



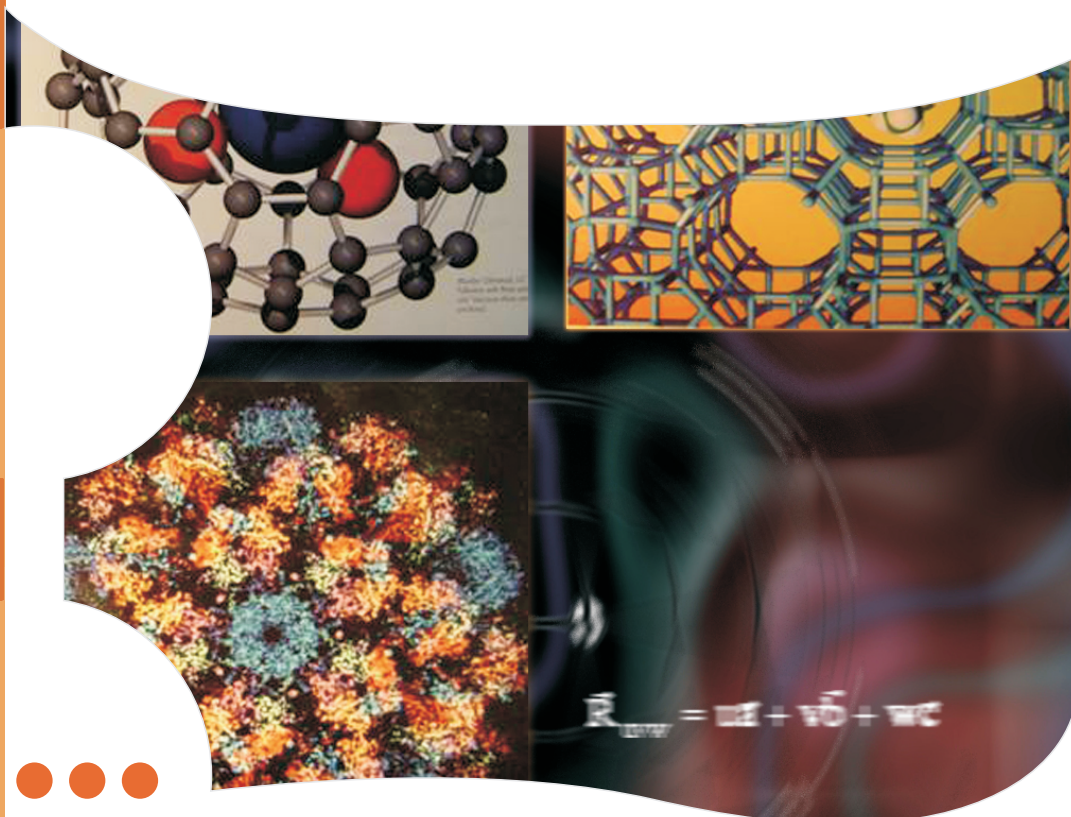
СИБИРСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

SIBERIAN
FEDERAL
UNIVERSITY

Электронный учебно-методический комплекс

Структурные исследования

- Курс лекций
Банк тестовых заданий в системе UniTest



Красноярск
ИПК СФУ
2009

УДК 539.1(075)
ББК 22.38я73
В19

Электронный учебно-методический комплекс по дисциплине «Структурные исследования» подготовлен в рамках реализации Программы развития федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ) на 2007–2010 гг.

Рецензенты:

Красноярский краевой фонд науки;
Экспертная комиссия СФУ по подготовке учебно-методических комплексов дисциплин

Васильев, А. Д.

В19 Структурные исследования [Электронный ресурс]: курс лекций / А. Д. Васильев. – Электрон. дан. (6 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – (Структурные исследования : УМКД № 1398-2008 / рук. творч. коллектива А. Д. Васильев). – 1 электрон. опт. диск (DVD). – Систем. требования : *Intel Pentium* (или аналогичный процессор других производителей) 1 ГГц ; 512 Мб оперативной памяти ; 50 Мб свободного дискового пространства ; привод *DVD* ; операционная система *Microsoft Windows XP SP 2 / Vista* (32 бит) ; *Adobe Reader 7.0* (или аналогичный продукт для чтения файлов формата *pdf*).

ISBN 978-5-7638-1671-6 (комплекса)

ISBN 978-5-7638-1747-8 (курса лекций)

Номер гос. регистрации в ФГУП НТЦ «Информрегистр» 0320902490 (комплекса)

Настоящее издание является частью электронного учебно-методического комплекса по дисциплине «Структурные исследования», включающего учебную программу дисциплины, пособие по семинарским занятиям, методические указания по самостоятельной работе, контрольно-измерительные материалы «Структурные исследования. Банк тестовых заданий», наглядное пособие «Структурные исследования. Презентационные материалы».

Изложены необходимые теоретические сведения для изучения спецкурса «Структурные исследования». Даны контрольные вопросы для самопроверки.

Предназначен для студентов направления подготовки специалистов 010704.68 «Физика конденсированного состояния вещества» укрупненной группы 010000 «Физико-математические науки и фундаментальная информатика», а также может быть полезен всем желающим ознакомиться со структурными исследованиями кристаллов.

© Сибирский федеральный университет, 2009

Рекомендовано к изданию
Инновационно-методическим управлением СФУ

Редактор Л. И. Вейсова

Разработка и оформление электронного образовательного ресурса: Центр технологий электронного обучения Информационно-телекоммуникационного комплекса СФУ; лаборатория по разработке мультимедийных электронных образовательных ресурсов при КрЦНИТ

Содержимое ресурса охраняется законом об авторском праве. Несанкционированное копирование и использование данного продукта запрещается. Встречающиеся названия программного обеспечения, изделий, устройств или систем могут являться зарегистрированными товарными знаками тех или иных фирм.

Подп. к использованию 30.11.2009

Объем 6 Мб

Красноярск: СФУ, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
ЛЕКЦИЯ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ, ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	9
В1. Строение вещества	9
В2. Задачи структурного исследования	10
В3. Методы структурных исследований	10
В4. Области применения структурного анализа кристаллов	11
Контрольные вопросы	13
ЛЕКЦИЯ 2. СИММЕТРИЯ ФИГУР. СПОСОБЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СИММЕТРИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ	14
Контрольные вопросы	22
ЛЕКЦИЯ 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА	23
Контрольные вопросы	28
ЛЕКЦИЯ 4. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ. СПОСОБЫ ЕЕ ОПИСАНИЯ	29
Взаимодействие операций симметрии	30
Контрольные вопросы	35
ЛЕКЦИЯ 5. ПОЛУЧЕНИЕ, ПРЕОБРАЗОВАНИЕ, РЕГИСТРАЦИЯ И СВОЙСТВА РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	36
Источники рентгеновского излучения	36
Контрольные вопросы	42
ЛЕКЦИЯ 6. РАССЕЯНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ВЕЩЕСТВЕ ..	43
Контрольные вопросы	46
ЛЕКЦИЯ 7. ЭФФЕКТЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ РАССЕЯНИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН.....	47
Интерференция электромагнитных волн.....	47
Дифракция от решетки одинаковых атомов	50
Контрольные вопросы	52



ЛЕКЦИЯ 8. СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ ПОГАСАНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ МАКСИМУМОВ	53
Дифракция как отражение	53
Систематические погасания отражений	54
Преобразование осей координат	56
Контрольные вопросы	59
ЛЕКЦИЯ 9. ОБРАТНОЕ ПРОСТРАНСТВО И ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ	60
Обратная решетка и обратное изображение	60
Интерференционное уравнение и сфера Эвальда	64
Контрольные вопросы	66
ЛЕКЦИЯ 10. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РАСПОЛОЖЕНИИ РЕФЛЕКСОВ	67
Задачи, решаемые без измерения интенсивностей рассеянных кристаллом рентгеновских волн	67
Определение ориентации кристалла	69
Определение периодов идентичности	71
Определение дифракционной группы симметрии по систематическим погасаниям	72
Контрольные вопросы	74
ЛЕКЦИЯ 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЯЧЕЙКИ И СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛА ПО ПОРОШКОВЫМ РЕНТГЕНОГРАММАМ	75
Контрольные вопросы	79
ЛЕКЦИЯ 12. УЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ РЕФЛЕКСОВ	80
Рассеяние рентгеновских волн электроном. Поляризационный фактор	80
Рассеяние атомом. Атомная амплитуда	82
Контрольные вопросы	88
ЛЕКЦИЯ 13. СТРУКТУРНАЯ АМПЛИТУДА И КООРДИНАТЫ АТОМОВ	89
Рассеяние группой атомов. Структурный фактор	89
Интегральная интенсивность. Фактор интегральности	90
Подсчет начальных фаз	92

Контрольные вопросы	95
ЛЕКЦИЯ 14. ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ АТОМОВ	96
Контрольные вопросы	100
ЛЕКЦИЯ 15. ВЕРОЯТНОСТНЫЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ СТРУКТУРНЫХ АМПЛИТУД. ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ	101
Статистика дифракционных отражений	101
Распределение структурной амплитуды	101
Структурные инварианты	104
Прямые методы определения структуры.....	105
Контрольные вопросы	109
ЛЕКЦИЯ 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ НЕВЕРОЯТНОСТНЫМИ МЕТОДАМИ.....	110
Метод функции Паттерсона	110
Метод изоморфного замещения	111
Метод аномального рассеяния	113
Контрольные вопросы	115
ЛЕКЦИЯ 17. ЗАВЕРШЕНИЕ СТРУКТУРНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	116
Развитие фрагмента структуры	116
Метод Ритвельда	118
Способы моделирования и представления кристаллических структур	119
Современные дифрактометры для рентгеновских исследований кристаллов	121
Контрольные вопросы	123
ЛЕКЦИЯ 18. ОСОБЕННОСТИ ДИФРАКЦИОННОГО СТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ НЕЙТРОНОВ И ЭЛЕКТРОНОВ. РАСШИРЕНИЕ ПОНЯТИЯ ТЕЛА С ДАЛЬНИМ ПОРЯДКОМ	124
Нейтроннография	124
Импульсные реакторы	126
Импульсные источники	127
Электроннография.....	128
Расширение понятия тела с дальним порядком.....	130

Квазикристаллы.....	131
Контрольные вопросы	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	133
СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ	134
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	144

ПРЕДИСЛОВИЕ

Конспект лекций разработан на основе опыта преподавания автором спецкурса «Структурные исследования», который введен в Сибирском Федеральном университете на кафедре физики конденсированного состояния вещества. Поскольку данный спецкурс занимает только один семестр, он не претендует на подготовку специалистов в области структурных исследований, а дает студентам физикам, инженерам-физикам и материаловедам общее понимание о строении кристаллов и методах его исследования.

