и $F(x)$ обычно стараются подобрать одну из трех функций:¹

$$e^{-\alpha x^2}, (1 + \alpha x^2)^{-1} \text{ и } (1 + \alpha x^2)^{-2}.$$

Если обе кривые выражаются функцией $e^{-\alpha x^2}$, то

$$\beta = \sqrt{B^2 - \delta^2}.$$

если же такой функцией является $(1 + \alpha x^2)^{-1}$, то $\beta = B - \delta$. При использовании других комбинаций аппроксимационных функций получаются значения β , промежуточные между вычисленными по двум этим формулам. Обычно функция $e^{-\alpha x^2}$ достаточно хорошо передает форму дифракционной кривой.

При подборе аппроксимационной функции необходимо прежде всего рассчитать величины коэффициентов α в приводимых функциях, а затем решить, какая из функций лучше передает профиль линии. Для расчета α необходимо сопоставить площади, ограничиваемые реальной линией и кривыми

$$e^{-\alpha x^2}, (1 + \alpha x^2)^{-2} \text{ и } (1 + \alpha x^2)^{-1},$$

¹ Они выведены для различных моделей процесса уширения линий и аналогичны использованным в предыдущей главе, но с несколько иными обозначениями, например H вместо B (в отличие от B значения H были заданы в градусах, а не в радианах).

для чего следует проинтегрировать эти три функции. Площади, ограниченные приведенными кривыми, равны соответственно

$$\sqrt{\pi/\alpha}, \quad \frac{\pi}{2\sqrt{\alpha}} \quad \text{и} \quad \frac{\pi}{\sqrt{\alpha}},$$

в то время как (по определению ширины линии) для экспериментальной кривой $I_{\text{инт}} = I_{\text{max}} \beta$. Отсюда следует (если принять $I_{\text{max}} = 1$):

$$\begin{aligned} \alpha &= \pi/\beta^2 \quad \text{для функции } e^{-\alpha x^2}; \\ \alpha &= \pi^2/4\beta^2 \quad \text{для функции } (1 + \alpha x^2)^{-2}; \\ \alpha &= \pi^2/\beta^2 \quad \text{для функции } (1 + \alpha x^2)^{-1}. \end{aligned}$$

Как видно из рис. 35, все три аппроксимационные кривые пересекают истинную кривую. Отношение площадей несовпадающих участков к площади, ограничиваемой истинной кривой, и может служить мерой близости аппроксимационной кривой к истинной – выбирается та функция, для которой это отношение меньше.

Однако предварительно следует учесть влияние дублет-

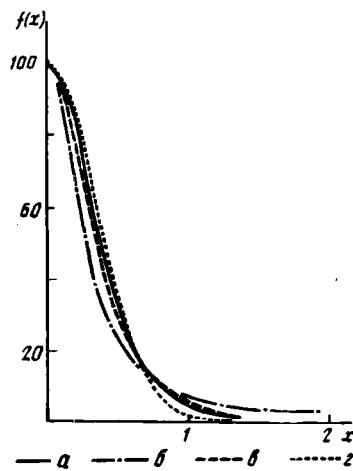


Рис. 35. Подбор аппроксимационной функции: а - экспериментальная кривая; б - $y = (1 + \alpha x^2)^{-1}$ (функция Лоренца); в - $(1 + \alpha x^2)^{-2}$; г - $y = \exp(-\alpha x^2)$ (функция Гаусса)

ности излучения и инструментальных искажений на профиль экспериментальной кривой. Для линий с небольшими углами Θ исправление профиля можно произвести, беря среднее арифметическое для y при x , равных по величине, но разных по знакам, т.е. среднее для правой и левой ветвей кривой. Для линий с большими Θ следует прежде всего выделить составляющую дублета α_1 .

Разделение дублета для размытой линии может быть выполнено разными способами. Ниже дано описание графического метода, причем предполагается, что форма и ширина обеих линий одинаковы.

На рис. 36 показана размытая линия, являющаяся суммой линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$. Отношение максимальных (как и интег-

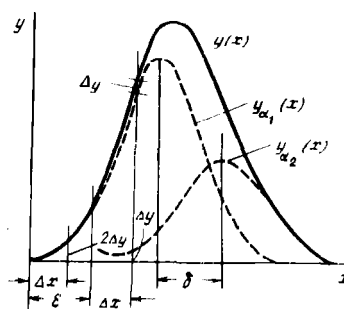


Рис. 36. Разделение дублетной линии на компоненты; на участке $x \ll \delta$ вклад $y_{\alpha_2}(x) = 0$

ральных) значений интенсивностей для дублета α_1, α_2 будет $y_{\alpha_1} / y_{\alpha_2} = 2$. Если кривые для обоих компонентов смещены одна относительно другой на расстояние δ , то

$$y_{\alpha_2}(x) = 1/2 y_{\alpha_1}(x - \delta).$$

Суммарная функция $y(x)$ связана с функциями компонентов дублета $y_{\alpha_1}(x)$ и $y_{\alpha_2}(x)$ соотношением¹

¹ В гл. 8 коэффициент при y_2 не задавался равным 1/2, хотя фактически K_2 всегда близко к 1/2, здесь $x = 2\Theta_i$.

$$y(x) = y_{\alpha_1}(x) + y_{\alpha_2}(x) = y_{\alpha_1}(x) + \frac{1}{2} y_{\alpha_1}(x - \delta),$$

или

$$y_{\alpha_1}(x) = y(x) - 1/2 y_{\alpha_1}(x - \delta).$$

Это уравнение можно использовать для графического разделения линии на компоненты дублета. При $x < \delta$ $y(x) = y_{\alpha_1}(x)$. Это позволяет рассчитать вклад кривой $y_{\alpha_2}(x) = \frac{1}{2} y_{\alpha_1}(x - \delta)$ на следующем участке кривой (до 2δ) и вычислить значения $y_{\alpha_1}(x)$ на этом участке и т.д. В результате находят кривую y_{α_1} и производят затем подбор аппроксимирующей функции.

