

ной поляризации атомов или ионов, которые удерживаются в решетке, как мы увидим позднее, электростатическими силами. Кроме температуры и давления в образовании полиморфных модификаций важную роль играют примеси. Так, например,  $\text{Ca}[\text{CO}_3]$  кристаллизуется из чистых растворов в виде тригонального кальцита, если же в них в некоторых количествах присутствует стронций, то  $\text{Ca}[\text{CO}_3]$  кристаллизуется в виде ромбического арагонита.

## 1.8. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Для определения атомной структуры твердых тел используют дифракционные методы. Классификация этих методов дается по виду используемого излучения. Различают методы рентгенографии, электронографии и нейтронографии. Все эти методы основаны на общих принципах дифракции волн или частиц при прохождении через кристаллическое вещество, являющееся для них своеобразной дифракционной решеткой, параметр которой равен по порядку величины среднему межатомному расстоянию ( $\approx 10^{-10}$  м).

Для получения дифракционной картины существенно, чтобы длина волны используемого излучения была сравнима с этим средним межатомным расстоянием. В рентгенографии для исследования атомной структуры применяют рентгеновские лучи с длинами волн от  $0,7 \cdot 10^{-10}$  до  $3 \cdot 10^{-10}$  м, в электронографии электроны с длинами волн де Бройля — от  $3 \cdot 10^{-12}$  до  $6 \cdot 10^{-12}$  м, в нейтронографии — тепловые нейтроны с длиной волны порядка  $10^{-10}$  м.

Дифракционную картину, получаемую при рассеянии излучения от кристалла, в случае рентгенографии и электронографий фиксируют на фотопленке или фотопластине, а в случае нейтронографии — счетчиком Гейгера.

По дифракционной картине сразу можно качественно судить о структурном состоянии твердого тела. Если дифракционная картина представляет собой набор точечных рефлексов, получающихся при рассеянии излучения от определенных систем кристаллографических плоскостей  $\{hkl\}$ , то твердое тело находится в монокристаллическом состоянии (рис. 1.44); если дифракционная картина представляет собой набор концентрических колец (при съеме на плоскую фотопластинку), то твердое тело находится в поликристаллическом состоянии (рис. 1.45); наконец, если на дифракционной картине присутствует одно, максимум два диффузных гало, то тело находится в аморфном состоянии (рис. 1.46).

Конечно, для понимания и установления связей между структурой и свойствами твердых тел такого качественного объясне-

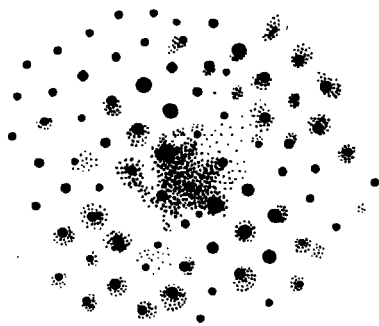


Рис. 1.44. Дифракционная картина от монокристалла

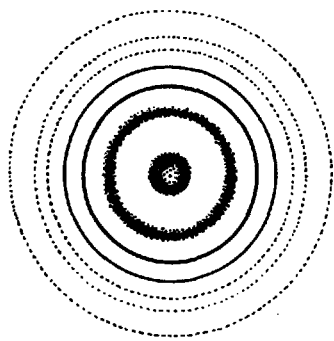


Рис. 1.45. Дифракционная картина от поликристалла

ния явно недостаточно, и каждый исследователь стремится знать о структуре более тонкие вещи, а именно: он пытается определить атомную структуру твердого тела. Знать атомную структуру — это знать координаты центров тяжести всех атомов, входящих в объем кристаллической элементарной ячейки.

То, что будет излагаться ниже, относится к определению структуры идеальных кристаллов, т. е. кристаллов без дефектов. Реальные кристаллы — это кристаллы с наличием самых разнообразных дефектов (вакансии и междоузельные атомы, дивакансии, дислокации, дефекты упаковки, включения второй фазы и др.). Изучение структуры реальных кристаллов, естественно, представляет более трудную задачу, и в настоящее время во многих лабораториях занимаются исследованием реальной структуры. Эти лаборатории оснащены целым арсеналом современного оборудования, включающего дифракционную, электронно-микроскопическую и другую аппаратуру.

*Дифракционные методы исследования структуры являются расчетными.*

В качестве исходной информации для расчета структуры используют дифракционную картину, получаемую экспериментально от изучаемого объекта.

Изложению методов расшифровки атомной структуры посвящена обширная литература, поэтому в дальнейшем мы обсудим эти методы лишь в той мере, в какой это необходимо для понимания их сущности.

Прежде чем перейти к изложению

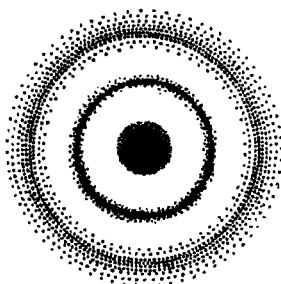


Рис. 1.46. Дифракционная картина от аморфного твердого тела

сущности, укажем на различие трех выше указанных дифракционных методов. Оно обусловлено различной силой взаимодействия рентгеновского, электронного и нейтронного излучений с веществом. Рентгеновское электромагнитное излучение при прохождении через кристалл взаимодействует с электронными оболочками атомов (возникающие вынужденные колебания ядер вследствие их большой массы имеют пренебрежимо малую амплитуду), и дифракционная картина связана с распределением электронной плотности, которую можно характеризовать некоторой функцией координат  $\rho(x, y, z)$ . В электронографии используют электроны таких энергий, что они взаимодействуют, главным образом, не с электронными оболочками атомов, а с электростатическими потенциальными полями  $\phi(x, y, z)$ , создаваемыми ядрами исследуемого вещества. Взаимодействие между двумя заряженными частицами (электроном и ядром атома) значительно сильнее, чем между электромагнитным излучением и электронной оболочкой атома. Поэтому интенсивность дифракции электронного излучения примерно в  $10^6$  раз сильнее, чем рентгеновского. Отсюда понятно, почему получение рентгенограмм часто требует нескольких часов, электронограмм — нескольких секунд.

В случае нейтронного излучения нейтроны взаимодействуют с дельтообразным потенциалом ядерных сил  $\delta(x, y, z)$ , и интенсивность дифракции по сравнению с рентгеновским излучением примерно в  $10^2$  раз слабее. Существенная особенность метода нейтронографии связана с наличием у нейтрона собственного магнитного момента, что позволяет использовать этот метод для определения «магнитной» структуры веществ, в состав которых входят атомы, обладающие постоянными магнитными моментами (например, атомы переходных элементов). Этим методом удастся получать сведения об ориентации магнитных моментов атомов в элементарной ячейке.

Поскольку рассеяние тепловых нейтронов вообще не зависит явно от атомного номера исследуемого вещества, то с помощью дифракции нейтронов легко выявляется различие атомов с близкими  $Z$  (например, при исследовании упорядочения атомов Fe и Co в системе Fe—Co), что трудно сделать рентгенографически и электронографически. При использовании дифракции нейтронов возможно изучение изотопических (часто рассеивающие способности изотопов одного и того же элемента значительно различаются) и спиновых различий атомов, входящих в решетку, причем такие различия «не замечают» ни рентгеновские лучи, ни электроны. В то же время при дифракции нейтронов могут оказаться неразличимыми (имеющими приблизительно равную амплитуду рассеяния) совершенно разные атомы. Так как легкие вещества рассеивают нейтроны так же эффективно, как и тяжелые, то с помощью нейтронографии успешно проводят изучение кристаллической структуры веществ, в со-

став которых входят одновременно атомы легких и тяжелых элементов (атомы водорода в гидриде циркония, углерода в аустените), а также структур из легких элементов (льда, гидрида натрия, дейтерита натрия, графита). Такие структуры нельзя исследовать с помощью рентгеновских лучей и затруднительно с помощью электронов из-за незначительного рассеяния их легкими элементами.