Кристаллические материалы широко используются в технике, часто являются результирующими и промежуточными компонентами химического синтеза в технологических процессах, а также составляют основную часть исследуемых геологических отложений. Во всех этих случаях определение строения кристаллов является главной задачей для последующего физического и химического исследования их свойств. В свою очередь, молекулы органических соединений часто радикально меняют свою биохимическую активность даже при незначительном изменении их геометрии (конформации), что требует знания тонких деталей этой конформации. Если удастся закристаллизовать органику, то точные и высоко достоверные данные о строении молекул дает именно структурное исследование полученных кристаллов. Всегда новые кристаллы требуют идентификации, а если их строение не известно, то и его определения, иначе свойства кристаллов, вообще невозможно будет понять.

Однако существуют современные развитые способы и методики определения атомного строения (структуры) кристаллических материалов. К настоящему времени структурные исследования в чистом виде уже не являются наукой, а скорее считаются методом изучения кристаллов. Достижения этого метода огромны: установленные структуры множества силикатов, высокотемпературных сверхпроводников, молекул сотен белков, пептидов, стероидов и прочих биологически активных веществ; обнаружение фуллеренов, квазикристаллов, модулированных структур и т. д., и т. п. Около двадцати ученых стали Нобелевскими лауреатами по физике и химии за разработку методов структурного определения и непосредственно за структурные исследования.

Современная приборная база и программные разработки позволяют в кратчайшие сроки выполнить рутинное структурное исследование даже не слишком подготовленным сотрудникам. Иногда такой «ученый» умеет только кнопки нажимать и считает работу «структурщика» – работой лаборанта. Однако каждый кристалл – это вещь в себе, и очень часто в процессе исследования обнаруживаются неожиданные трудности, требующие глубокого понимания всех деталей процесса структурного определения и большого опыта работы. Поверхностное отношение к решению структурной задачи часто приводит к ошибочным результатам. По-прежнему каждая решенная структура радует исследователя и приносит новые знания в науку.

Автор данной работы стремился дать последовательное и всестороннее изложение теории и практики структурного исследования в очень сжатой форме. Кроме того, здесь опущены некоторые частные структурные задачи,



такие как динамическое и диффузное рассеяние, исследование внутренних напряжений, размеров кристаллитов, топография поверхности и т. д. Более полные сведения изложены в фундаментальном многотомном труде многих авторов «Интернациональные таблицы по кристаллографии» (International Tables for Crystallography. v. *A, B, C, D, E, F*).

Поскольку основой строения кристалла является его симметрия, то первые четыре лекции посвящены рассмотрению симметрии со строгим приложением к структурным задачам и именно со структурной точки зрения. Приведены способы вывода и представления групп симметрии и их схематическое изображение в виде графов.

Пятая лекция содержит материал о природе и свойствах рентгеновского излучения, устройстве его источников, преобразователей и детекторов с разбором физических процессов, протекающих в них.

В лекциях с шестой по восьмую дана геометрия дифракционно-интерференционных эффектов, возникающих при рассеянии рентгеновских волн на трехмерной периодической структуре, а также методы описания и систематизации этих эффектов без учета интенсивностей.

Девятая лекция содержит сведения об обратном пространстве в приложении к строению кристалла и в связи с дифракционной картиной.

В десятой лекции приведены методы регистрации и интерпретации дифракционной картины от монокристалла с помощью рентгеновских камер: РК ОП, вращения-качания и прецессионной.

В одиннадцатой лекции рассмотрены особенности получения и интерпретации дифракционной картины от порошкообразных кристаллических образцов.

Изучению информации, заложенной в интенсивностях дифракционных максимумов, посвящены двенадцатая и тринадцатая лекции.

В четырнадцатой лекции рассмотрен вклад тепловых колебаний атомов в дифракционную картину и способы их учета.

Лекции пятнадцатая и шестнадцатая посвящены исследованию способов определения модели структуры разными методами: вероятностными, с помощью функции Паттерсона, методами изоморфного замещения и аномального рассеяния.

В семнадцатой лекции изложен процесс завершения структурного определения с уточнением модели и представлением результатов в графической форме. Рассмотрены уточнение модели по монокристалльным и порошковым данным, данные о современных дифрактометрах и их возможностях.

В последней лекции кратко изложены особенности исследования строения кристаллов с помощью дифракции нейтронов и электронов. Здесь также дано представление о модулированных и квазикристаллических твердых телах.

В тексте определения заключены в рамки, теоремы и правила выделены знаком *, а специфические термины, встречающиеся впервые, подчеркнуты.

Данное издание предназначено для студентов, изучающих методы и основы структурной кристаллографии, а также для всех желающих ознакомиться со структурными исследованиями кристаллов. Автор надеется на критические и рекомендательные отзывы специалистов.

ЛЕКЦИЯ 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ, ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В1. Строение вещества

Всякий вещественный макроскопический объект имеет внутреннее микроскопическое строение. Это строение определяется взаимным расположением как отдельных относительно больших частей рассматриваемого объекта, так и атомов химических элементов, из которых состоит объект. В газах атомы (молекулы) относительно свободно движутся, взаимодействуя друг с другом практически только через упругие столкновения, и порядок в их расположении отсутствует. Строение газов может рассматриваться только усредненно.

В жидкостях подвижность атомов (молекул) по-прежнему велика, но взаимодействие сильнее, и имеет смысл говорить о локальном среднем по времени порядке в расположении атомов, например, вычисляя функцию радиального распределения и форму координационного полиэдра.

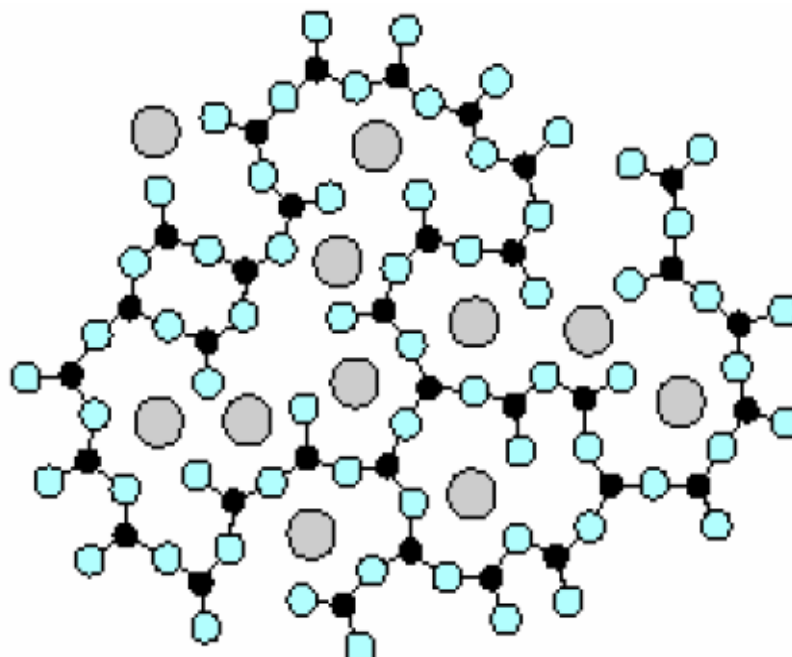


Рис. 1. Атомное строение аморфного твердого тела

Твердые тела, в свою очередь, разбиваются на три типа: аморфные, кристаллические и квазикристаллические. Аморфные тела (например, стекла) подобны очень густым жидкостям с локальным средним по объему порядком. В кристаллах же порядок является непременным атрибутом,

причем он распространяется на весь объем кристалла. Если рассматривать реальный кристалл, то в нем всегда имеются микро- или макронарушения порядка, которые сказываются на свойствах. Квазикристаллы, оставаясь упорядоченными, в отличие от кристаллов не обладают важнейшим качеством, а именно периодичностью.

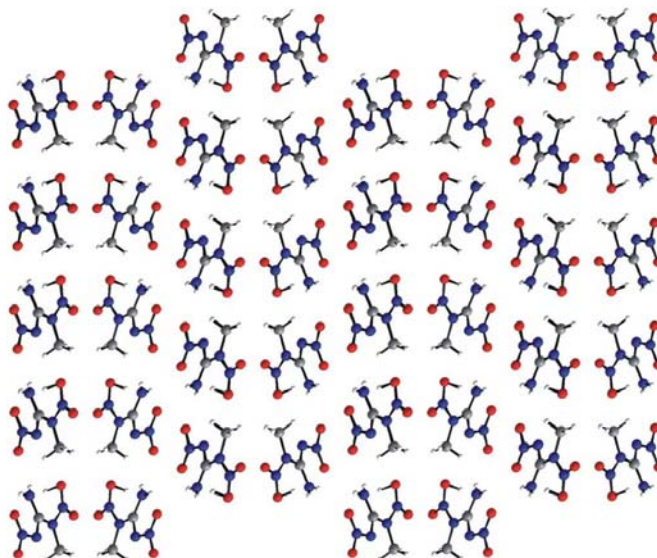


Рис. 2. Периодичность расположения молекул в органическом кристалле

В2. Задачи структурного исследования

Итак, любой вещественный объект состоит из конкретных атомов (ионов), находящихся в конкретном состоянии. Состояние атомов определяет вид их взаимодействия и, следовательно, все свойства объекта. Одним из состояний атомов является их взаимное расположение, т. е. архитектура вещества, или его структура. Задача структурного исследования и заключается в установлении структуры вещества вплоть до атомного уровня. Иногда под термином «структура» подразумевают макростроение, например, взаимную ориентацию кристаллитов в блочном образце и т. п. Мы будем использовать этот термин только в смысле атомного расположения. Атомный порядок в кристаллах сказывается внешне в их огранке и значительно облегчает установление структуры.