Для кубических кристаллов (при отсутствии микронапряжений) размеры кристаллитов L в Å могут быть найдены по формуле

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \Theta},$$

где λ - длина волны, Θ - дифракционный угол, β выражена в единицах 2Θ (и в радианах), т.е. величина, найденная в масштабе углов Θ , должна быть удвоена. Значения L , найденные из линий с разными индексами, могут различаться между собой при отклонении формы частиц от кубической, а также из-за одновременного влияния на ширину линии размеров кристаллитов и микронапряжений.

Если же расширение линии обусловлено только микронапряжениями, то

$$\beta = \frac{2\Delta a}{a} \operatorname{tg} \Theta.$$

Таким образом, расширение линий, вызванное малыми размерами кристаллитов и микронапряжениями, по-разному зависит от дифракционного угла:

в первом случае:

$$\beta_1 / \beta_2 = \cos \theta_2 / \cos \theta_1,$$

во втором:

$$\beta_1/\beta_2 = \operatorname{tg} \theta_1 / \operatorname{tg} \theta_2.$$

Во избежание влияния формы частиц на величины L и β целесообразно сравнивать β_1 и β_2 для линий, отличающихся лишь порядком отражения, т.е. имеющих индексы $mhmkml$ и $nhnknl$. Может быть использовано несколько методов определения раздельного влияния микронапряжений и величины кристаллитов на расширение линии. Остановимся на графическом, как наиболее простом. Если обозначить долю расширения линии, обусловленную размерами кристаллитов, через m , а микронапряжениями – через n , то суммарное расширение линии

$$\beta = \frac{mn}{\int_{-\infty}^{+\infty} N(x)M(x)dx},$$

где $M(x)$ и $N(x)$ – функции распределения интенсивности в линии, связанные лишь с величиной кристаллитов и микронапряжениями соответственно. Обычно обе функции достаточно близки к $e^{-\alpha x^2}$ и $\beta = \sqrt{m^2 + n^2}$. Для раздельного определения влияния обоих факторов находят значения β для различных линий и наносят на график величины

$$1/L^2 = \left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \right)^2$$

в зависимости от $\sin^2 \theta / \lambda^2$.

По нанесенным точкам проводят прямую до пересечения с осью ординат. Величина $1/L^2$, соответствующая $(\sin \theta / \lambda)^2 = 0$, дает истинное значение $1/L^2$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс – значение $(\Delta a/a)^2$.

Эта методика может быть реально использована при значительной величине эффекта уширения и преимущественном влиянии одного из факторов. В противном случае отчетливый результат получить не удастся. Так, при исследовании причин уширения линий у металлов, подвергшихся механической обработке, исследователи получили несогласующиеся результаты: данные одних авторов указывали на образование

микродоменов (кристаллитов малого размера), в то время как согласно другим данным причина уширения – микронапряжения. Третья причина, вызывающая уширение части линий, – дефекты упаковки, но тогда появляется асимметрия в профиле линий. Помимо рассмотренных методов может быть использован гармонический анализ дифракционной линии. Это имеет смысл при надежных экспериментальных данных, полученных на дифрактометре шаговым методом. Разработаны программы гармонического анализа для ЭВМ. Поскольку речь идет о разложении в ряд Фурье одномерной функции, эти программы могут быть предназначены для небольших ЭВМ. Еще раз следует подчеркнуть, что качество эксперимента и величина эффекта определяют успех в большей степени, чем способ обработки результатов.

Величина L носит название эффективного размера ОКР. Если блоки имеют различные размеры по разным направлениям, то для кристаллов кубической сингонии их определить нельзя – каждая линия является суммой линий с различающимся порядком hkl .

Если исследуемое вещество кристаллизуется не в кубической сингонии, то вычисление размеров кристаллитов усложняется (даже при отсутствии микронапряжений). Так, в случае ромбической сингонии¹

$$\frac{1}{L_{hkl}^2} \cdot \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{L_a^2} \cdot \frac{h^2}{a^2} + \frac{1}{L_b^2} \cdot \frac{k^2}{b^2} + \frac{1}{L_c^2} \cdot \frac{l^2}{c^2},$$

где L_{hkl} – величина кристаллитов, найденная из расширения линии с индексами hkl ; a, b, c – параметры решетки; L_a, L_b и L_c – размеры кристаллитов в направлениях периодов решетки. Для вычисления L_a, L_b и L_c необходимо найти L_{hkl} по крайней мере для трех разных значений hkl . Иногда, однако, представляет интерес и определение средней величины L . Точность определения величины кристаллитов невелика, особенно если не учитывается профиль линии, и поэтому можно пренебречь отклонением частиц от кубической формы.

¹ Предполагается, что кристаллиты имеют форму параллелепипеда.

Следует иметь в виду, что несколько похожее явление – расширение линий – может быть вызвано небольшим искажением симметрии решетки. Например, во многих случаях искажение кубической решетки настолько мало, что не приводит к расщеплению линий, соответствующих кубической решетке, а только вызывает их расширение. Даже простое сравнение профилей линий с разными индексами позволяет отличить этот случай от рассмотренных ранее¹.