Конечным результатом при определении атомной структуры каждым из трех методов является установление вида распределения либо функции  $\rho(x, y, z)$  в элементарной ячейке, либо  $\Phi(x, y, z)$ , либо  $\delta(x, y, z)$ . Максимумы указанных функций соответствуют центрам равновесия атомов исследуемого вещества.

Выше мы говорили о том, что все дифракционные методы основаны на общих принципах дифракции волн или частиц, поэтому с помощью любого метода можно определить атомную структуру. Такой геометрический характер задачи позволяет в большинстве случаев перенести без изменения в электронографию и нейтронографию геометрическую теорию дифракции, развитую первоначально применительно к рентгеновским лучам.

Поскольку электронная плотность в объеме кристалла распределена периодически, то ее можно представить в виде ряда Фурье:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_{\text{яч}}} \sum_{hkl=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz - \alpha_{xyz}), \quad (1.25)$$

где  $\rho(x, y, z)$  — значение электронной плотности в объеме кристалла в точке с координатами  $x, y, z$ ;  $V_{\text{яч}}$  — объем элементарной ячейки;  $hkl$  — индексы интерференции и индексы системы кристаллографических плоскостей, от которых произошло отражение;  $\alpha_{xyz}$  — фаза отраженной волны;  $F_{hkl}$  — структурная амплитуда.

Формула (1.25) написана для общего случая. Если кристалл имеет центр симметрии, то  $\alpha_{xyz}$  принимает значение 0 и  $2\pi$ , поэтому ее можно опустить и считать  $\alpha_{xyz} = 0$ .

Для того чтобы построить ряд Фурье (формула 1.25), необходимо для каждого рефлекса на рентгенограмме знать индексы  $hkl$ , значения величин  $F_{hkl}$  и объем элементарной ячейки. Все эти данные получают из дифракционной картины.

Для определения индексов интерференции необходимо знать направление рассеянных от кристалла лучей, поэтому рассмотрим основные положения геометрической дифракции на пространственной решетке.

**Формула Вульфа—Брэгга.** Вскоре после открытия М. Лауэ (1912) электромагнитной природы рентгеновских лучей русский ученый Ю. В. Вульф (1912) и независимо от него английские физики отец и сын Г. и Л. Брэгги (1913) дали простое истолкование интерференции рентгеновских лучей в кристаллах, объяс-

нив это явление их «отражением» (как от зеркала) от атомных плоскостей. Основываясь на этих соображениях, они вывели формулу, описывающую положение интерференционных максимумов. Ниже приводится вывод этой формулы, носящей название *формулы Вульфа — Брэгга*.

Пусть на кристалл, который можно представить состоящим из семейства параллельных атомных плоскостей, находящихся на одинаковом межплоскостном расстоянии  $d$  (рис. 1.47), под углом  $\theta$  падает параллельный пучок монохроматических рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$ . Отраженные от атомных плоскостей под тем же углом  $\theta$  (при зеркальном отражении угол падения равен углу отражения), параллельные лучи I и II интерферируют, т. е. усиливают или ослабляют друг друга в зависимости от разности хода между ними. Если разность хода  $\Delta = (AB + BC) - AD$  равна целому числу  $n$  длин волн  $\lambda$ , то наблюдается интерференционный максимум. Из рис. 1.47 видно, что это имеет место, когда

$$\Delta = n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (1.26)$$

Условие (1.26), при выполнении которого возникает интерференционный максимум, и носит название формулы Вульфа — Брэгга. Зная брэгговские углы отражения  $\theta$ , которые определяются из дифракционной картины, можно вычислить межплоскостные расстояния  $d$ , а по ним и индексы интерференции  $hkl$ ; например, для кубических кристаллов можно воспользоваться формулой (1.19).

**Условие Лауэ. Интерференционное уравнение.** М. Лауэ были получены уравнения, позволяющие определять положение интерференционных максимумов, возникающих при рассеянии излучения на узлах кристаллической решетки. Вывод этих уравнений достаточно прост и основывается на следующих соображениях: если твердое тело находится в кристаллическом состоянии, то обязательно имеется направление, вдоль которого все идентичные по свойствам узлы располагаются параллельными рядами и в каждом таком ряду они связаны трансляцией  $a$ . Если на такой ряд направить под произвольным к нему углом  $\alpha_0$  параллельный пучок монохроматического излучения с длиной волны  $\lambda$  (рис. 1.48), то отражение будет происходить только в тех направлениях, для которых все взаимно складывающиеся отражения от узлов, связанных между собой трансляцией  $a$ , находятся в одной фазе. Это возможно лишь в том случае, если разность хода между

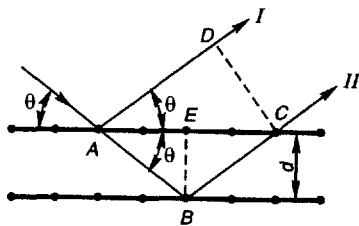


Рис. 1.47. К выводу формулы Вульфа—Брэгга

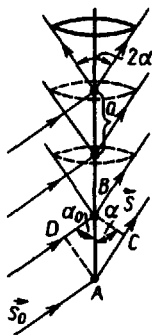


Рис. 1.48. К выводу уравнения Лауэ

волнами, рассеянными от двух соседних узлов  $\Delta = AC - BD$  (рис. 1.48), равна целому числу длин волн, т. е.

$$\Delta = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h \lambda, \quad (1.27)$$

где  $\alpha$  — угол между направлением отражения и направлением ряда;  $h$  — целое число, которое называют *индексом интерференции*. Как видно из рис. 1.48, наличие одной трансляции  $a$  разрешает отражения вдоль любой образующей конуса с углом раствора, равным  $2\alpha$ .

Кроме трансляции  $a$  в кристалле существует множество других, и для каждой из них можно написать уравнение типа (1.27). Однако, как показано в кристаллографии, если такие уравнения выполняются для каких-ли-

бо трех некопланарных трансляций (например,  $a, b, c$ ), то одновременно они выполняются и для любой трансляции в том же кристалле. Эти три уравнения, накладывающие ограничения на возможные отражения, носят название *уравнений Лауэ*. Обычно их записывают в виде

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= h \lambda; & b(\cos \beta - \cos \beta_0) &= k \lambda; \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= l \lambda. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Три уравнения Лауэ, определяющие направления интерференционных лучей в пространстве, можно в общем случае заметить одним интерференционным уравнением, позволяющим интерпретировать условие интерференции геометрически с помощью обратной решетки. Для этого предварительно докажем векторное тождество:

$$\vec{r} = a^*(a \vec{r}) + b^*(b \vec{r}) + c^*(c \vec{r}), \quad (1.29)$$

где  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  — осевые векторы прямой решетки;  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  — осевые векторы обратной решетки;  $\vec{r}$  — вектор обратной решетки.