В3. Методы структурных исследований

К основным методам структурных исследований (структурного анализа) относятся рентгенография, электронография и нейтронография. Вспомогательные методы – резонансные (ЯМР, ЯКР, ЭПР) и спектроскопические:

мессбауэровская спектроскопия, ИК, КР и т. п. Каждый из методов имеет свои специфические особенности и возможности, а следовательно, и области применения. Поскольку наибольший интерес в технике и науке связан со свойствами кристаллических веществ, из которых состоит и большинство твердых тел, мы будем далее рассматривать структурный анализ кристаллов. Вообще наука, занимающаяся изучением и описанием кристаллов, называется кристаллографией и включает в себя изучение процессов роста, строения и свойств кристаллов.

В4. Области применения структурного анализа кристаллов

Во многих технологических процессах происходит преобразование веществ друг в друга в результате химических реакций и термического воздействия (создание сплавов, цементов и т. п.). Для понимания этих процессов и управления ими необходимы знания о составе и строении как исходных и конечных, так и промежуточных продуктов.

Геологии необходимы знания о строении минералов и горных пород для понимания процессов возникновения рудных месторождений и геологических процессов в целом.

Синтез и выращивание кристаллов для радиопромышленности, электроники, оптики, ювелирного дела невозможны без предварительного изучения строения кристаллов.

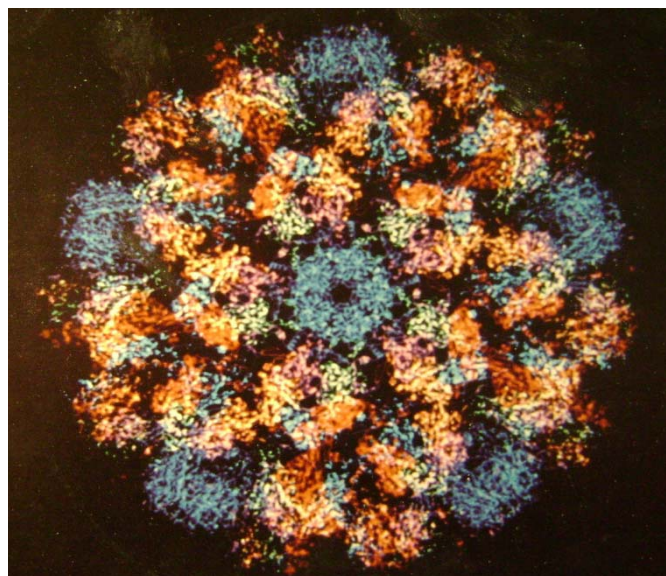


Рис. 3. Внешняя оболочка вируса, состоящая из молекул белка

Архитектура молекул органических веществ сильно влияет на способность их участвовать в биохимических реакциях в живых организмах. Часто малые принципиальные нарушения в строении молекул приводят

к сильному их геометрическому искажению, что радикально меняет их свойства. Даже зеркально равные молекулы, построенные из одинаковых атомов, имеют разные химические свойства. Связь между строением (геометрией, конформацией) и свойствами молекул – важное звено в биохимии. Так как подавляющее большинство органических веществ можно закристаллизовать, то структурный анализ их кристаллов дает наиболее точную информацию о конформации молекул.

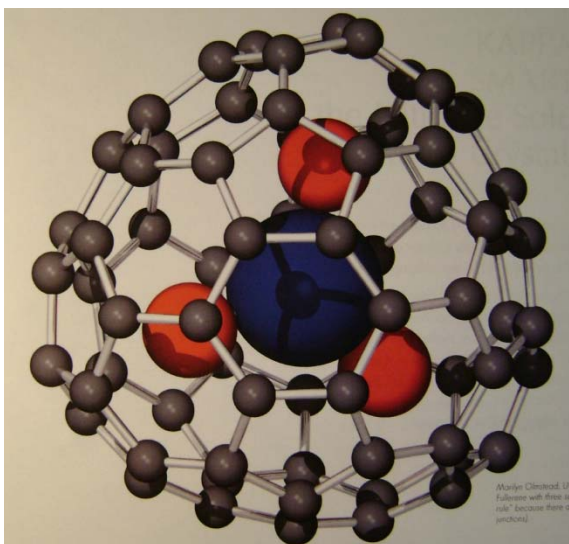


Рис. 4. Молекула модифицированного фуллерена

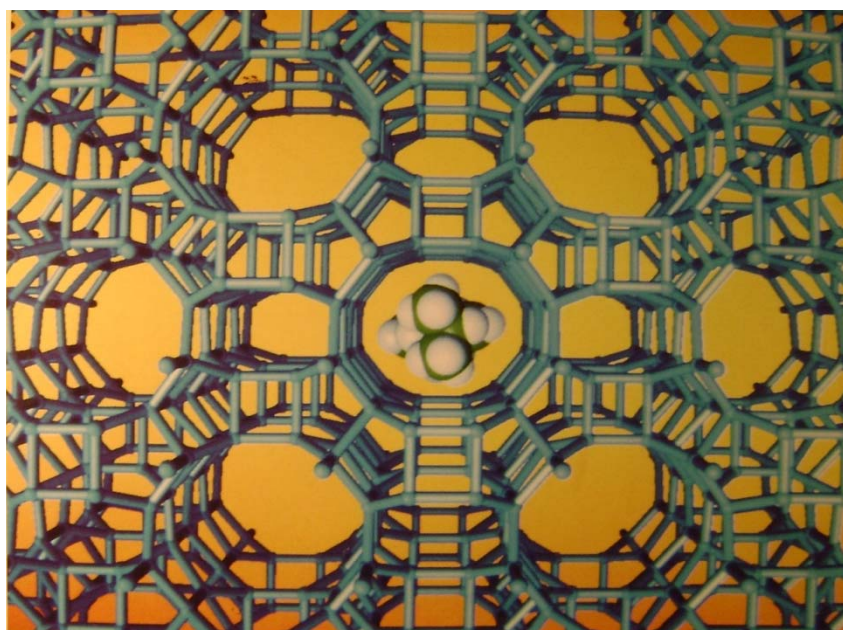


Рис. 5. Строение кристалла цеолита

Структурный анализ кристаллов позволяет проводить исследования от фазовых переходов и высокотемпературной сверхпроводимости до динамики мышечных процессов и структуры хромосом. Открытие квазикристаллов, фуллеренов (четвертая аллотропная модификация углерода), установленная структура множества белков, рибонуклеиновых кислот и других биологических веществ, а также создание многих новых лекарственных препаратов были бы невозможны без структурных исследований.

Контрольные вопросы

1. Каково отличие аморфных тел от кристаллических?
2. В чем состоит задача структурного исследования?
3. Какие существуют методы структурных исследований?
4. Что такое кристаллография?
5. Где находят применение структурные исследования?

ЛЕКЦИЯ 2

СИММЕТРИЯ ФИГУР. СПОСОБЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СИММЕТРИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ

Поскольку в кристаллах основным показателем является порядок, то для описания их структуры необходимо точное знание о симметрии как проявлении порядка. Симметрия имеет огромное значение в природе. Симметричны атомы, растения, животные, человек, машины, многие произведения искусства – от танцевальных па и музыки до архитектуры. Симметричными свойствами обладает и Вселенная. Свойства объектов всегда подчиняются симметрии строения этих объектов.

Философия содержит категорию «симметрия», под которой понимается наличие повторяемости, одинаковости в хаосе. В свою очередь, под категорией асимметрия понимается нарушение порядка. Мы будем рассматривать только такие симметрические преобразования, которые оставляют неизменными метрические свойства пространства, т. е. без скручиваний и растяжений.

Рассмотрим для начала конечные предметы – фигуры. Под термином «фигура» подразумевается любое множество неподвижных друг относительно друга точек.

Фигура, отдельные части которой мысленно могут быть совмещены друг с другом посредством операций поворотов и/или отражений называется симметричной.
Указанные операции называются операциями симметрии.

Это определение можно записать по-другому:

Фигура симметрична, если она совпадает сама с собой после применения к ней операций симметрии.

Говорят, что операция симметрии «размножает» отдельную часть в ей эквивалентные. Каждой операции симметрии соответствует геометрический образ. Эти образы называются элементами симметрии. К элементам симметрии конечных фигур относятся оси симметрии, центр симметрии (центр инверсии) и зеркальная плоскость. Оси симметрии могут быть простыми поворотными и сложными. Поворотные оси приводят к совпадению фигуры самой с собой при поворотах вокруг оси на разные углы.

Число совпадений при повороте на 360° дает порядок оси. Таким образом, оси симметрии могут быть первого, второго, третьего, четвертого и т. д. порядка, если совпадения происходят при повороте на 360° , 180° , 120° , 90° соответственно. Обозначения осей разных порядков: L_1 , L_2 , L_3 , L_4 и т. д.

Плоскость симметрии обозначают символом P или m , центр инверсии – символом C . Если плоскость симметрии является аналогом зеркала, то центр симметрии отвечает отражению в точке.

Рассмотрим сложные оси симметрии.

А. Зеркально-поворотные оси. Они осуществляют поворот на конкретный угол и отражение в плоскости. Причем обе эти операции неразрывны и не могут быть независимыми, т. е. не могут быть заменены одновременным существованием поворотной оси и зеркальной плоскости. Далее будет показано, что в кристаллах не существует осей пятого и выше шестого порядков, поэтому ограничимся допустимыми.

Зеркально-поворотная ось первого порядка; обозначение Λ_1 . Как видим ([рис. 6, a](#)), она аналогична зеркальной плоскости. Справа схематически изображено преобразование этой осью, где множимый объект – точка. Если точка над поверхностью рисунка, то она обозначена кружком, если на таком же расстоянии под поверхностью, то крестиком. Ось симметрии перпендикулярна плоскости рисунка.

Λ_2 – это аналог центра инверсии ([рис. 6, b](#)).

Λ_3 – аналогична комбинации P и L_3 ([рис. 6, c](#)).

Λ_4 – не имеет аналогов ([рис. 6, d](#)).

Λ_6 – аналогична комбинации C и L_3 ([рис. 6, e](#)).