Расширение линий на рентгенограммах может быть вызвано и дефектами упаковки. В гл. 4 мы рассмотрели влияние полиптипии на дифракционную картину. Для полиптипии характерен дальний порядок в чередовании слоев. Если же такого дальнего порядка нет, то дополнительные линии не появляются, но происходит уширение линий. Чаще всего дефекты упаковки встречаются в веществах, построенных по принципу плотнейшей упаковки. Для гексагональной плотнейшей упаковки характерна последовательность чередования слоев АВ АВ АВ, для кубической – АВС АВС АВС. Дефект упаковки может возникнуть вследствие сдвига очередного слоя плотнейшей упаковки (и следующих за ним), в результате вместо приведенных выше последовательностей мы получаем АВ АС ВС ВС... или АВ СА СА ВСА... (вследствие смещения слоя В он становится слоем С). Такие дефекты упаковки называют деформационными в отличие от дефектов роста, при которых последовательность чередования слоев после нарушения правильного чередования становится обратной: АВ АС АС... или АВ СА СВ АСВ (вдоль диагонального направления гексагональной ячейки слой В по отношению к слою А сдвинут на $1/3$ трансляции, а слой С – на $2/3$ или на $-1/3$). Уширение линий происходит вследствие тех же причин, что и появление дополнительных линий у полиптипов. Если оба основных типа плотнейших упаковок описывать в гексагональной установке, то в случае дефектов упа-

¹ При искажении решетки профили соседних линий и их ширина различаются очень резко в соответствии с числом и относительной интенсивностью линий, получающихся при искажении (см. гл. 4, § 7).

ковки не будут подвергаться дополнительному уширению только линии с индексами $h - k = 3n$. Если основным типом упаковки является гексагональная двухслойная, то такие линии есть (002, 110, 112 и т.д.). В случае кубической плотнейшей упаковки все линии имеют компоненты, подвергающиеся дополнительному уширению.

Помимо расширения линий дефекты упаковки приводят к уменьшению интенсивности линий, подвергающихся уширению. Это особенно отчетливо проявляется у линий 100 и 101 в случае гексагональной плотнейшей упаковки и 102 (в кубической ячейке – 002) – в случае кубической плотнейшей упаковки. Дефекты упаковки вызывают не только расширение линий, но и их смещение. Иногда появляется и асимметрия профиля дифракционной линии. Это тоже легко понять по аналогии с политипией: центр тяжести группы линий, появляющихся на месте одиночной линии при идеальном чередовании слоев, может не совпадать с положением этой линии. Понятно и возникновение асимметрии. Дефекты упаковки могут наблюдаться не только у фаз, построенных по принципу плотнейшей упаковки, но и у других веществ. Помимо специфических условий роста дефекты упаковки появляются, например, при механической обработке металлов. Напиливание и дробление в ступке приводит к появлению дефектов упаковки. В случае неметаллических объектов появление дефектов упаковки может быть вызвано сухим растиранием.

Уменьшение относительной интенсивности линий при появлении дефектов упаковки зависит от индексов линий и появляется в основном у линий с $h - k \neq 3n$. Поэтому можно легко различить ослабление линий, вызванное дефектами упаковки и статических искажений. Для изучения дефектов упаковки требуются тщательный анализ профиля линий и устранение инструментальных причин, вызывающих появление асимметрии линий.

9.2. Статические искажения

Смещение атомов из равновесных положений вызывает уменьшение относительной интенсивности линий, особенно

при больших значениях $\sin \Theta / \lambda$. Их влияние на интенсивность аналогично влиянию тепловых колебаний. Разница в том, что тепловые колебания атомов около идеальных положений усредняются во времени, а статические смещения атомов – по всем ячейкам кристалла.

Для данного вещества среднеквадратичные значения смещений атомов за счет тепловых колебаний зависят только от температуры. Поэтому, сравнивая относительные интенсивности линий исследуемого препарата с таковыми для эталона из вещества такого же состава и структуры, можно определить среднеквадратичное значение смещения атомов из идеальных положений. При одной и той же интенсивности первичного пучка и одинаковой скорости записи в случае съемки эталона и исследуемого вещества:

$$I'_{hkl} = I_{hkl} e^{-2K}.$$

где I' и I – интенсивности линий исследуемого и эталонного препаратов, а

$$K = \frac{8\pi^2}{3} \bar{u}_{\text{стат}}^2 \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2},$$

где $\bar{u}_{\text{стат}}^2$ – среднеквадратичное статических смещений атомов из идеальных положений (тепловые колебания учтены в I_{hkl}). Чтобы учесть возможное изменение интенсивности первичного пучка, в оба образца можно ввести равное количество вещества эталона с несовпадающими дифракционными линиями.

Статические искажения оказывают существенное влияние на некоторые химические свойства веществ, в частности на его реакционную способность. Вещество оказывается как бы нагретым до температуры, при которой $\bar{u}_{\text{тепл}}^2 = \bar{u}_{\text{стат}}^2 + \bar{u}_{\text{тепл}}^2$ для обычной температуры. Было показано, что причиной пиррофорности (т.е. самовозгорания) на воздухе порошков железа, полученных рядом способов, является именно наличие статических напряжений, а не большая удельная поверхность, как предполагалось ранее. Для получения более точ-

ных значений $\bar{U}_{\text{стат}}^2$ целесообразно проводить съемку при низких температурах: относительный вклад $\bar{U}_{\text{тепл}}^2$ при этом уменьшается.