Вектор обратной решетки  $\vec{r}$  в соответствии с (1.12) можно записать в виде

$$\vec{r} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*. \quad (1.30)$$

Умножим правую и левую части выражения (1.30) сначала на  $\vec{a}$ , потом на  $\vec{b}$  и на  $\vec{c}$  соответственно. С учетом свойства обратной решетки (1.15), получим, что  $(\vec{a} \vec{r}) = h$ ,  $(\vec{b} \vec{r}) = k$ ,  $(\vec{c} \vec{r}) = l$ , а это и означает, что тождество (1.29) действительно имеет место. Теперь запишем уравнение Лауэ (1.28) в виде

$$\left( \vec{a} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = h; \quad \left( \vec{b} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = k; \quad \left( \vec{c} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = l,$$

где  $\vec{S}_0$  и  $\vec{S}$  — направляющие косинусы падающего и отраженного лучей соответственно.

Снова левую и правую части каждого из этих уравнений умножим на  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  соответственно и все их сложим:

$$\vec{a}^* \left( \vec{a} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) + \vec{b}^* \left( \vec{b} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) + \vec{c}^* \left( \vec{c} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = \\ = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* = \vec{H}.$$

Сравнивая это выражение с доказанным тождеством (1.29), убеждаемся, что

$$\vec{H} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}. \quad (1.31)$$

Это уравнение называют *интерференционным уравнением трехмерной решетки*. Оно полностью определяет положение интерференционных лучей и содержит как уравнение Лауэ, так и уравнение Вульфа — Брэгга. Используя интерференционное уравнение, можно чрезвычайно просто путем геометрического построения обратной решетки и сферы отражения (сферы Эвальда) определять направление интерференционных лучей.

Покажем это на примере двумерной решетки. Допустим, что на двумерную решетку с известными параметрами  $a$ ,  $b$  и углом между ними  $\gamma$  в направлении  $\vec{S}_0$  падает плоская монохроматическая волна длиной  $\lambda$ . Определив по формулам (1.14) и (1.21) параметры обратной решетки  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  и  $\gamma^*$ , построим ее на бумаге в масштабе  $1/\lambda$ . Выберем произвольный узел  $A$  обратной решетки (рис. 1.49). Из узла  $A$  в направлении, обрат-

ном направлению  $\vec{S}_0$ , отложим отрезок  $1/\lambda$  (в масштабе  $1/\lambda$ ) до точки  $O$ . Из этой точки, как из центра, описываем окружность Эвальда радиусом  $1/\lambda$ . Заметим, что точка  $O$  не обязательно попадает в какой-либо узел решетки.

Все узлы обратной решетки, которые попадут на окружность, находятся в отражающем положении, поскольку для каждого такого узла три вектора  $\vec{S}_0/\lambda$ ,  $\vec{S}/\lambda$

и  $\vec{H}$ , замыкающий два первых, удовлетворяют интерференционному уравнению (1.31). В трех измерениях вместо окружности вокруг точки  $O$  описывается сфера того же радиуса  $1/\lambda$ , и ее на-

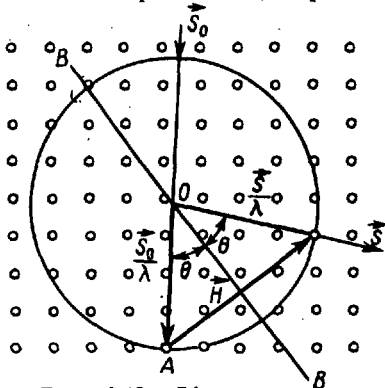


Рис. 1.49. Сфера отражения во взаимодействии с обратной решеткой.  $BB'$  — след плоскости  $(hkl)$ , вектор  $\vec{H}$  ей перпендикулярен;  $\theta$  — брэгговский угол отражения

зывают сферой отражения, или сферой Эвальда.

Выше говорилось о том, что интерференционное уравнение (1.31) включает в себя также и условие Вульфа — Брэгга. Покажем это. Пусть сфера проходит через узел С (рис. 1.49).

Вектор  $\vec{OC}$  определяет направление интерференционного луча, а  $\vec{OA}$  — падающего, при этом  $|\vec{OC}| = |\vec{OA}| = 1/\lambda$ ,  $|\vec{AD}| = |\vec{AC}|/2 = n/2d$ , так как  $H = 1/d$ . Из  $\triangle AOD$  получим  $\sin \theta = n\lambda/2d$ , отсюда  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , т. е. действительно условие Вульфа — Брэгга выполняется для узла, попавшего на сферу отражения.

Обычно при рассмотрении волновых процессов в периодических структурах условие Вульфа — Брэгга используют в векторной форме применительно к пространству волновых чисел.

Волновой вектор  $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ . Если векторы  $\vec{S}_0/\lambda$ ,  $\vec{S}/\lambda$  и  $\vec{H}$  умножить на  $2\pi$ , то, как легко видеть из рис. 1.49,

$$2(\vec{k} \vec{G}) + G^2 = 0, \quad (1.32)$$

где  $\vec{G} = 2\pi \vec{H} = 2\pi(h \vec{a}^* + \kappa \vec{b}^* + l \vec{c}^*)$ . Соотношение (1.32) эквивалентно формуле Вульфа — Брэгга (1.26).

Итак, приведенное выше геометрическое построение позволяет определить направление интерференционных лучей и индексы узлов обратной решетки, которые находятся в отражающем положении, а следовательно, и индексы  $(hkl)$  прямой решетки, поскольку каждый узел  $[[hkl]]^*$  обратной решетки соответствует семейству параллельных плоскостей  $(hkl)$  прямой решетки.

*Распределение электронной плотности для кристалла [см. (1.25)] можно построить, если кроме индексов интерференции известны знаки и значения структурных амплитуд  $F_{hkl}$ . Структурные амплитуды связаны с интенсивностью дифракционных рефлексов, которая определяется экспериментально из рентгенограммы.*

Интенсивность рефлексов при рентгеновской дифракции на практике определяется с достаточной степенью точности количественно. На интенсивность рефлексов влияет ряд факторов,

вклад которых можно оценить теоретически. Рассмотрим эти факторы последовательно. Для количественной оценки взаимодействия рентгеновского излучения с кристаллом воспользуемся результатами классической электродинамики. Квантовые эффекты, хотя и играют определенную роль, однако, как правило, участвуют в создании лишь некоге-

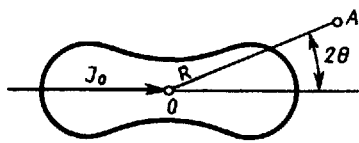


Рис. 1.50 Диаграмма направленности рассеянного рентгеновского излучения. Картина имеет симметрию тела вращения вокруг направления падающего луча (волна не поляризована)



рентного рассеяния (рассеяния с изменением длины волны), которое вносит вклад в фон рентгенограммы.

**Рассеяние рентгеновских лучей электронами.** Пусть на электрон, находящийся в точке  $O$  (рис. 1.50), падает плоская монохроматическая волна рентгеновского излучения интенсивности  $J_0$ . Электрическое поле волны приводит электрон в колебание с частотой самой волны. Колеблющийся электрон представляет собой диполь с переменным электрическим моментом и создает, в свою очередь, переменное электромагнитное поле. Интенсивность этого поля не есть интенсивность излучения, рассеянного электроном. Из электродинамики известно, что для рентгеновского луча, рассеиваемого электроном под углом  $2\theta$  к падающему лучу в точке  $A$ , находящейся на расстоянии  $R$  от электрона, интенсивность

$$J_e = J_0 \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}, \quad (1.33)$$

где  $e$  — заряд;  $m$  — масса электрона;  $c$  — скорость света. Величина  $(1 + \cos^2 2\theta)/2$  в рентгеноструктурном анализе получила название *поляризационного фактора Томсона*, который для каждого рефлекса может быть легко найден по брэгговскому углу отражения  $\theta$ .