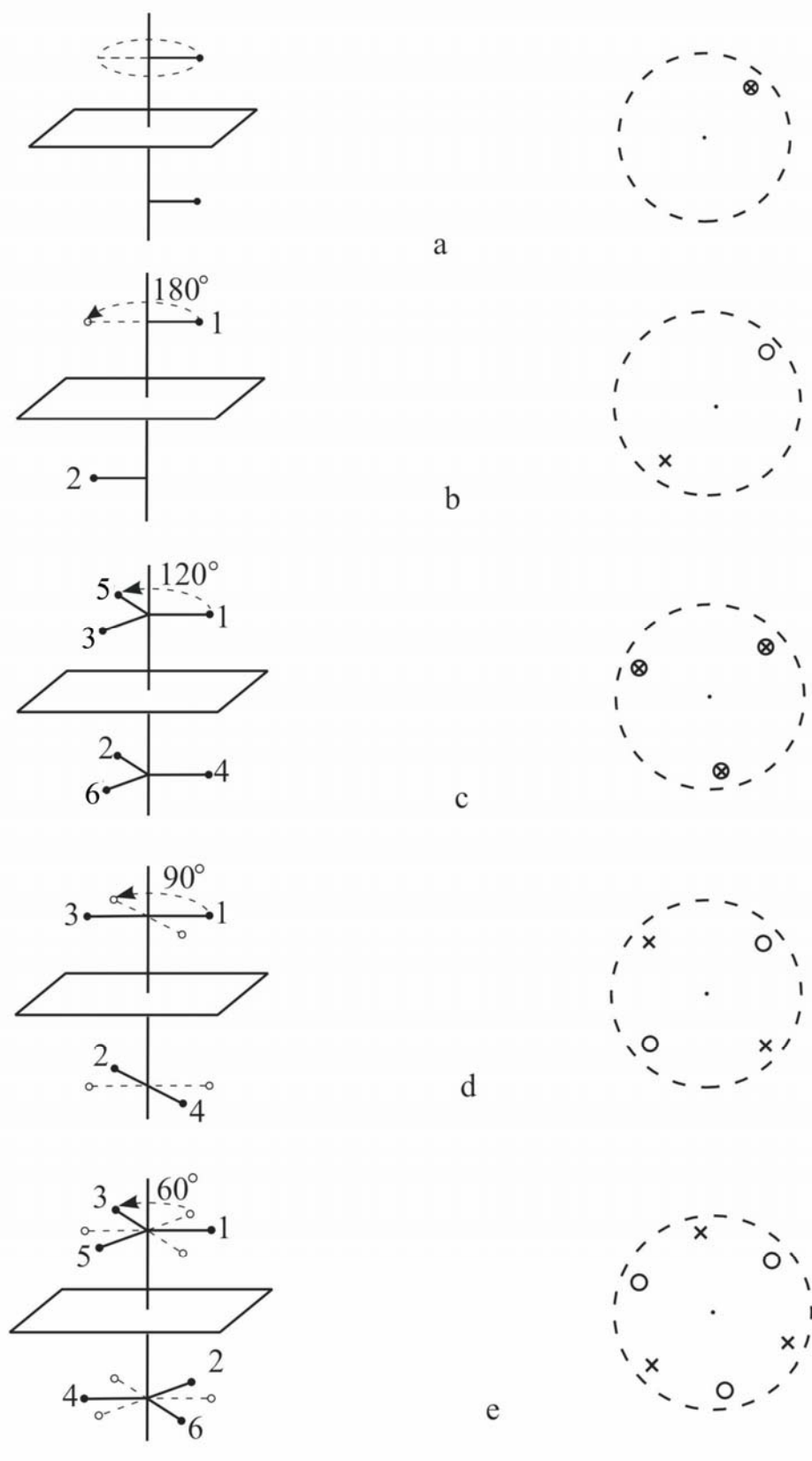


Рис. 6

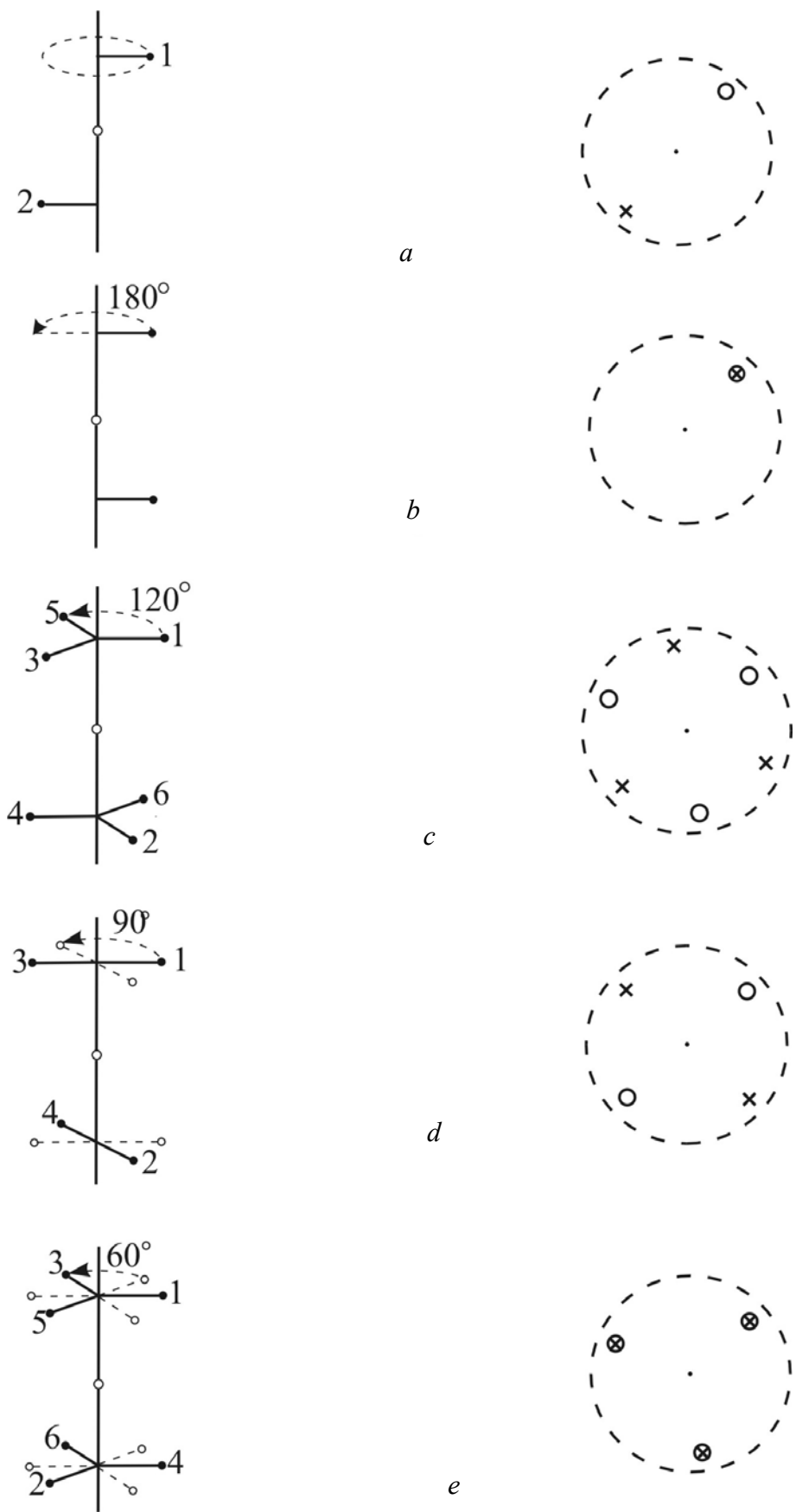


Рис. 7

Б. Инверсионные оси. Они осуществляют поворот на конкретный угол и отражение в точке на оси. Обозначения: $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ и т. д.

$\bar{1}$ – Аналог центра инверсии, часто имеющего такое же обозначение (рис. 7, а).

$\bar{2}$ – Аналог P (рис.7, b).

$\bar{3}$ – Аналог Λ_6 (рис 7, c).

$\bar{4}$ – Аналог Λ_4 (рис.7, d).

$\bar{6}$ – Аналог Λ_3 (рис.7, e).

Из вышеизложенного следует, что из сложных осей можно выбрать либо зеркально-поворотные, либо инверсионные. Обычно используются последние.

Остается вопрос: для чего вводить оси $\bar{3}$ и $\bar{6}$, если они являются просто составными? Необходимость заключается в следующем: если исходить из теоретико-группового подхода, то набор операций симметрии не может считаться группой, если не выполняются определенные правила, одно из которых состоит в том, что для любых двух последовательных операций из набора в нем должна иметься операция, которая заменяет эти две. С группами же иметь дело относительно просто, их свойства универсальны.

Таблица 1

Обозначения элементов симметрии в текстах и на рисунках

Элемент симметрии	В тексте	На рисунке
Плоскость симметрии	M ($=P$)	
Центр симметрии	$\bar{1}$ ($=C$)	
Ось 2-го порядка	2 ($=L_2$)	
Ось 3-го порядка	3 ($=L_3$)	
Ось 4-го порядка	4 ($=L_4$)	
Ось 6-го порядка	6 ($=L_6$)	
Инверсионная ось 3-го порядка	$\bar{3}$	
Инверсионная ось 4-го порядка	$\bar{4}$	
Инверсионная ось 6-го порядка	$\bar{6}$	

В. Сложение операций симметрии

* Правило I. Последовательное отражение в двух пересекающихся под углом α плоскостях равнозначно повороту на угол 2α вокруг линии пересечения плоскостей. Справедливо обратное утверждение.

Следствие 1. Если $\alpha = 90^\circ$, то линия пересечения плоскостей – ось L_2 .

Следствие 2. Если $\alpha = 60^\circ$, то линия пересечения плоскостей – ось L_3 .

Следствие 3. Если $\alpha = 45^\circ$, то линия пересечения плоскостей – ось L_3 .

Следствие 4. Если $\alpha = 30^\circ$, то линия пересечения плоскостей – ось L_3 .

* Правило II. Плоскости симметрии располагаются либо перпендикулярно осям, либо делят пополам угол между двумя одинаковыми осями.

* Правило III. Две оси 2-го порядка, пересекающиеся под углом

$\alpha = 360^\circ/2n$, приводят к появлению (порождают) перпендикулярной оси симметрии n -го порядка.

Если две оси симметрии переводятся друг в друга какой-то третьей операцией симметрии, то это равнозначные оси.

* Правило IV. Равнозначные оси могут пересекаться только под следующими углами:

Оси 2-го порядка – $60^\circ, 90^\circ, 120^\circ$,

Оси 3-го порядка – $70^\circ 31' 44''$,

Оси 4-го порядка – 90° .