9.3. Некоторые типы протяженных дефектов

Среди различных типов протяженных дефектов выделим такие, которые с успехом могут быть исследованы методами порошковой рентгенографии. Некоторые из них (например, дефекты упаковки) уже рассматривались. Наибольший интерес представляют модулированные, или несоразмерные, структуры. Большей частью существование таких фаз связано с их кинетической устойчивостью: равновесное, более упорядоченное состояние не достигается из-за очень малой скорости преобразования структуры в той области температур, в которой устойчива фаза с упорядоченной структурой. Модулированные, или несоразмерные, фазы отличаются от соразмерных тем, что сверхструктура (обычно по одному из направлений) имеет период повторяемости, не кратный трансляционной решетке субструктуры. Фазовые превращения сегнетоэлектрическая фаза – параэлектрическая фаза, относящиеся к фазовым переходам второго рода, обычно протекают через стадию образования несоразмерной фазы, термодинамически устойчивой в узком интервале температур. Появление несоразмерной сверхструктуры в этом случае объясняется смещениями части атомов из идеальных позиций параэлектрической фазы, величина которых (в определенных пределах) меняется периодически. В этом случае на рентгенограммах могут появляться, кроме основных линий (пятен), сателлиты, которые не индицируются в предположении соразмерной сверхструктуры или период этой сверхструктуры столь велик, что индицирование не может считаться однозначным. Другой пример образования несоразмерных фаз – магнитоупорядоченные фазы со сложным характером упорядочения ориентации магнитных моментов ионов (такие фазы изучаются методом нейтронографии).

Сложный характер чередования слоев в слоистых структурах (с изменением, например, их взаимной ориентации) также

может приводить к несоразмерной сверхструктуре, но обнаружить это очень сложно. Может быть также выделена группа соединений, у которых при плавном изменении состава происходит чередование соразмерных и несоразмерных фаз. Обычно это каналные структуры, содержащие переменное число катионов в каналах. Примером таких структур являются фазы, структурно родственные голландиту, тетрагональным и гексагональным вольфрамовым бронзам. Так, голландит имеет идеальный состав AM_4X_8 , где А – крупные одно- и двухзарядные ионы, М – трех- и четырехзарядные ионы типа Mn^{3+} , Mn^{4+} и др., X – O^{2-} или OH^{1-} . В действительности заполнена только часть позиций А. Аналогичная картина наблюдается у фаз со структурой тетрагональной и гексагональной вольфрамовых бронз. Состав каркаса: BX_3 (В – W, Mo, Nb, Ta и др., X – O, F) или $B_{10}X_{30}$ (для тетрагональных бронз). Вторая формула учитывает присутствие кристаллографически различных типов атомов В и X. Во всех трех случаях есть основная трансляционная симметрия – симметрия каркаса, и сверхструктура, которая может быть соразмерной и несоразмерной. В каркасе тетрагональных бронз есть три типа каналов, два из которых могут заполняться крупными катионами, один – атомами типа В. Один из каналов может заполняться цепочками ВХ (атом В в этом случае имеет координацию пентагональной бипирамиды). При простых соотношениях между числом возможных позиций и числом атомов, которые могут их заполнить, получаются соразмерные фазы. Если состав образца не удовлетворяет этому условию, может получаться смесь фаз, неупорядоченные и несоразмерные фазы.

Как интерпретировать реальную дифракционную картину от несоразмерных кристаллов? Возможный подход к решению этой задачи был развит Де Вольфом [6]. Согласно этому подходу, модулированные структуры имеют периодичность в четырехмерном пространстве (R_4), а трехмерная дифракционная картина, фиксируемая рентгенографически или нейтронографически, является проекцией четырехмерной обратной решетки. В соответствии с этим, прямой решеткой для модулированного, или несоразмерного, кристалла также

будет четырехмерная трансляционная решетка, а трехмерная будет квазирешеткой, описывающей трансляционную симметрию основного фрагмента структуры, который соответствует основным линиям рентгенограммы (т.е. векторам обратной решетки субструктуры). Положение сверхструктурных векторов может изменяться с температурой, если кинетически возможна плавная перестройка структуры. Четвертый вектор прямой решетки отражает периодичность смещений атомов из идеальных позиций, периодичность замещения части позиций (или чередования в них атомов разного сорта), или же комбинацию того и другого: для магнитных веществ четвертый вектор зависит от периодичности изменения ориентации магнитных моментов.

Расположение узлов обратной решетки H описывается уравнением:

$$H = h a^* + k b^* + l c^* + m q,$$

где h, k, l, m — целые числа. В этом случае периодичность модуляции смещений атомов наблюдается относительно одного из направлений, например Q . Тогда $q = nQ^*$, где n — целое число или правильная дробь для соразмерных фаз и иррациональное число для несоизмеримых фаз. Пространственные группы четырехмерного пространства приведены в [7].

В высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ имеют место модуляции, обусловленные смещением атомов висмута и стронция (кальция), а также частичным замещением висмута более легкими атомами. Исследование несоизмеримых фаз порошковым методом осложняется тем, что фиксируется одномерная дифракционная картина, т.е. нельзя определить ориентацию четвертого вектора обратной решетки, если даже методами, рассмотренными ранее, удалось проиндексировать часть рентгенограммы, соответствующей основной структуре. При изучении монокристаллов несоизмеримых фаз, образующихся при фазовых переходах сегнетоэлектриков, удастся обнаружить зависимость расположения дополнительных (сателлитных) пятен от температуры и проследить закономерность перехода в сораз-