**Рассеяние рентгеновских лучей атомом. Атомный фактор.** Ясно, что интенсивность рентгеновских отражений должна быть пропорциональна рассеивающей способности атома в кристаллической решетке. Рентгеновские лучи — электромагнитные волны — рассеиваются электронными оболочками атомов. Падающая на атом плоская монохроматическая волна возбуждает в каждом его элементе объема  $dV$  элементарную вторичную волну. Амплитуда этой рассеянной волны, естественно, пропорциональна рассеивающей способности данного элемента объема, которая, в свою очередь, пропорциональна  $U(r)dV$ , где  $U(r)$  — выражаемая в электронах на  $m^3$  функция распределения электронов вдоль радиуса  $r$ , отсчитываемого от центра покоящегося атома со сферически симметричным распределением в нем электронной плотности, простирающимся от  $0$  до  $\infty$ . Расчеты, проведенные в предположении о сферической симметрии атома, т. е. о сферической симметрии функции  $U(r)$ , приводят к выражению для амплитуды суммарной волны, рассеиваемой атомом:

$$A \int_0^{\infty} 4\pi r^2 U(r) \frac{\sin[(4\pi r \sin \theta)/\lambda]}{(4\pi r \sin \theta)/\lambda} dr.$$

Здесь  $A$  — амплитуда волны, рассеянной одним электроном. Число, показывающее, во сколько раз эта амплитуда больше амплитуды волны, рассеиваемой электроном, при тех же условиях, т. е. под тем же углом и для той же длины волны, есть  $f$  — *атомный фактор рассеяния* атома некоторого элемента с радиальной функцией распределения  $U(r)$ :

$$f = \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 U(r) \frac{\sin[(4 \pi r \sin \theta)/\lambda]}{(4 \pi r \sin \theta)/\lambda} dr = f \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right). \quad (1.34)$$

Так как это выражение получено в предположении о сферической симметрии электронного распределения, то значение  $f$  не зависит от ориентации и рассеяние является функцией скалярного аргумента атома  $f=f[\sin \theta/\lambda]$ . Подобное допущение хорошо передает особенности электронного распределения свободного атома.

Если  $U(r)$  известна, значит,  $f$  для различных  $(\sin \theta)/\lambda = = 1/2 d$  поддается графическому интегрированию.

При малых  $(\sin \theta)/\lambda$  отношение синуса к аргументу близко к единице и  $f = \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 U(r) dr = Z$ , где  $Z$  — число электронов в атоме (атомный номер элемента).

Таким образом, атомный фактор есть функция аргумента  $(\sin \theta)/\lambda$ , вид этой функции определяется радиальным распределением электронов в сферически симметричном атоме. На рис. 1.51 приведена типичная кривая зависимости атомного фактора от  $(\sin \theta)/\lambda$  для атома фосфора.

Значения  $f$  при различных  $(\sin \theta)/\lambda$  для каждого атома таблицы Д. И. Менделеева можно найти в книге «Интернациональные таблицы по рентгеновской кристаллографии» (Бирмингем, 1952—1962).

**Рассеяние элементарной ячейкой. Структурный фактор.** Нами уже рассмотрены взаимные ограничения на возможные отражения рентгеновских лучей кристаллом, накладываемые повторениями по закону решетки, которые привели к ограничениям, выражаемым уравнениями Лауэ. Эти ограничения имеют чисто геометрический характер. Если элементарные ячейки двух каких-либо различных веществ подобны по форме и тождественны по размерам, то геометрическое расположение рефлексов на рентгенограммах всегда совершенно одинаково, безразлично от того, содержит ли

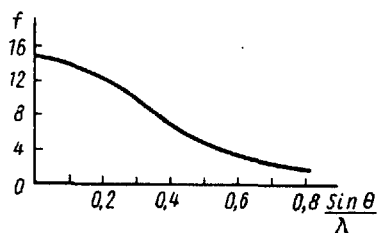


Рис. 1.51. Зависимость атомного фактора  $f$  от  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$  для атома фосфора

ячейка всего один, два или весьма большое число атомов. В качестве примера можно привести три кристалла: металлический  $\alpha$ -Mn, силикат содалит  $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$  и комплексная соль  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  имеют одинаковые кубические ячейки с параметром  $a = 0,89$  нм, и потому расположение рефлексов на рентгенограммах от этих кристаллов геометрически одинаково, хотя

в ячейке  $\alpha$ -Мп находится 58 атомов одного сорта, в ячейке содалита — 46 атомов пяти сортов и в ячейке комплексной соли — 98 атомов четырех сортов.

Если элементарные ячейки подобны по форме, но имеют разные размеры, то геометрическое расположение на соответствующих рентгенограммах отличается лишь масштабом; примером могут служить ячейки в структурах  $\alpha$ -железа и граната  $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ , которые подобны по форме, но имеют разные параметры (параметр ячейки  $\alpha$ -железа равен 0,286 нм, а параметр ячейки граната — 1,144 нм). В ячейке  $\alpha$ -железа всего два одинаковых атома, в ячейке же граната 160 атомов разных сортов.

Материальному различию приведенных структур отвечает резко различие интенсивностей геометрически тождественных рефлексов; интенсивности части рефлексов равны нулю, т. е. такие рефлексы просто отсутствуют на одной или двух рентгенограммах, хотя налицо на третьей (речь идет о трех веществе с подобными ячейками и тождественными размерами).

Указанное отличие в интенсивностях геометрически тождественных рефлексов обусловлено различием рассеивающих способностей атомов, входящих в элементарную ячейку, ядра которых имеют разные заряды  $Z$ .

Учет этого отличия производится с помощью введения в формулу для интенсивности отраженных от кристалла лучей так называемого *структурного фактора*  $F_{hkl}^2$ , равного квадрату структурной амплитуды  $F_{hkl}$ . *Структурная амплитуда — величина, характеризующая рассеяние элементарной ячейкой, выраженное в электронных единицах, т. е. отнесенное к рассеянию электрона в тех же условиях (то же  $\theta$  и  $\lambda$ ).* Если, например, говорят, что рассеяние элементарной ячейки в направлении, определяемом индексами  $hkl$ , равно 20, то это значит, что таким же под углом рассеяния  $2\theta$  было бы рассеяние 20 электронов, действующих в фазе. Таким образом, амплитуда волны, рассеянной одной элементарной ячейкой кристалла, равна  $AF_{hkl}$ , где  $A$  — амплитуда волны, рассеянной электроном.

Каждому отражению  $hkl$  соответствует своя структурная амплитуда  $F_{hkl}$ .

Так как излучение, рассеянное всей элементарной ячейкой, является суперпозицией всех отдельных лучей, полученных при рассеянии на атомах, входящих в ячейку, то выражение для структурной амплитуды имеет вид

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (1.35)$$

где  $x_j, y_j, z_j$  — координаты  $j$ -го базисного атома в ячейке,  $f_j$  — атомный рассеивающий фактор  $j$ -го атома,  $N$  — число базисных атомов.