Каждая операция симметрии может быть записана в аналитическом виде. Если выбрать правую декартову систему координат X_1, X_2, X_3 , то преобразование симметрии $g\{x\}$ трехмерного пространства с помощью рассмотренных операций описывается следующими уравнениями:

$x' = g\{x\}$ или в развернутом виде:

$$x'_1 = g_{11}x_1 + g_{12}x_2 + g_{13}x_3 + t_1$$

$$x'_2 = g_{21}x_1 + g_{22}x_2 + g_{23}x_3 + t_2$$

$$x'_3 = g_{31}x_1 + g_{32}x_2 + g_{33}x_3 + t_3,$$

в матричном виде: $x'_i = (g_{ij})x_j + t_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (g_{ij}) = \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{vmatrix} = D$

или в операторной форме: $x' = Dx + t$.

Матрица D описывает преобразования точечной симметрии, т. е. простые или инверсионные повороты (частные случаи – инверсия и отражение); t – перенос (трансляция); x_i и x'_i – координаты исходной и преобразованной точки пространства. Преобразования точечной симметрии всегда оставляют не размноженной хотя бы одну точку фигуры.

Примеры аналитической записи операций симметрии. Центр инверсии: если он расположен в начале координат, то любая точка с координатами x_1, x_2, x_3 преобразуется в точку с координатами $-x_1, -x_2, -x_3$; не размножена только точка в начале координат и

$$D = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

Ось L_2 : если она совпадает с x_3 , то точка с координатами x_1, x_2, x_3 преобразуется в точку с координатами $-x_1, -x_2, x_3$. Точки на оси не размножены и

$$D = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Операции переноса и простых поворотов называются операциями 1-го рода, а операции с отражениями – 2-го рода. Матрицы операций 1-го рода всегда имеют определитель равный +1, а 2-го рода всегда –1.

Рассмотренные операции симметрии, комбинируясь друг с другом и охватывая полную симметрию фигуры, создают набор. Оказывается, что последовательное выполнение двух или более операций из выделенного набора эквивалентно какой-либо третьей операции из набора, учитывая и единичную операцию (поворот на 360°); у любой операции обнаруживается и обратная. Эти свойства набора имеют математический базис из теории множеств, а именно: совокупность всех операций симметрии, присущих фигуре, составляет группу и, следовательно, должна подчиняться групповым аксиомам. Аксиомы следующие:

1) в группе определено «умножение», т. е. последовательное выполнение двух операций из группы эквивалентно какой-то третьей операции из этой же группы;

2) умножение ассоциативно;

3) существует единичный элемент;

4) для любой операции существует обратная операция.

Выведем все возможные группы симметрии, используя операции с элементами $L_1, L_2, L_3, L_4, L_6, P, \bar{1}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$. Поскольку все эти операции точечные, то группы симметрии называются точечными группами, а также видами симметрии и классами симметрии. Для вывода введем пять простых кристаллографических форм, которые сами являются группами:

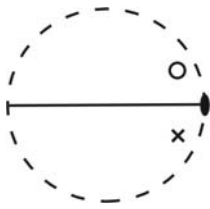
1) нет элементов симметрии (кроме единичного)



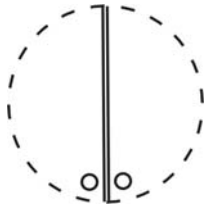
2) имеется только центр инверсии



3) имеется только ось L_2

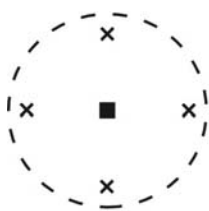


4) имеется только плоскость m

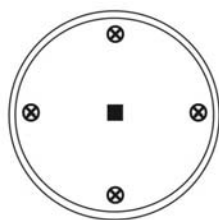


5) имеется ось L_2 и перпендикулярная ей плоскость m

Комбинируем их с известными элементами. Например, используем L_4 :



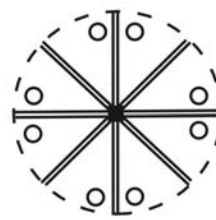
L_4
4



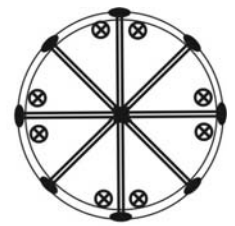
L_4+m+C
4/m



L_4+4L_2
422



L_4+4m
4mm



$L_4+5m+4L_2+C$
4/mmm

Во второй строке приведены обозначения соответствующих классов симметрии. Если использовать три взаимно перпендикулярных L_4 , то добавятся еще два класса 43 и $m\bar{3}m$ и т. д. Используя оси всех порядков можно получить всего 32 неодинаковых класса симметрии, которые были выведены в 1830 г. Гесселем.

Таблица 2

Категория	Сингония
Низшая	1. Триклинная: включает два класса, соответствующих 1-й и 2-й простым кристаллографическим формам
	2. Моноклинная: одна ось 2-го порядка и/или плоскость симметрии, перпендикулярная оси
	3. Ромбическая: несколько осей только 2-го порядка и/или несколько плоскостей
Средняя	4. Тригональная: одна ось 3-го порядка
	5. Тетрагональная: одна ось 4-го порядка
Высшая	6. Гексагональная: одна ось 6-го порядка
	7. Кубическая: несколько осей выше 2-го порядка

Классы симметрии подразделяются на три категории:

низшая – нет осей выше 2-го порядка,

средняя – одна ось выше 2-го порядка,

высшая – несколько осей выше 2-го порядка.

В свою очередь, категории подразделяются на сингонии ([табл. 2](#)).

Контрольные вопросы

1. Какую фигуру можно назвать симметричной?
2. Какие существуют оси симметрии?
3. В чем состоит различие между операцией и элементом симметрии?
4. Какие преобразования называются точечными?
5. Какая группа симметрии называется точечной?
6. Дать определение сингонии.

ЛЕКЦИЯ 3 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА

Симметрия внешней формы кристалла описывается симметрией фигуры, но, в отличие от фигур, рассмотрим и внутреннее строение кристаллов. Выберем в кристалле точку T_0 и опишем все физические свойства в этой точке, зависящие от окружения точки атомами. Оказывается, что в кристалле можно найти множество точек, эквивалентных выбранной по свойствам. Найдем ближайшую от T_0 эквивалентную точку T_1 . Обозначим расстояние T_0-T_1 как a . Поскольку T_1 эквивалентна T_0 , то на том же расстоянии a от T_1 и в том же направлении есть эквивалентная T_2 и т. д. По той же прямой и на том же расстоянии a от T_0 , но в противоположную сторону находится эквивалентная точка T_{-1} и т. д. Таким образом, в кристалле мы выделили ряд эквивалентных точек, узлов, с расстоянием (периодом) a между ними; это узловой ряд. Найдем ближайшую к T_0 эквивалентную точку, но не в описанном ряду. Пусть расстояние от T_0 будет b ($b \geq a$). Теперь можно построить ряд эквивалентных точек, проходящий через T_0 и последнюю выбранную. Такие же ряды с периодом b проходят и через все точки ряда с периодом a ([рис. 8](#)). В результате имеем сетку точек, или узловую сетку. Найдя ближайшую (расстояние $c \geq b \geq a$) эквивалентную точке T_0 точку вне выделенной сетки, можно выделить сетку аналогичную описанной и содержащую эту новую точку и т. д.

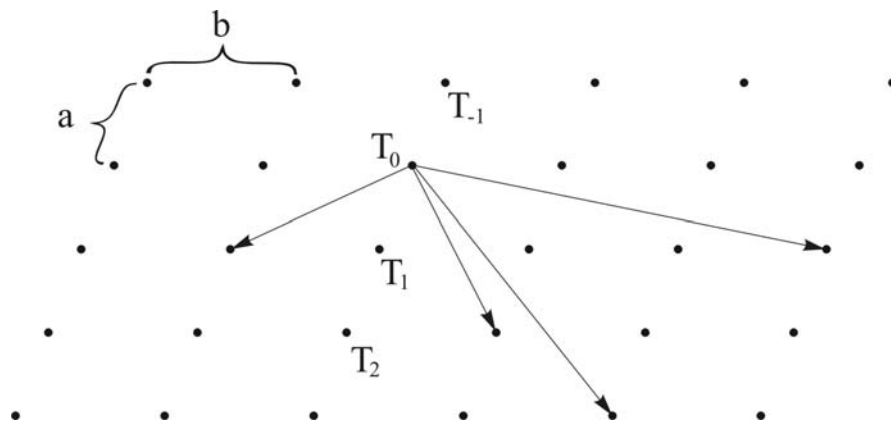


Рис. 8

Совокупность всех эквивалентных точек кристалла называется кристаллической решеткой, вид которой не зависит от выбора начальной точки. Ясно, что ее (а равно и кристалл) можно рассматривать построенной из параллелепипедов со сторонами a , b и c и углами между ними α , β , и γ . Такой параллелепипед называется элементарной ячейкой, а его ребра и углы –

параметрами ячейки. Все ячейки одинаково упакованы атомами и, как кирпичи стенку, ячейки без пропусков составляют кристалл. Иначе говоря, перемещая (транслируя) ячейку трансляциями \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} , получаем весь кристалл, а совокупность всех трансляций (некоторые из них, кроме \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} , показаны на [рис. 8](#) стрелками) в кристалле представляет собой кристаллическую решетку. Важно запомнить, что вся структура кристалла описывается координатами атомов, содержащихся в одной единственной ячейке, а решетка не является структурой, но частично описывает симметрию кристалла.

Кристаллическую решетку можно описать также с помощью теории групп, а именно: если рассмотреть множество, элементами которого является совокупность всевозможных векторов, исходящих из одного начала, то легко показать, что оно удовлетворяет четырем групповым условиям:

- 1) у каждого вектора \vec{r} из множества есть обратный $-\vec{r}$;
- 2) на множестве можно определить операцию «умножения», которая ставит в соответствие любой паре векторов третий вектор из множества. Эта операция есть векторное сложение;
- 3) умножение ассоциативно, т. е. $(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) + \vec{r}_3 = \vec{r}_1 + (\vec{r}_2 + \vec{r}_3)$;
- 4) множество содержит единичный элемент – нулевой вектор.