мерную фазу. При изучении рентгенограммы порошка соединений со структурами типа голландита, бронз или слоистых ВТСП можно лишь констатировать образование несоответственных фаз. Лишь в редких случаях, когда диффузионная подвижность катионов велика и при низких температурах, можно наблюдать закономерное смещение "спутных" линий (калийвольфрамовые бронзы). Наряду с несоответственными фазами в одних и тех же системах могут образовываться и соответственные. В случае несоответственных фаз спутные линии наблюдаются в области малых углов, обычно предшествуя основным линиям. Их расположение изменяется с составом. При исследовании фаз в системе $\text{KNbO}_3 - \text{NbO}_2\text{F} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ — обнаружены соответственные фазы со структурой тетрагональных вольфрамовых бронз без сверхструктуры: $\text{K}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{24}\text{F}_6 - \text{K}_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{26}\text{F}_4$, $\text{K}_6\text{Nb}_9^{\text{A}}\text{Nb}_{10}^{\text{B}}(\text{O},\text{F})_{31}$, где Nb^{A} — атомы ниобия в каналах; $\text{K}_2(\text{NbX})_2\text{Nb}_{10}\text{X}_{30}$, где $\text{X} = \text{O}, \text{F}$, (NbX) — ниобий в пентагональных бипирамидах, и фаз с соответственной сверхструктурой. Наряду с этими и другими "обычными" фазами найдены несоответственные: $\text{K}_y[\text{NbX}]_z\text{Nb}_{30}\text{X}_{90}$. Исследование таких фаз более успешно проводится методом электронной микроскопии высокого разрешения. Несомненно, что число примеров образования несоответственных фаз будет быстро расти, так как во многих случаях исследователи, вероятно, просто не обращали внимания на дополнительные сверхструктурные линии и пятна либо относили их к примесям.

Рентгеноструктурный анализ ряда монокристаллов, например $(\text{Pb}, \text{Bi})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, показал, что в некоторых случаях модель Де Вольфа должна быть развита и необходим переход к "пятимерным пространственным группам" (проекцией которых является реальный трехмерный кристалл). Расположение "сверхструктурных" пятен описывается, например, не одним вектором q , а двумя. Периодичности сдвига атомов разного сорта различны и несоответственны основным векторам субъединицы [8, 9]. Расположение атомов с близкими атомными факторами (висмута и свинца) и в этом случае определяется с использованием синхротронного излучения и эффекта аномального рассеяния. Анализ закономерности смещений атомов висмута и свинца позволяет обнаружить

позиции, куда может внедриться избыточный кислород (θ), концентрация которого может определять концентрацию дырок в зоне проводимости и влиять на электрофизические свойства фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. Гл. 12.
2. Рентгенография в физическом металловедении. Под ред. Ю.А.Багаряцкого. М., 1961. Гл. 9—11.
3. Уоррен Б.И. //Успехи физики металлов. М., 1963. Т. 5.
4. Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М., 1967. Гл. УІІ.
5. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., 1972.
6. Wolf P.M. de//Acta Crystallogr. 1974. Vol. 30 (A). P. 777.
7. Wolf P.M. de, Janssen T., Janner A.//Acta Crystallogr. 1981. Vol. 37 (A). P. 625.
8. Petricek V., Coppens P., Becker P.//Acta Crystallogr. 1985. Vol. 41 (A). P. 478.
9. Petricek V., Coppens P.//Acta Crystallogr. 1988. Vol. 44 (A). P. 235.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ, РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

*Но истые пловцы – те, что плывут
без цели,*

Плывущие, чтоб плыть!

Ш.Бодлер

Рассеяние рентгеновского излучения изотропными средами (газами, жидкостями, аморфными веществами, стеклами, растворами) позволяет получить некоторые сведения об их строении, хотя экспериментальное изучение такого рассеяния является обычно более трудной задачей, а интерпретация результатов значительно менее однозначной, чем при исследовании монокристаллов и даже поликристаллов.

При съемке изотропного (в макроскопическом смысле) поликристаллического вещества дифракционная картина может быть представлена (см. гл. 1) как серия вложенных друг в друга конусов, осью которых является первичный пучок рентгеновского излучения. При регистрации на дифрактометре должна была бы получиться серия дискретных линий, но в действительности они имеют конечную ширину из-за расходимости первичного пучка, конечных размеров входной щели и щели счетчика, конечного значения коэффициента поглощения и ряда других причин, рассмотренных в предыдущей главе. Тем не менее ширина линий обычно гораздо меньше, чем интервал между ними.

Во всех предыдущих главах пренебрегалось некогерентным рассеянием: его вклад не выделялся из фона, так как оно обычно значительно менее интенсивно, и интенсивность его плавно изменяется с увеличением угла, тогда как когерентно рассеянное излучение дает дискретные линии.

В случае веществ с неупорядоченной структурой можно говорить лишь о вероятности расположения центров атомов друг относительно друга. Амплитуду рассеяния каждым атомом можно, как и ранее, обозначить через f_i , межатомное расстояние через r_{ij} , тогда, как будет показано ниже, из кривой интенсивности рассеяния $I(\Theta)$ можно рассчитать кривую радиального распределения атомов друг относительно друга $\rho(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$, где $\rho(r)$ характеризует среднюю атомную плотность и вероятность нахождения двух атомов на расстоянии r_{ij} друг от друга, т.е. если один из атомов поместить в начало координат, то это вероятность того, что второй атом будет иметь координату с r_j (в сферической системе координат), т.е. попадет в шаровой слой от r_j до $r_j + dr_j$, объем этого слоя $- 4\pi r^2 dr$. Если в качестве мельчайшей структурной единицы взять электрон, то получается аналогичная функция радиального распределения электронной плотности $u(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$, где $\rho(r)$ — число электронов на единицу объема. Поскольку начало отсчета выбирается на том или ином атоме (или электроне) произвольно, то функции $\rho(r)$ и $u(r)$ характеризуют усредненную картину.