На структурном факторе (амплитуде) чрезвычайно сильно сказываются кристаллографические особенности кристаллической структуры: ее элементы симметрии, тип решетки, пространственная группа симметрии. Рассмотрим примеры. Если решетка объемно-центрированная, то каждому атому в точке с координатами  $x_j, y_j, z_j$  соответствует атом с координатами  $x_j + 1/2, y_j + 1/2, z_j + 1/2$ . В выражении для структурной амплитуды [после преобразования (1.35) по формуле Эйлера] возникнут две пары членов:

$$\cos 2\pi(h x_j + \kappa y_j + l z_j) + \cos 2\pi \left( h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{h + \kappa + l}{2} \right),$$

$$\sin 2\pi(h x_j + \kappa y_j + l z_j) + \sin 2\pi \left( h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{h + \kappa + l}{2} \right).$$

При четной  $(h + \kappa + l)$  вторые члены каждой пары лишь повторяют их первые члены и структурная амплитуда для рефлексов с четной суммой индексов отлична от 0. При нечетной сумме  $(h + \kappa + l)$  дополнительные слагаемые  $(h + \kappa + l)/2$  изменяют фазу на  $180^\circ$ , т. е., сохраняя модуль обоих вторых слагаемых, меняют их знак. Каждая пара сумм становится равной нулю, и вместе с тем равна нулю и вся амплитуда. Все отражения  $hkl$  с нечетной суммой индексов для структуры с объемно-центрированной решеткой гаснут (интегральный закон погашения).

Если решетка (всесторонне) гранецентрирована, то одновременно с атомом в точке  $x_j y_j z_j$  имеются и атомы в точках  $(x_j, y_j + 1/2, z_j + 1/2)$ ,  $(x_j + 1/2, y_j, z_j + 1/2)$ ,  $(x_j + 1/2, y_j + 1/2, z_j)$ . В выражении структурного фактора появляются суммы косинусов

$$\cos 2\pi(h x_j + \kappa y_j + l z_j) + \cos 2\pi \left( h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{\kappa + l}{2} \right) +$$

$$+ \cos 2\pi \left( h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{h + l}{2} \right) +$$

$$+ \cos 2\pi \left( h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{h + \kappa}{2} \right)$$

и суммы синусов

$$\sin 2\pi(h x_j + \kappa y_j + l z_j) + \sin 2\pi \left( h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{\kappa + l}{2} \right) +$$

$$+ \sin 2\pi \left( h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{h + l}{2} \right) +$$

$$+ \sin 2\pi \left( h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{h + \kappa}{2} \right).$$

Легко видеть, что если все  $(h+k)$ ,  $(h+l)$  и  $(k+l)$  — четные, то все слагаемые каждой четверки равны по модулю и знаку, и это имеет место тогда, когда  $h$ ,  $k$ ,  $l$  либо все одновременно четные, либо все одновременно нечетные. Если индексы смешанные (т. е. одни из них нечетные, а другие четные либо наоборот), то в этих случаях в каждой четверке одна пара членов уничтожает вторую пару и структурная амплитуда равна нулю. Таким образом, в *гранецентрированных решетках гаснут все отражения  $hkl$  со смешанными индексами*. Используя аналогичные рассуждения, можно вывести правило погасания для любой кристаллической решетки. Формулы  $F_{hkl}$  и правила погасания для каждой пространственной федоровской группы симметрии приведены в известных таблицах Лонсдейл\*.

**Температурный фактор.** Вывод выражения для атомного фактора был произведен нами для покоящегося атома со сферически симметричным распределением электронной плотности. В реальном кристалле атомы (а значит, и электроны вместе с атомами) совершают хаотические тепловые колебания около положений равновесия и между атомами имеет место определенный тип химической связи. Естественно, что тепловое движение оказывает влияние на значение рассеивающей способности атома, а следовательно, и на интенсивность рефлексов.

Если принять, что расстояния между центрами масс атомов, участвующих в тепловом движении, распределены по закону Гаусса, то математический расчет для атомной амплитуды рассеяния  $f_T$  колеблющегося атома приводит к следующему результату:

$$f_T \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = f \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{-M}, \quad (1.36)$$

где  $f \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$  — атомная амплитуда рассеяния для сферически симметричного атома без учета тепловых колебаний;  $e^{-M}$  — температурный фактор;  $M = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle (\sin^2 \theta) \lambda^2 = B (\sin^2 \theta) \lambda^2$ . Величина  $\langle u^2 \rangle$  — среднее квадратическое смещение атома из положения равновесия, которое возрастает с увеличением температуры, а это значит, что при больших температурах интенсивности отраженных лучей быстро падают с увеличением угла  $\theta$ . Выражение (1.36) описывает основную хаотическую часть теплового движения атомов в твердом теле. Другая часть обусловлена наличием химической связи между атомами (атомы в твердом теле связаны между собой как бы пружинками) и представляет собой тепловые колебания решетки в целом. Рассеяние, связанное с этими колебаниями, называют диффузным. Интенсивность максимумов диффузного рассеяния во мно-

\* Lonsdale K. Simplified structure Factor tables for 230 Space Groups of Mathematical Crystallography. London, 1936.

го раз меньше интенсивности основных дифракционных максимумов и сами диффузные максимумы более размыты.

**Фактор поглощения.** Рентгеновское излучение, рассеянное кристаллом, значительно поглощается в нем, при этом поглощение зависит от угла рассеяния  $\theta$ , плотности вещества  $\rho$  и линейного коэффициента рассеяния  $\mu$ . При расчете интенсивности это поглощение учитывают, вводя в формулу для интенсивности множитель (фактор) поглощения  $\Phi = \Phi(\theta, \mu, \rho)$ . Множитель поглощения зависит от геометрии кристалла.

В курсах по рентгеноструктурному анализу проводят расчетные формулы множителя поглощения для различной геометрии кристалла. На практике размеры исследуемых образцов выбирают такими, чтобы поглощение было минимальным. Обычно полагают  $\Phi = 1$ .

**Фактор повторяемости.** При получении рентгенограмм от поликристаллических образцов интенсивность дифракционных линий также зависит от вероятности нахождения кристаллитов в отражающем положении. Эта вероятность, в свою очередь, зависит от числа эквивалентных плоскостей  $\{hkl\}$ , для которых  $d_{hkl}$  имеют одинаковые значения. Число эквивалентных плоскостей  $p$ , называемое *множителем (фактором) повторяемости*, зависит от симметрии кристалла. Так, для кубического кристалла  $p$  имеет следующие значения: 48 для плоскостей типа  $\{hkl\}$ , 24 — для  $\{hk0\}$  и для  $\{hhl\}$ , 12 — для  $\{110\}$ , 8 — для  $\{111\}$  и 6 — для  $\{100\}$ .