Таким образом, множество векторов, являясь группой, обладает известными групповыми свойствами. Подгруппой векторной группы является дискретная векторная группа. Особенностью последней является следующее ограничение: ни один вектор этой группы не может быть по длине меньше известного минимального вектора. Как следствие, никакая сумма векторов не может быть меньше этого вектора. Нетрудно показать, что в дискретной векторной группе можно выбрать такие три вектора \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} , что любой другой вектор можно будет разложить по выбранным с целыми коэффициентами. Параллелепипед, построенный на этих векторах, будет пустым, т. е. ни один вектор из группы не оканчивается ни на гранях, ни на ребрах этого параллелепипеда. Это полное совпадение понятий «кристаллическая решетка» и «дискретная векторная группа». Итак,

кристаллическая решетка есть дискретная векторная группа, элементами которой являются трансляции.

Покажем, что в решетке кристалла не могут существовать оси симметрии 5-го и выше 6-го порядков. Рассмотрим [рис. 9](#). Пусть через точки A_1 и A_2 , находящиеся на расстоянии в период решетки T друг от друга, перпендикулярно рисунку проходят оси симметрии. Ось в точке A_1 , поворачивая решетку на угол α , дает точку B_2 , эквивалентную точке A_2 . Ось в точке A_2 аналогично размножает точку A_1 в точку B_1 . Линия B_1B_2 параллельна узловому ряду A_1A_2 , т. е. она является узловым рядом с периодом T . Таким образом,

$B_1B_2 = nT$, где n – целое. Но $B_1C = T\cos(180 - \alpha)$

и $B_1B_2 = T + 2T\cos(180 - \alpha) = T[1 + 2\cos(180 - \alpha)] = nT$,

откуда $n = 1 + 2\cos(180 - \alpha) = 1 - 2\cos\alpha$.

Это справедливо, если $\cos\alpha = 0; \pm 1/2; \pm 1$, т. е. если $\alpha = \pm 90^\circ; \pm 60^\circ; \pm 120^\circ; 180^\circ$, что соответствует осям 4-го, 6-го, 3-го и 2-го порядков.

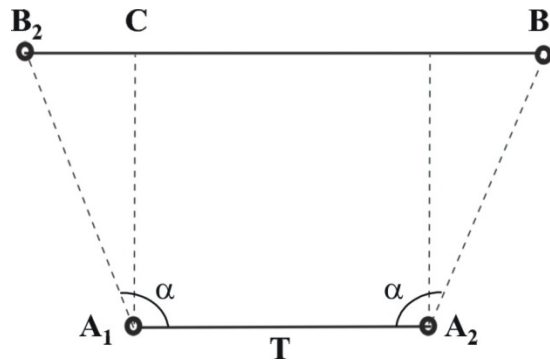


Рис. 9

Как связать симметрию кристалла с симметрией решетки? Для этого существуют правила Браве (1855 г.), которые позволяют так выбрать ячейку, чтобы наилучшим образом отразить в ее симметрии сингонию кристалла. При этом бывают случаи, когда приходится выбирать не минимальную по объему ячейку. Правила в порядке уменьшения значимости таковы:

1. * Сингония ячейки должна равняться сингонии кристалла.
2. * Число прямых углов должно быть максимальным.
3. * При соблюдении правил 1 и 2 объем ячейки должен быть минимальным.

На [рис. 10](#) изображена проекция решетки одного из кристаллов с ромбической сингонией; выделены некоторые возможные ячейки.

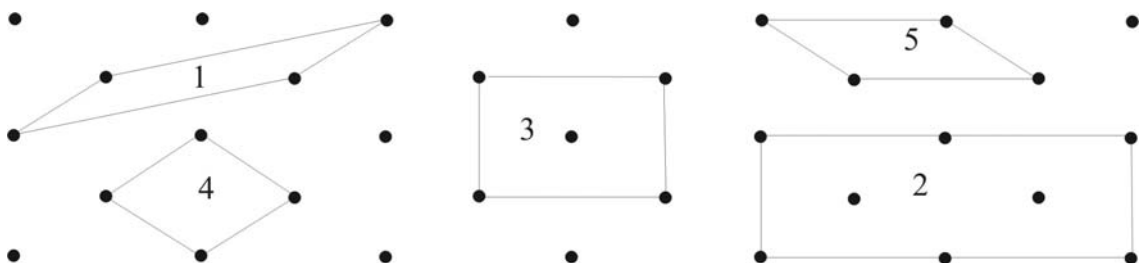


Рис. 10

Ячейки 1, 4, 5 не удовлетворяют первому и второму правилам, а 2 не удовлетворяет третьему. Выбранная ячейка 3 единственно приемлема, хотя не минимальна по объему и, как следствие, содержит в центре дополнительный узел решетки. Ячейки с дополнительными узлами называются непримитивными, или центрированными в отличие от примитивных, содержащих узлы только в вершинах.

Использование правил Браве приводит к 14 типам решеток. На [рис. 11](#) все они изображены по сингониям. Буквы над ячейками – обозначения соответствующих ячеек. Узлы решеток помечены кружками. Ячейки с обозначением *F* содержат узлы в серединах всех граней и называются гранецентрированными; объемноцентрированные *I*-ячейки содержат узел в центре объема; базоцентрированные ячейки *A*, *B* и *C* имеют дополнительные узлы только в паре противоположных граней. Ромбоэдрическая *R*-ячейка существует только в тригональной сингонии.

Сингония кристалла определяет соотношения между параметрами ячейки, а именно:

триклинная	$a \neq b \neq c; \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma.$
моноклинная (особое направление вдоль <i>c</i>)	$a \neq b \neq c; \quad \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma.$
ромбическая	$a \neq b \neq c; \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$
тригональная (<i>R</i> -ячейка)	$a = b = c; \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ.$
тетрагональная	$a = b \neq c; \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$
гексагональная	$a = b \neq c; \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ.$
кубическая	$a = b = c; \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$

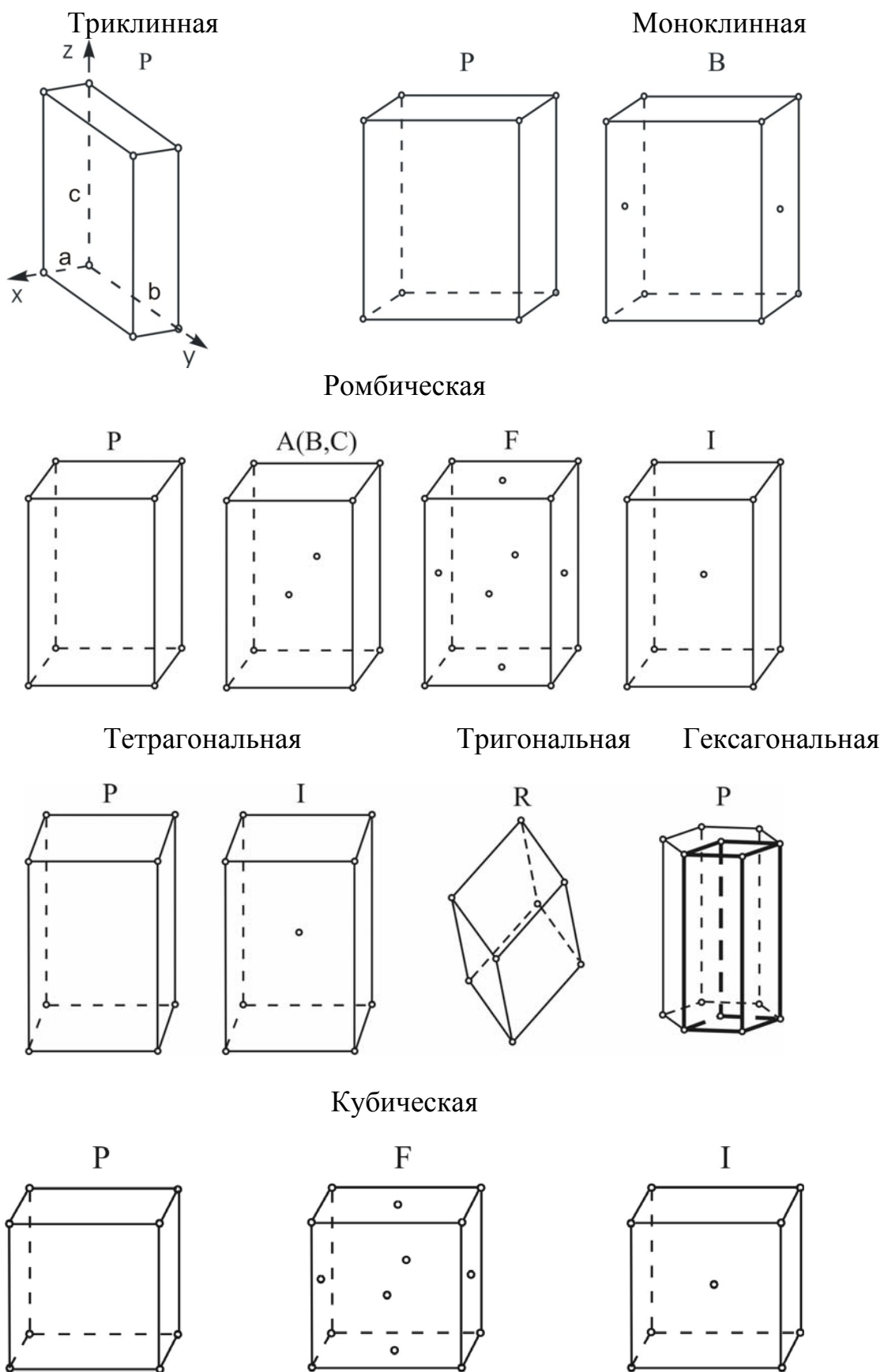


Рис. 11

Контрольные вопросы

1. Как и по какому правилу выбираются узлы?
2. Что характеризует кристаллическую решетку?
3. Что называется элементарной ячейкой?
4. Какие и для чего существуют правила выбора ячейки?
5. Что такое группа?

ЛЕКЦИЯ 4

СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ. СПОСОБЫ ЕЕ ОПИСАНИЯ

Выберем координатную систему в соответствии с правилами Браве. Координатные оси a , b , c примем за осевые единицы, и тогда любой узел решетки можно описать его координатами: $u = x/a$; $v = y/b$; $w = z/c$, где x , y , z – абсолютные координаты узла; u , v , w – относительные координаты, или индексы узла. Обозначение: $[[uvw]]$. Радиус-вектор \vec{R} узла с координатами u , v , w :

$$\vec{R}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}.$$

В решетке можно провести бесконечное количество узловых рядов. Выбрав серию параллельных, можно просто описать ее с помощью ряда, проходящего через начало координат. Взяв координаты ближайшего к началу координат узла ряда, получим индексы данной серии, равные индексам взятого узла. Обозначение: $[uvw]$. Индексы ряда характеризуют как наклон ряда к осям координат, так и период вдоль ряда.