Удобно рассматривать интенсивность рассеяния I как функцию не угла Θ , а $S = 2 \sin \Theta / \lambda$. В этом случае получается простая зависимость между вектором первичного, K_0 , и рассеянного луча K : $S = K - K_0$. Для кристаллического вещества получается выражение, идентичное уравнению Брэгга-Вульфа: $n\lambda = 2d \sin \Theta$ ($cn = 1$): $S = \frac{1}{d} = \frac{2 \sin \Theta}{\lambda}$, но в случае кристаллического вещества кривую рассеяния $I(S)$ (за вычетом фона) можно рассматривать как набор дифракционных линий, в случае же некристаллического вещества $I(S)$ — непрерывная кривая. Вектор S по смыслу остается вектором обратного пространства.

Иногда принимается, что $S = \frac{4\pi \sin \Theta}{\lambda}$. Это аналогично выбору для обратной решетки кристалла иного масштаба: $S = 2\pi/d$ тогда в формулах, приведенных ниже, в показатели экспонент не входит множитель 2π . Такой выбор масштаба обычно используется в физике твердого тела, но иногда применяется и в рентгеновских исследованиях.

10.1. Рассеяние рентгеновского излучения одно- и многоатомными газами

Вследствие значительного времени, которое требуется для регистрации интенсивности рассеяния, а тем более для регистрации $I(s)$, получающиеся значения относятся к усредненной картине, так как взаимное расположение атомов или молекул в газе постоянно меняется. Если газ одноатомный, то вероятность нахождения атома в той или иной точке постоянна, одинакова для всех точек и пропорциональна числу атомов в единице объема, т.е. при расчете на атом $I(s) = \frac{f^2}{V}$, где f – атомная амплитуда для атомов данного сорта, $I(s)$ выражено в единицах рассеяния электроном. Этот вывод можно сделать, рассматривая интенсивность рассеяния атомами по аналогии с кристаллом:

$$I_N = \sum_i \sum_j f_i f_j \exp 2\pi i s(r_i - r_j) = \sum_i f_i^2 + 2 \sum_i \sum_{i \neq j} f_i f_j \cos 2\pi r_{ij} s.$$

Если произвести усреднение $\cos 2\pi r_{ij} s$ по всем взаимным ориентациям векторов r_{ij} и s , то $\cos 2\pi r_{ij} s$ можно заменить на

$$\frac{\sin 2\pi |r_{ij}| s}{2\pi |r_{ij}| s},$$

где $|r_{ij}|$ – модуль r_{ij} . Тогда

$$I_N(s) = \sum_i f_i^2 + 2 \sum_i \sum_{i \neq j} f_i f_j \frac{\sin 2\pi |r_{ij}| s}{2\pi |r_{ij}| s}.$$

Для одноатомного газа равновероятны любые значения r_{ij} и тогда среднее значение $\cos 2\pi r_{ij} s$ по всем значениям r_{ij} и направлениям будет равно нулю. Поскольку $f_i = f_j$, то $I_N(s) = N f^2$, или в расчете на атом $I(s) = f^2$. Это справедливо для всех значений $\sin \Theta / \lambda$, кроме очень близких к нулю. При $s = 0$ показатель экспоненты в выражении для I также равен нулю и $I_N(s) = N^2 f^2$, но в реально регистрируемом интервале $\sin \Theta / \lambda$ для одноатомного газа справедлива формула

$$I(s) = \frac{I_N(s)}{N} = f^2.$$

Смесь одноатомных газов дает рассеяние, которое является суммой рассеяния компонентами, $\rho(r) = \rho_{\text{ср}} = \frac{N}{V}$, т.е. $\rho(r) = 4\pi r^2 \rho_{\text{ср}}$. Для полностью неупорядоченного состояния (газ) – это парабола, в то время как для частично упорядоченного состояния будут наблюдаться изменения этой кривой, которые характеризуют вероятность отклонения взаимного расположения атомов от среднестатистического распределения в пространстве.

Так, если газ состоит из двухатомных молекул типа A_2 , то можно выделить два типа r_{ij} , соответствующих векторам, соединяющим атомы разных молекул и атомы внутри одной молекулы, во втором случае $|r_{ij}| = r_{AA}$. Усреднение по r_{ij} первого типа дает тот же результат, что и в случае одноатомного газа, поэтому

$$I_N(s) = Nf^2 \left(1 + \frac{\sin 2\pi r_{AA}s}{2\pi r_{AA}s} \right).$$

Кривая рассеяния будет более сложной, чем в случае одноатомного газа (вкладу этого рассеяния отвечает Nf^2), на ней будет наблюдаться несколько максимумов. Для выделения этих максимумов целесообразно использовать не кривые $I_N(s)$ или $I(s)$, а $I(s)/f^2$. Если двухатомная молекула состоит из атомов разного сорта A и B , то вместо f^2 необходимо взять $1/2(f_A^2 + f_B^2)$. Максимумы на модифицированной таким образом кривой $I(s)/f^2$ (интерференционной кривой $I(s)$) будут совпадать с максимумами функции $\frac{\sin 2\pi r_{AA}s}{2\pi r_{AA}s}$ и первому максимуму отвечает значение $r_{AA}s = 1,23$. Если, например, $r_{AA} = 1,5 \text{ \AA}$, то первый максимум будет при $\sin\Theta/\lambda = \frac{s}{2r_{AA}} = 0,41$. На кривой $I(s)$ максимум будет менее четким и смещен в сторону меньших $\sin\Theta/\lambda$. Такие же модельные расчеты могут быть выполнены и для более сложных молекул, если известны возможные модели их строения. При этом в случае молекул простого состава и структуры

иногда получаются кривые $I(s)$ с отчетливыми максимумами. Так, в случае тетраэдрических молекул, например P_4 , все внутримолекулярные межатомные расстояния $P-P$ — одинаковы, и функция интерференции $I(s) = \frac{I_N(s)}{NF^2}$ будет содержать те же максимумы, что и в случае двухатомной молекулы. Если межатомные расстояния различны, то максимумы, соответствующие различным $\frac{\sin 2\pi s r_{ij}}{2\pi s r_{ij}}$, налагаются друг на друга и найти из кривой $I(s)$ межатомные расстояния не просто.