**Множитель Лорентца.** В начале главы мы говорили о том, что реальные кристаллы являются мозаичными, т. е. состоят из блоков, повернутых друг относительно друга на малые углы. По этой причине мозаичный кристалл отражает не только под брэгговским углом, но и в некотором угловом интервале  $(\theta - \delta, \theta + \delta)$ . Кривая интенсивности  $I$  для каждого интерференционного луча в зависимости от угла отражения  $\theta$  имеет вид гауссовой кривой (рис. 1.52). Такое отступление от формулы Вульфа — Брэгга объясняется конечностью размеров

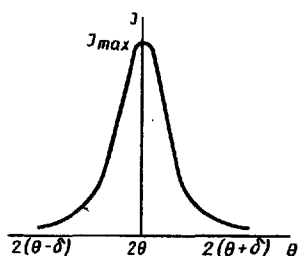


Рис. 1.52. Распределение интенсивности отраженного пучка под брэгговским углом  $2\theta$

кристалла, а также отклонением от монохроматичности и параллельности первичного пучка. Поэтому интенсивность отражения лучей при ориентации кристалла точно под углом Вульфа — Брэгга не характеризует полностью его отражательной способности. Для учета влияния на интенсивность отраженных лучей мозаичности кристалла, а также геометрии съемки в формулу интенсивности вводят множитель Лорентца  $L(\theta)$ . Для монокристаллов  $L(\theta) = 1/\sin^2 \theta$ , а для поликристаллов  $L(\theta) = 1/\sin^2 \theta \cos \theta$ .

С учетом всех выше рассмотренных факторов формулы интегральной интенсивности дифракционных максимумов для малых или мозаичных кристаллов имеют вид:

$$J = J_0 \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin \theta} e^{-M} \Phi(\theta, \mu, \rho) F_{hkl}^2 \quad (\text{монокристалл}), \quad (1.37)$$

$$J = J_0 \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \rho e^{-M} \Phi(\theta, \mu, \rho) F_{hkl}^2 \quad (\text{поликристалл}). \quad (1.38)$$

Брэгговские углы отражения и относительная интенсивность  $J$  каждого интерференционного максимума определяются экспериментально из рентгенограммы, тогда из (1.37) и (1.38) легко вычисляются относительные значения  $F_{hkl}$ :

$$F_{hkl} = \sqrt{J/B}, \quad (1.39)$$

где  $B$  — выражение, стоящее перед  $F_{hkl}^2$  в (1.37) и (1.38).

Для того, чтобы построить распределение электронной плотности  $\rho(x, y, z)$  [формула (1.25)] для кристалла с центром симметрии, необходимо знать не только индексы интерференции и значения  $F_{hkl}$ , но и знаки структурных амплитуд. Для решения этой задачи в рентгеноструктурном анализе разработаны специальные методы. Так, в случае кристаллов с низкой симметрией, как правило, относящихся к моноклинной сингонии, существуют прямые методы определения знаков структурных амплитуд (например, метод неравенства Харкера — Каспера в сочетании с методом статистических равенств Захариассена).

На этих методах мы останавливаться не будем, поскольку они носят сугубо специальный характер. Будем считать, что мы умеем определять знаки структурных амплитуд.

Обычно для определения координат центров масс атомов в элементарной ячейке строят не распределения электронной плотности  $\rho(x, y, z)$ , а проекции электронной плотности на грани элементарной ячейки. Так, например, формула проекции электронной плотности на грань  $ab$  (оси  $xy$ ) имеет вид

$$\sigma(x, y) = \frac{1}{S_{xy}} \sum_{hk=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=0} F_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky), \quad (1.40)$$

где  $S_{xy}$  — площадь грани элементарной ячейки с параметрами  $a$  и  $b$ .

Если известны величины  $F_{hkl}$  и их знаки для каждого рефлекса с индексами  $(hkl)$  и заданы переменные  $x$  и  $y$ , на ЭВМ можно подсчитать значения  $\sigma(xy)$ . Далее на бумаге строят распределение  $\sigma(xy)$  в изогипсах (линии равной электронной плотности). На рис. 1.53 приведен пример такой проекции. Максимумы функции  $\sigma(x, y)$  соответствуют координатам  $x$  и  $y$  центров масс атомов в ячейке. Для определения третьей коор-

динаты  $z$  необходимо построить вторую проекцию электронной плотности, например,

$$\sigma(x, z) = \frac{1}{S_{xz}} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F h 0 l \cos 2\pi(hx + lz). \quad (1.41)$$

Таким образом, для определения координат атомов  $x, y, z$  достаточно построить две проекции электронной плотности.

**Экспериментальные методы получения рентгенограмм.** Атомную структуру монокристалла обычно исследуют следующим образом:

- 1) определяют симметрию и ищут оси элементарной ячейки;
- 2) определяют размеры элементарной ячейки и трансляционную группу симметрии или ячейку Бравэ;
- 3) определяют федоровскую пространственную группу симметрии;
- 4) определяют интенсивности интерференционных максимумов;
- 5) строят синтез электронной плотности.

Для решения каждой из этих задач большей частью пригоден какой-либо один из методов, к описанию которых мы сейчас и переходим.

Так, для решения задачи определения симметрии и поиска осей у плохо образованного кристалла используют метод Лауэ, для решения второй задачи — метод вращения или качания кристалла. Третью и четвертую задачи решают методами качания и рентгеногонометра.

Существующие методы рентгено съемки монокристаллов могут быть классифицированы следующим образом:

- 1) «белый» луч (непрерывный спектр излучения, начиная с некоторой  $\lambda_{\min}$ ), неподвижный кристалл, неподвижная фоточувствительная плоская пленка — метод Лауэ;

- 2) монохроматический луч, вращающийся кристалл, неподвижная пленка — метод вращения и качания;

- 3) монохроматический луч, вращающийся кристалл, движущаяся вдоль оси вращения пленка — методы рентгеногонометра.

При съемке рентгенограмм от поликристаллов всегда используют монохроматическое излучение. Образец неподвижен.

**Метод Лауэ.** Пусть на неподвижный кристалл (рис. 1.54)

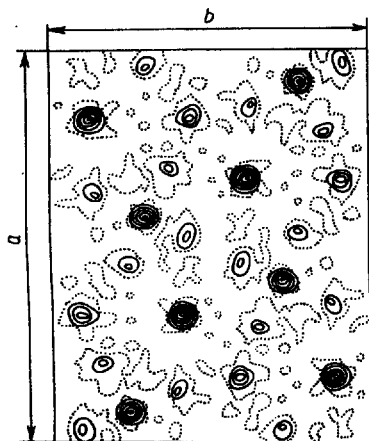


Рис. 1.53. Проекция электронной плотности  $\sigma(x, y)$  для кристалла герцинита  $\text{CaBePO}_4\text{F}$



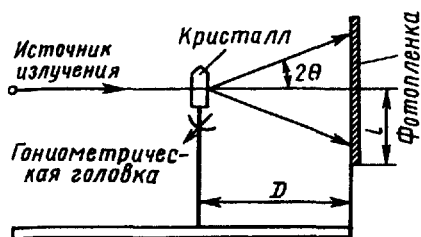


Рис. 1.54. Схема метода Лауэ

падает пучок рентгеновского излучения, содержащего все длины волн — от  $\lambda_{\min}$  до некоторого  $\lambda$ .

Для того, чтобы понять характер и происхождение лауэграммы (рис. 1.55), обратимся к трактовке интерференции с помощью обратной решетки и сферы Эвальда. Если на кристалл падает спектр, содержащий длины волн от  $\lambda_{\min}$  до  $\lambda$ , то это означает, что имеется непрерывный ряд сфер Эвальда с радиусами от  $1/\lambda_{\min}$  до  $1/\lambda$  (рис. 1.56).