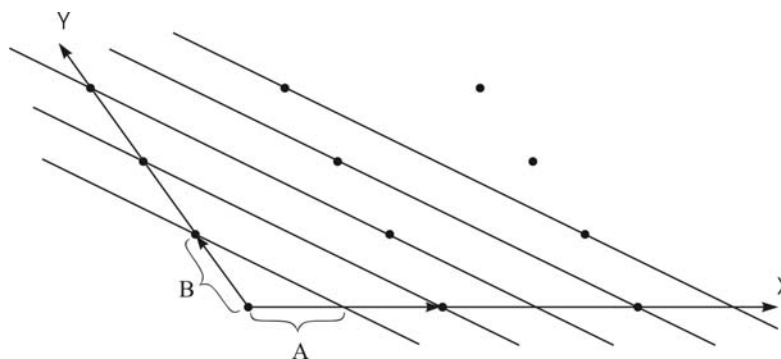


Рис. 12

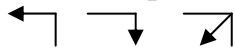
Узловые сетки также можно разбить на серии параллельных сеток с равными расстояниями между ними. Сетки называются также плоскостями, а расстояния – межплоскостными. Плоскости данной серии разбивают элементарные периоды решетки на целое число частей: h , k , и l . Убедимся, что эти числа характеризуют как ориентацию плоскостей, так и межплоскостные расстояния. Ближайшая к началу плоскость отсекает на осях отрезки $A = a/h$, $B = b/k$, $C = c/l$ ([рис. 12](#)).

Зная длины a , b , c и углы α , β , γ , можно установить наклон плоскости к осям и межплоскостные расстояния. Обозначение индексов плоскости: (hkl) .

Взаимодействие операций симметрии

Добавление трансляции к рассмотренным ранее операциям симметрии создает дополнительные операции.

А. Плоскости скользящего отражения, обозначаемые в тексте a , b , c , n , d , и на рисунках штриховыми, точечными и штрих-пунктирными линиями, а также



Например, в структуре NaCl атомы Na (\times) и Cl (\circ) чередуются как на [рис. 13](#).

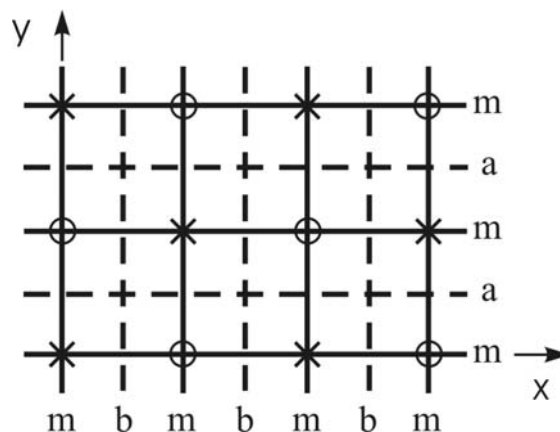


Рис. 13

Два типа плоскостей скользящего отражения, a и b , наблюдаются в данной структуре наряду с m -плоскостями. Плоскость a выполняет отражение структуры и смещение ее на $a/2$ вдоль оси x . Плоскость b , отражая, смещает на $b/2$ вдоль оси y . Плоскость n смещает по гранной диагонали на половину ее длины, а плоскость d на $1/4$. Плоскости n и d называют клиноплоскостями.

Б. Винтовые оси. Эти операции, кроме обычных поворотов, выполняют сдвиг вдоль оси на $1/2$ (ось 2-го порядка) периода; $1/3$ или $2/3$ (ось 3-го порядка); $1/4$, $1/2$ или $3/4$ (4-го); $1/6$, $1/3$, $1/2$, $2/3$ или $5/6$ (6-го). Обозначения: 2_1 , 3_1 , 3_2 , 4_1 , 4_2 , 4_3 , 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5 . На [рис. 14, а](#) листья на стебле располагаются с симметрией оси 4_1 , проходящей вдоль стебля; [рис. 14, б](#) – симметрия оси 4_2 .

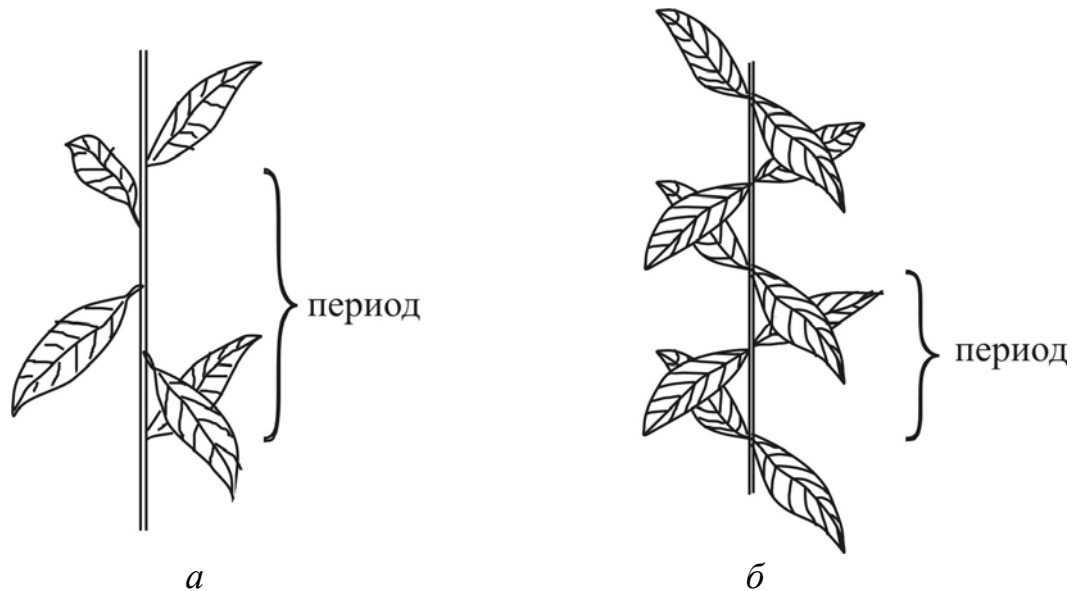


Рис. 14

Винтовые оси могут быть одновременно и простыми вдвое (4 и 6) или втрое (6) меньшего порядка. Так, ось 4_2 содержит ось 2, ось 6_2 – оси 3_2 и 2, ось 6_3 – оси 3 и 2_1 .

В. Сложение плоскости симметрии с трансляцией.

1. *Отражение в двух параллельных плоскостях (I и II) эквивалентно одной трансляции с расстоянием вдвое большим, чем между зеркальными плоскостями*

Доказательство понятно из [рис.15](#): точка A отражается в точку B , затем B – в A' .

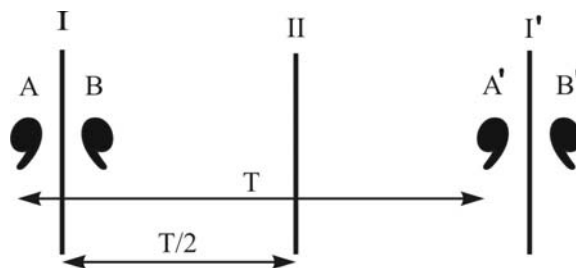


Рис. 15

2. *Равнодействующим преобразованием R , заменяющим отражение в плоскости I и перпендикулярный ей перенос на расстояние T , является отражение в плоскости II, параллельной I и отстоящей на $T/2$.*

Действительно, заменив трансляцию T на два отражения (теорема 1), имеем:

$$R = \text{отраж. I} \times T = \text{отраж. I} \times \text{отраж. I} \times \text{отраж. II} = \text{отраж. II}.$$

Иначе говоря, трансляция, перенося не только точку A , но и плоскость I на место I' , порождает плоскость II . Теоремы остаются в силе и в случае с плоскостями скользящего отражения.

Г. Сложение плоскостей симметрии.

Если одна из перпендикулярных плоскостей содержит вертикальное скольжение (вдоль линии их пересечения), то линия пересечения – ось 2_1 ; если обе плоскости содержат вертикальное скольжение, то ось 2 .

Если одна из перпендикулярных плоскостей содержит горизонтальное скольжение $T/2$, то порождается ось 2 , но смещенная на $T/4$ в направлении трансляции. Если обе плоскости содержат горизонтальное скольжение, то ось 2 смещается на $1/4$ диагонали между плоскостями.

Если одна из плоскостей – клиноплоскость, то вертикальная составляющая трансляции делает ось винтовой, а горизонтальная смещает ее на $1/4$. Две клиноплоскости смещают ось 2 на $1/4$ диагонали.

Очень удобный подход к описанию преобразований симметрии состоит в применении так называемых матриц Зейтца. Это квадратные матрицы, которые состоят из матрицы D и трансляции, т. е. явно содержат информацию не только о том, как данный элемент симметрии преобразует объект, но и как этот элемент расположен относительно начала координат. Например, если плоскость скользящего отражения b перпендикулярна оси Z и смещена из начала координат на $1/4$, то ее действие описывается следующей матрицей:

$$N = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Здесь матрица 3×3 – это обычное отражение в зеркальной плоскости, расположенной в начале координат, элемент n_{24} несет информацию о скольжении вдоль оси Y , а n_{34} – о смещении плоскости по оси Z , т. е. последний столбец полностью ответствен за трансляционные компоненты симметрического преобразования.

Группы симметрии, состоящие из наборов всех рассмотренных нами элементов симметрии, называются пространственными, или Федоровскими (по фамилии русского кристаллографа XIX в.) группами симметрии. Всего их 230. Структура любого кристалла описывается симметрией одной из этих групп.