10.2. Рентгенографическое изучение строения растворов

В принципе здесь может быть использована та же методика обработки экспериментальных данных, как и в случае газов, если сделать несколько произвольных предположений о неизменности структуры растворителя в присутствии растворенного вещества и возможности выделения доли рассеяния растворенным веществом из общего рассеяния раствором. Хотя оба предположения не являются обоснованными, иногда они используются, особенно если предполагается присутствие в растворе ионов сложного состава, но со своего рода каркасом из тяжелых атомов. Фактически речь идет о подтверждении или опровержении предположения о том, что в растворах иногда сохраняются сложные группировки, присутствующие в кристаллах. Таким способом было доказано присутствие в растворах таких сложных ионов, как $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, $[PmO_{12}O_{40}]^{3-}$ и т.д.

Для приведения кривых рассеяния к одному масштабу можно воспользоваться тем обстоятельством, что экстраполяция кривой $I(s)$ к $s = 0$, если исключить область очень малых s , должна давать кривую $\sum f^2$. Более общим методом, который применяется при исследовании строения жидких и аморфных тел, является построение кривой радиального распределения, с использованием преобразования Фурье, аналогично применявшемуся при расчете межатомной функции Патерсона и распределения электронной плотности. Неоднозначность подтверждения модели сопоставлением

кривых $I(s)_8$ и $I(s)_9$ заменяется в этом случае неоднозначностью интерпретации кривой радиального распределения. Фактически комбинация обоих подходов была использована Берналом и Фаулером при попытке определения изменений структуры воды в зависимости от температуры.

Мы не будем рассматривать использование малоуглового расстояния (см. [2 : гл. 6]), поскольку этот метод не получил широкого распространения.

10.3. Кривая радиального распределения и ее интерпретация

Наиболее часто при интерпретации рентгеновских данных для некристаллических веществ используется расчет функции радиального распределения электронной или атомной плотности. Поскольку максимумы электронной плотности обычно связываются с координатами центров атомов, фактически в обоих случаях речь идет об одном и том же.

Если $U(r)$ – функция распределения электронной плотности $U(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$, где $\rho(r)$ – число электронов на единицу объема, то можно ввести функцию $\rho_e(r_{ij}) = \int \rho(r_i) \rho(r_i + r_{ij}) dv_i$, которая будет соответствовать произведению электронной плотности в точках r_i и r_j , усредненному по объему объекта, т.е. для двух любых точек, связанных вектором r_{ij} . Тогда:

$$I(s) = \iint \rho(r_i) \rho(r_i + r_{ij}) \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_{ij}) dv_{ij} dv_i = \\ = \int_V \rho_e(r_{ij}) \exp(-2\pi i r_{ij} s) dv_{ij}.$$

Если заменить распределение электронной плотности на распределение атомной плотности $\rho_a(r)$, то эта функция будет соответствовать вероятности нахождения двух атомов на расстоянии r (такую функцию особенно удобно использовать, если вещество состоит из атомов одного сорта). Функции $\rho_e(r)$ и $\rho_a(r)$ аналогичны межатомной функции, рассмотренной в гл. 7.

Если вещество состоит из атомов одного сорта с атомным

фактором f , то формула для $I(s)$ преобразуется в следующую:

$$I(s) = \frac{I_N(s)}{Nf^2} = 1 + 2 \int_0^\infty r^2 \rho(r_{ij}) \frac{\sin 2\pi r_{ij} s}{r_{ij} s} dr,$$

или, вводя среднюю атомную плотность, которая равна числу атомов в единице объема $\rho_0 = \frac{N}{V}$, эту формулу можно представить иначе:

$$I(s) - 1 = 4\pi \int_0^\infty r^2 (\rho_a(r) - \rho_0) \frac{\sin 2\pi r s}{2\pi r s} dr,$$

после преобразования Фурье:

$$4\pi r^2 \rho_a(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 8\pi r \int_0^\infty [I(s) - 1] \sin(2\pi s r) s ds.$$

Таким образом, можно определить среднее число соседних атомов от атома, помещенного в начало координат. При этих преобразованиях не была учтена дифракция от объекта с $\rho = \rho_0$ (т.е. $4\pi \rho_0 \int_0^\infty r^2 \frac{\sin 2\pi r s}{2\pi r s} dr$ с постоянным $\rho(r)$). Эта часть интерференционной функции дает ненаблюдаемый пик при $s = 0$.

Рентгенографические данные для жидких, аморфных и стеклообразных веществ и сводятся к получению кривых радиального распределения. Так, при исследовании жидких металлов было показано, что максимумы на кривой радиального распределения $4\pi r^2 \rho_a(r)$ примерно соответствуют межатомным расстояниям, наблюдающимся в твердых металлах, но с увеличением r максимумы становятся все менее отчетливыми, что свидетельствует о сохранении ближнего и отсутствии дальнего порядка. На кривой радиального распределения для аморфного кремнезема присутствуют максимумы, указывающие на сохранение тетраэдрической координации кремния (первый максимум), следующие максимумы отвечают расстояниям кремний-кремний и кислород-кислород (тетраэдры SiO_4 , связанные вершинами). Тот же наиболее отчетливый максимум ($d_{\text{Si-O}} = 1,62 \text{ \AA}$) наблюдается и на кривых радиального распределения натрий-силикатных стекол. В отличие от кремнезема, где все атомы кисло-

рода являются мостиковыми, в стеклах по мере увеличения содержания натрия растет число атомов кислорода, которые связаны только с одним атомом кремния. В боратных стеклах для бора найдено координационное число три, но в стеклах сложного состава выделение отдельных максимумов на кривой радиального распределения становится произвольным. Эта неоднозначность согласуется и с тем, что кривая $J(s)$ для стекол, например натрий-силикатных, может быть интерпретирована исходя из разных моделей – во всех случаях объясняется положение диффузного пика на кривой $J(s)$. С одной стороны положение этого пика примерно совпадает с наиболее яркой линией одной из модификаций кремнезема – кристобаллита (найденный по уширению линий размер ОКР порядка одной элементарной ячейки), с другой – эту кривую можно рассчитать, исходя из модели двумерных слоев из тетраэдров SiO_4 также малого размера.