Все те узлы обратной решетки, которые попали в область между граничными сферами (на рис. 1.56 заштрихованная область), находятся в отражающем положении, поскольку для них выполняется условие Вульфа — Брэгга  $n\lambda = 2d \sin \theta$ . Как можно видеть из рис. 1.56, в случае, если направление первичного пучка совпадает с одной из осей симметрии кристалла или лежит в плоскости симметрии, то такую же симметрию имеет и дифракционная картина, образованная лучами, которые испытали брэгговское отражение. Поэтому, ориентируя кристалл определенным образом относительно первичного пучка, всегда можно найти нужные направления, в частности направления, необходимые для выявления осей элементарной ячейки (см. табл. 1.1).

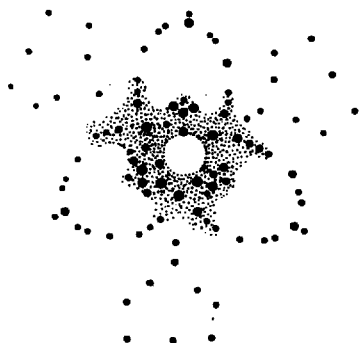


Рис. 1.55. Типичная лауэграмма

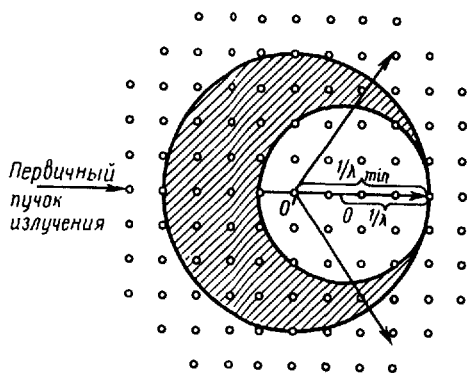


Рис. 1.56. Схема метода Лауэ в пространстве обратной решетки. Кружочки — узлы обратной решетки

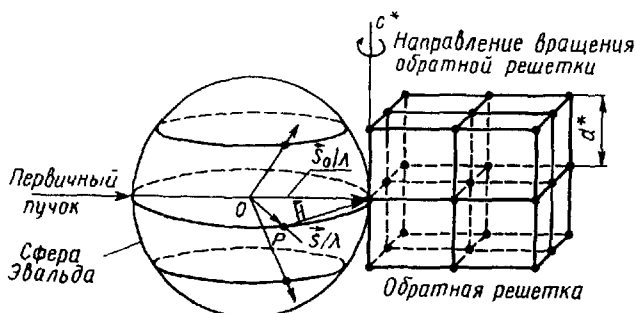


Рис. 1.57. Схема метода вращения в пространстве обратной решетки

**Метод вращения кристалла.** Используют монохроматическое излучение определенной длины волны  $\lambda$ . Кристалл вращают вокруг оси, направление которой найдено методом Лауэ. С помощью сферы Эвальда и обратной решетки легко объяснить получающуюся дифракционную картину (рис. 1.57). Пусть обратная решетка вращается, а сфера Эвальда неподвижна. В момент, когда какой-либо узел обратной решетки касается поверхности сферы Эвальда, для него выполняется интерференционное уравнение  $(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda = \vec{H}$ , и в направлении, например,  $OP$  происходит отражение.

Если вокруг вращающегося кристалла поместить фотопленку (кассета — цилиндр, вдоль оси которого помещен вращающийся кристалл), то все дифракционные рефлексы, как видно из рис. 1.57 и 1.58, расположатся на слоевых линиях. Слоевую линию, соответствующую большому кругу сферы отражения, в плоскости которого лежит первичный пучок, называют *нулевой*. Индексы интерференции рефлексов, попавших на эту ли-

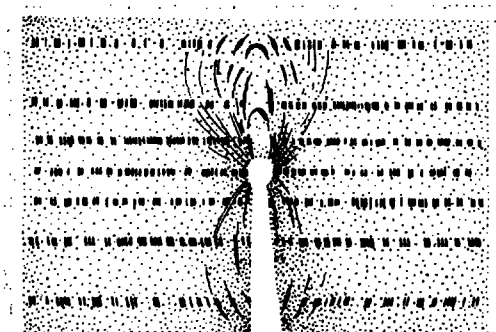


Рис. 1.58. Типичная рентгенограмма, полученная при вращении кристалла вокруг оси  $c$

нию, если вращение кристалла происходило вокруг оси  $c$ , будут типа  $hk0$ , вокруг оси  $b—h0l$ , а вокруг  $a—0kl$ . Следующая, верхняя, за нулевой — первая слоевая линия, все отражения лежат в плоскости малого круга. Индексы интерференции на этой линии при вращении вокруг оси  $c$  будут  $hk1$ , т. е.  $l=1$ , для всех рефлексов нижние слоевые линии имеют рефлексы типа  $hk\overline{1}$ ,  $hk\overline{2}$  и т. д.

Пользуясь такой рентгенограммой, легко определить *период идентичности (параметр решетки) вдоль оси вращения*. В нашем случае вдоль оси  $c$ :

$$c=1/d^*=n\lambda\sqrt{1+(R/l_n)^2}, \quad (1.42)$$

где  $R$  — радиус цилиндрической кассеты;  $l_n$  — расстояние между нулевой слоевой линией и, например, первой слоевой линией, измеренное прямо из рентгенограммы.

По рентгенограммам, полученным при вращении кристалла вокруг осей  $a$  и  $b$ , определяют параметры элементарной ячейки  $a$  и  $b$ .

Для установления трансляционной группы симметрии или ячейки Бравэ необходимо дополнительно снять рентгенограммы, вращая кристалл вокруг телесной диагонали элементарной ячейки и вокруг диагоналей граней ячейки, чтобы установить наличие или отсутствие ее центрированности. Зная параметры ячейки, мы можем определить ее объем  $V_{яч}$ , а затем при известной химической формуле кристалла и его плотности  $\rho$  — число формульных единиц  $N$ , входящих в элементарную ячейку, а тем самым и число атомов, координаты которых подлежат определению.

В качестве примера рассмотрим кристалл гердерит, его химическая формула  $\text{CaBePO}_4\text{F}$ , плотность вещества  $\rho=3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . В ячейке объемом  $V_{яч}=3,62 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$  число молекул  $\text{CaBePO}_4\text{F}$  равно:

$$N=\rho V_{яч}/m_p M=4, \quad (1.43)$$

где  $m_p=1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$  — масса покоя протона,  $M=163$  — относительная молекулярная масса.

Таким образом, в ячейку входят четыре молекулы  $\text{CaBePO}_4\text{F}$ , а это значит, что мы должны определить три координаты  $x$ ,  $y$ ,  $z$  для 4 Ca, 4 Be, 4 F и 16 O, всего необходимо определить  $3 \times 4 \text{ Ca} + 3 \times 4 \text{ Be} + 3 \times 4 \text{ F} + 3 \times 16 \text{ O} = 96$  координат.