Если вещество состоит из дискретных частиц, это дает дополнительное рассеяние при малых углах.

Таким образом, однозначно интерпретируемая информация о строении стеклообразных и аморфных веществ может быть получена лишь в простейших случаях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гимье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. Гл. 10–11.
2. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.; Л., 1952.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Методы исследования поликристаллических образцов	6
1.1. Рентгеновские спектры и выбор излучения	6
1.2. Принцип устройства рентгеновских установок для структурного и фазового анализа	13
1.3. Рентгеновские камеры для съемки поликристаллических образцов	16
1.4. Рентгеновские дифрактометры	21
Литература	28
Глава 2. Методика рентгенофазового анализа	30
2.1. Промер и расчет рентгенограммы порошка	30
2.2. Идентификация вещества по межплоскостным расстояниям	39
2.3. Автоматизация рентгенофазового анализа	47
2.4. Количественный фазовый анализ	53
Литература	55
Глава 3. Элементы кристаллографии	57
3.1. Решетки Браве	57
3.2. Элементы симметрии. Пространственные группы	59
3.3. Индексы плоскости. Понятие об обратной решетке	61
Литература	63
Глава 4. Индексирование рентгенограмм порошка	64
4.1. Зависимость межплоскостных расстояний от симметрии и параметров решетки	64
4.2. Индексирование рентгенограмм кубических веществ	69
4.3. Индексирование дебаеграмм в случае средних сингонов	72
4.4. Аналитический метод индексирования дебаеграмм ромбических кристаллов (метод Хесса-Липсона)	79
4.5. Индексирование дебаеграмм методом Ито	83
4.6. Метод подбора изоструктурного соединения	90
4.7. Применение метода гомологии при индексировании дебаеграмм	93
4.8. Политипия. Интерпретация рентгенограмм слоистых структур со сложным характером чередования слоев	121
4.9. Индексирование рентгенограмм неоднородных образцов	126
Литература	130

Глава 5. Прецизионное определение параметров решетки	131
5.1. Источники ошибок в определении межплоскостных расстояний	132
5.2. Зависимость точности определения α от дифракционного угла	134
5.3. Графическая экстраполяция	135
5.4. Метод наименьших квадратов	137
5.5. Термостатирование	144
5.6. Поправка на преломление	145
Литература	146
Глава 6. Гомология в неорганической химии	147
6.1. Стехиометрический состав неорганических соединений	148
6.2. Структурная основа гомологии в неорганической химии	150
6.3. Гомологические ряды с блочными структурами	151
6.4. Образование гомологических рядов вследствие упорядочения изолированных дефектов	160
6.5. Твердые растворы или гомологические ряды соединений?	164
Литература	174
Глава 7. Метод порошка в рентгеноструктурном анализе	175
7.1. Интенсивности линий на рентгенограммах порошка	176
7.2. Возможные области применения метода порошка в структурном анализе	186
7.3. Субструктура и сверхструктура. Преобразование координат точек при переходе к новой элементарной ячейке	188
7.4. Некоторые примеры определений структур методом порошка	191
Литература	204
Глава 8. Уточнение модели кристаллической структуры	205
8.1. Методы площадей и Ритвелда	207
8.2. Комбинированный метод	212
8.3. Пример уточнения структуры	215
8.4. Уточнение структуры на основе минимизации энергии кристаллической решетки	221
Литература	227
Глава 9. Рентгенографическое исследование несовершенств структуры	228
9.1. Определение размеров кристаллитов и микронапряжений	230
9.2. Статические искажения	238
9.3. Некоторые типы протяженных дефектов	240

Литература	244
Глава 10. Рентгенографическое исследование аморфных веществ, растворов и расплавов	245
10.1. Рассеяние рентгеновского излучения одно- и многоатомными газами	247
10.2. Рентгенографическое изучение строения растворов	249
10.3. Кривая радиального распределения и ее интерпретация	250
Литература	252

Учебное издание

КОВБА Леонид Михайлович
РЕНТГЕНОГРАФИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Зав. редакцией *Н.М.Глазкова*

Редактор *Г.Г.Есакова*

Художественный редактор *Н.Ю.Калмыкова*

Переплет художника *Ю.И.Артюхова*

Технический редактор *Л.Д.Жуйкова*

Корректоры *М.А.Мерецкова, И.А.Мушникова*

ИБ N 4168

Подписано в печать 19.12.91.

Формат 60х90 1/16. Бумага тип. N 2

Гарнитура Таймс. Офсетная печать.

Усл. печ. л. 16,0. Уч.-изд. л. 12,67.

Тираж 1700 экз. Заказ **1001**. Изд. N 1538.

Цена 5 р. 80 к. ()

Ордена "Знак Почета" издательство Московского университета
103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.

Типография ордена "Знак Почета" изд-ва МГУ.
119899, Москва, Ленинские горы.