**Метод рентгеновского гониометра.** Рентгенограмма вращения не всегда позволяет получить полную информацию об интерференционной картине. Дело в том, что в некоторых случаях при исследовании методом вращения вследствие симметрии кристалла в одно и то же место фотопленки попадает несколько интерференционных лучей. Этого недостатка лишен метод рент-

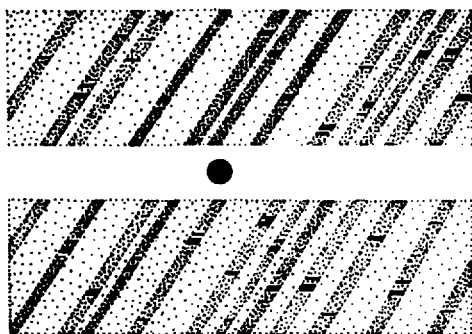


Рис. 1.59. Типичная рентгенограмма. Развертка нулевой слоевой линии при вращении кристалла вокруг оси  $c$

картину, а с помощью определенного приспособления вырезают одну какую-нибудь слоевую линию, чаще всего нулевую (рис. 1.59). При таком методе съемки каждый интерференционный рефлекс попадает в определенное место на пленке и наложения рефлексов не происходит. С помощью такой развертки, используя сферу отражения, определяют индексы интерференции и по ним устанавливают законы погасания (см. выше). Затем по таблицам определяют федоровскую пространственную группу симметрии, т. е. полный набор элементов симметрии, присущий данной пространственной решетке, знание которого в дальнейшем облегчает расчеты проекций электронной плотности. Далее определяют интенсивности каждого рефлекса, по ним — значения структурных амплитуд и строят проекции электронной плотности.

**Метод порошка (метод Дебая — Шеррера).** Для исследования структуры поликристаллов используют монохроматическое излучение длины волны  $\lambda$ . Съемку рентгенограмм производят либо на плоскую фотопленку, как в методе Лауэ (рис. 1.54), либо на пленку, расположенную на внутренней поверхности цилиндрической камеры, в центре которой установлен образец. В качестве исследуемых образцов используют или цилиндрические столбики спрессованных порошков, или кусочки проволоки. На рис. 1.60 и 1.61 приведены примеры рентгенограмм, полученных методом Дебая — Шеррера.

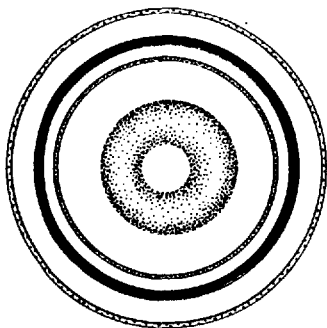


Рис. 1.60. Рентгенограмма, полученная при съемке на плоскую пленку

геновского гониометра. В этом методе используют монохроматическое излучение, кристалл вращают вокруг выбранной оси, кассета с цилиндрической пленкой движется обратно - поступательно вдоль оси вращающегося кристалла, поэтому отражения разделяются по их третьей координате. Снимают не всю дифракционную

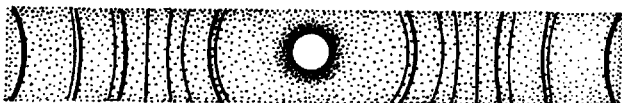


Рис. 1.61. Рентгенограмма, полученная при съемке в цилиндрической камере

Происхождение и характер дебаеграммы легко понять, если описание рентгеновской интерференции проводить с помощью обратной решетки и сферы Эвальда. Поликристаллы представляют собой скопления беспорядочно ориентированных мелких кристалликов. Поэтому в обратном пространстве поликристалл можно представить в виде набора концентрических сфер, радиусы которых равны обратным значениям межплоскостных расстояний  $1/d_{hkl}$  (рис. 1.62). На такую связку обратных векторов  $1/d_{hkl}$  с центром в начальной точке А направим монохроматический пучок рентгеновских лучей. Из точки А в направлении,

обратном  $\vec{S}_0$ , отложим величину  $1/\lambda$  до точки О. Из последней как из центра проведем сферу радиусом  $1/\lambda$ . Если теперь во все точки пересечения сферы Эвальда с концентрическими сферами (точки А, В, С, А', В', С', D', рис. 1.62) провести радиусы  $1/\lambda$ , то только для этих направлений, если их считать направлениями отраженного луча (направление  $\vec{S}/\lambda$  составляет угол  $2\theta$  с направлением  $\vec{S}_0/\lambda$ ), выполняется интерференционное уравнение (1.31), а следовательно, и условие Вульфа—Брэгга  $n\lambda = 2d \sin \theta$ . Как видно из рис. 1.62, все такие отражения лежат на поверхностях конусов с общей вершиной в точке О и раствором, равным  $4\theta$ , ось которых совпадает с направлением первичного луча.

При съемке в цилиндрической камере конусы отраженных лучей пересекаются с цилиндром, в результате дифракционные линии располагаются симметричными дужками, как показано

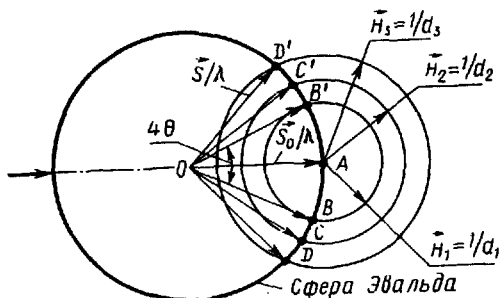


Рис. 1.62. Построение сферы Эвальда для метода порошков ( $\vec{H}_1, \vec{H}_2, \vec{H}_3$  — векторы обратной решетки, соответствующие радиусам  $1/d_{hkl}$ )

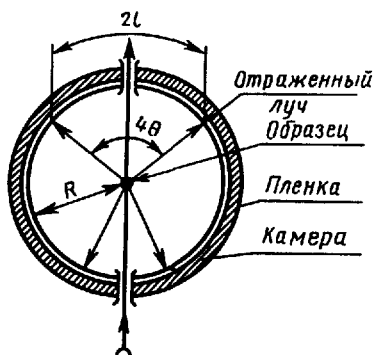


Рис. 1.63. Схема съемки рентгенограммы от поликристаллического образца в цилиндрической камере,  $R$  — радиус камеры

на рис. 1.61. С помощью рис. 1.63 установим связь между расстояниями  $2l$  и брэгговскими углами отражения  $2\theta$ :

$$2l = 2\theta (2\pi R/180), \quad (1.44)$$

где  $l$  — выражается в см, а  $\theta$  — в град.

В случае съемки на плоскую пленку связь между  $\theta$  и радиусом дебаевского кольца (см. рис. 1.54) имеет вид,

$$\operatorname{tg} 2\theta = l/D, \quad (1.45)$$

где  $D$  — расстояние от образца до пленки.

## 1.9. СИММЕТРИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Исследование физических свойств кристаллов привело ученых к заключению о том, что в группы симметрии (точечные, пространственные) кристалла как однородной непрерывной среды может входить, кроме уже известных нам элементов симметрии, также и новый характерный элемент симметрии — ось симметрии бесконечного порядка, которая имеет обозначение  $\infty$ . Примерами фигур, обладающих осями бесконечного порядка, могут служить любые тела вращения — конус, цилиндр, шар. Фигура, имеющая ось симметрии бесконечного порядка, совмещается сама с собой при повороте ее вокруг такой оси на любой угол. Точечные группы симметрии таких фигур называются *предельными*, или *группами Кюри*. Смысл слова «предельный» ясен из того, что тела вращения могут рассматриваться как фигуры, получающиеся в результате увеличения числа граней многогранников (пирамиды, призмы, додекаэдра), которое в пределе будет равно бесконечности. П. Кюри показал, что не только кристаллы, но и физические явления, поля, воздействия могут иметь симметрию, которая описывается семью предельными точечными группами (см. рис. 1.64):

1) группа  $\infty$  содержит только одну ось симметрии бесконечного порядка. Такой симметрией обладает вращающийся конус. Существуют две модификации вращающегося конуса: с правым и левым вращением; обе модификации имеют одинаковую симметрию, т. е. принадлежат к одной группе. Такие фигуры, как мы видели выше, энантиоморфны. Ось вращающегося конуса