В литературе используются три способа символьного обозначения пространственных групп: обозначения Шенфлиса, Германа – Могена и Холла. Первые обычно применяют при описании физических свойств кристаллов, вторые – структуры. Вторые обозначения всегда начинаются с символа, соответствующего решётке Браве. Далее следуют символы основных элементов симметрии, причем главная роль отдана плоскостям симметрии,

например, $I4_1/amd$, $Pnma$, $R3c$, $C2/c$. Соответствующие обозначения Шенфлиса – D_{4h}^{19} , D_{2h}^{16} , C_{3v}^6 , C_{2h}^6 . Символика Германа – Могена гораздо более информативна. Рассмотрим первую группу. Символ I означает, что решетка центрирована по объему; имеется единственная ось 4-го порядка (винтовая), т.е. сингония тетрагональная; косая черта означает, что перпендикулярно оси 4_1 расположена плоскость симметрии со скольжением вдоль оси x (вдоль параметра a , потому и обозначение этой плоскости « a »); перпендикулярно этой плоскости a расположены зеркальная плоскость m и клиноплоскость d . Кроме того, имеются порождаемые произведением этих операций инверсионная ось $\bar{4}$ оси 2 и 2_1 и дополнительные плоскости. Тем не менее, здесь не видны взаимные смещения элементов симметрии друг относительно друга и относительно начала координат.

International Tables for Crystallography (2006). Vol. A, Space group 33, pp. 234–235.

$Pna2_1$

C_{2v}^9

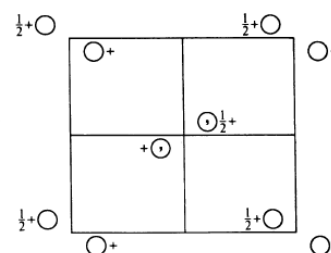
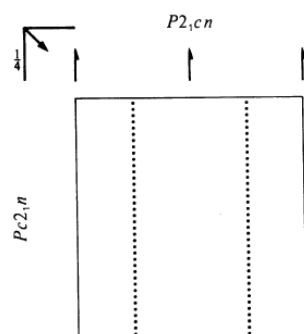
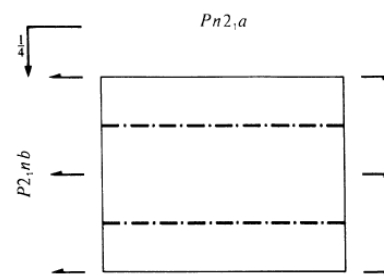
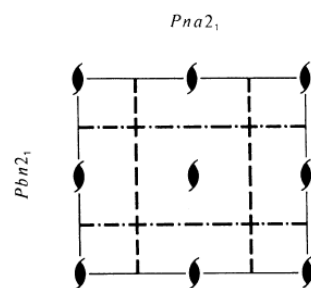
$mm2$

Orthorhombic

No. 33

$Pna2_1$

Patterson symmetry $Pmmm$



Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates				Reflection conditions
					General:
4 a 1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x},\bar{y},z+\frac{1}{2}$	(3) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},z$	(4) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	$0kl : k+l=2n$ $h0l : h=2n$ $h00 : h=2n$ $0k0 : k=2n$ $00l : l=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p2gg$ $a' = a$ $b' = b$ Origin at 0,0,z	Along [100] $c1m1$ $a' = b$ $b' = c$ Origin at $x, \frac{1}{2}, 0$	Along [010] $p11g$ $a' = c$ $b' = \frac{1}{2}a$ Origin at 0,y,0
--	--	---

Maximal non-isomorphic subgroups

- I** [2] $P1a1$ (Pc , 7) 1; 3
- [2] $Pn11$ (Pc , 7) 1; 4
- [2] $P112_1$ ($P2_1$, 4) 1; 2

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIIc [3] $Pna2_1$ ($a' = 3a$) (33); [3] $Pna2_1$ ($b' = 3b$) (33); [3] $Pna2_1$ ($c' = 3c$) (33)

Minimal non-isomorphic supergroups

- I** [2] $Pnna$ (52); [2] $Pccn$ (56); [2] $Pbcn$ (60); [2] $Pnma$ (62)
- II** [2] $Ccm2_1$ ($Cmc2_1$, 36); [2] $Ama2$ (40); [2] $Bbe2$ ($Aea2$, 41); [2] $Ima2$ (46); [2] $Pca2_1$ ($b' = \frac{1}{2}b$) (29); [2] $Pnm2_1$ ($a' = \frac{1}{2}a$) ($Pmn2_1$, 31); [2] $Pba2$ ($c' = \frac{1}{2}c$) (32)

Обозначения Холла основаны на применении матриц Зейтца и наиболее удобны, особенно при программировании. Главную роль здесь играют оси симметрии, а плоскости заменяются инверсионными осями второго порядка. Важнейшим преимуществом таких обозначений является возможность, используя групповое умножение, сгенерировать все (в кубической сингонии до 192!) операции симметрии из очень короткого символического обозначения группы, т. е. попросту перемножая матрицы из обозначения-генератора и вновь получаемые матрицы. Выше приведенные обозначения групп в символике Холла выглядят так: $\bar{I}4_{bd}2$, $\bar{P}2_{ac}2_n$, $R3\bar{2}_c$, $\bar{C}2_c$. Каждому символу, с учетом индексов, ставится в соответствие конкретная матрица Зейтца, формирование которой легко запрограммировать. Верхние индексы описывают ориентацию оси (если в этом есть необходимость), а нижние – вектор трансляции, т.е. четвертый столбец матрицы.

Число точек, размноженных по ячейке операциями симметрии группы, называется кратностью положения исходной точки. Так, в группе $P\bar{1}$ точка, находящаяся в центре инверсии не размножается, так как иных элементов симметрии здесь нет и кратность этого положения 1. Все другие положения имеют кратность 2.

Чертежи всех пространственных групп с положениями размножаемых точек приведены в *International Tables for Crystallography*, т. е. как это показано внизу.

Контрольные вопросы

1. Как определяются индексы плоскости?
2. Каков результат взаимодействия операций симметрии с трансляцией?
3. Что такое пространственная группа симметрии?
4. Как обозначаются пространственные группы?
5. Где можно найти полную информацию о пространственных группах?

ЛЕКЦИЯ 5

ПОЛУЧЕНИЕ, ПРЕОБРАЗОВАНИЕ, РЕГИСТРАЦИЯ И СВОЙСТВА РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Источники рентгеновского излучения

Рентгеновское излучение имеет электромагнитную природу и относится к волнам с длиной волны в единицы ангстрем ($1\text{Å} = 10^{-8}\text{ см}$). Источниками рентгена в первую очередь являются рентгеновские трубки, которые в общих чертах представляют собой запаянную катодную трубку, в которой в результате термоэлектронной эмиссии с нагретой током вольфрамовой нити (катода) в вакуум испаряются электроны. Разность потенциалов, создаваемая приложенным высоким напряжением (десятки киловольт), разгоняет электроны на пути от катода к аноду, при этом ток в цепи достигает величины 50 мА. В аноде разогнанные электроны резко тормозятся в поле ядер. Взаимодействие электронов с атомами подвержено влиянию многих факторов, и рентгеновский спектр является сплошным с коротковолновой границей, определяемой энергией электронов: если вся энергия переходит в квант, то

$$h\nu_{\max} = Ue \text{ или } hc/\lambda_{\min} = Ue; \lambda_{\min} = hc/Ue = 12,395/U,$$

где λ – в ангстремах (Å); U – в киловольтах (кВ). Общая энергия сплошного спектра $E \sim iZU^2$, где i – ток; U – напряжение; Z – атомный номер материала анода.

Только 1–2 % энергии электронов расходуется на излучение рентгена, а остальная часть преобразуется в тепло и анод сильно разогревается, что требует его охлаждения (обычно проточной водой). Часть энергии падающих на анод электронов затрачивается на выбивание низкоорбитальных электронов атомов анода. Поскольку электроны в атомах находятся в конкретных состояниях, определяемых взаимодействием с ядрами, то переход электронов с высоких уровней на освободившиеся сопровождается излучением с характерной частотой. Это характеристическое (зависящее от материала анода) рентгеновское излучение, которое имеет большую интенсивность и резко выделяется на фоне сплошного спектра в виде пиков. На [рис. 16](#) приведен спектр излучения молибденового анода.

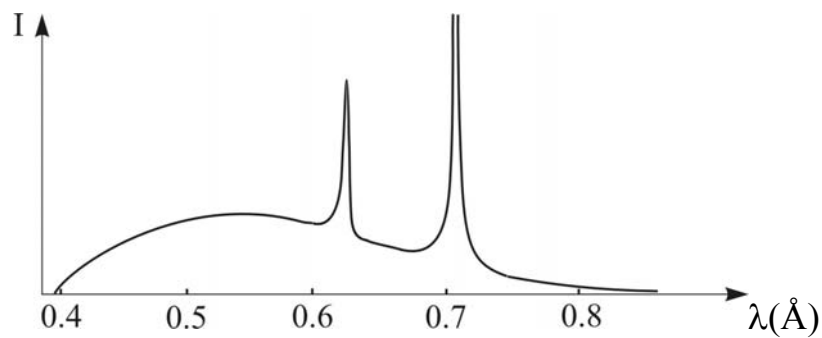


Рис. 16

В зависимости от величины приложенного напряжения возбуждаются K , L , M ... серии характеристического излучения. Например, для вольфрама это 69 кВ; 12,1 кВ; 2,8 кВ

Рентгеновские трубки с вращающимся анодом позволяют увеличить ток более чем до 200 мА за счет быстрого вращения и меньшего нагрева анода. В такой трубке требуется постоянная откачка воздуха и периодическая чистка анода. Зато интенсивность пучка можно увеличить на порядок, что очень важно для исследования быстро разрушающихся объектов и для анализа быстро протекающих процессов.

Рентгеновские лучи невидимы и обладают большой проникающей способностью; степень их поглощения зависит от длины волны. К сожалению, рентген вреден для живых организмов, и работа с ним требует специальных мер защиты.

Первым средством является правило: не тронь, если не уверен, а тем более не обучен. Источники рентгеновского излучения всегда должны быть окружены защитой от излучения в виде металлических боксов с окнами из стекла, содержащих свинец. Двери защиты снабжаются блокировкой, которая выключает генератор, если двери попытаться открыть. Юстировка, наладка и проверка рентгеновских приборов выполняется только квалифицированным персоналом, имеющим специальный допуск. Все такие работы с включенным генератором выполняются на минимальных режимах тока и напряжения. Помещение с аппаратурой должно быть оснащено вытяжной вентиляцией для удаления вредных окислов азота, возникающих при прохождении рентгеновского пучка сквозь воздух. Ежегодно персонал проходит медицинскую проверку и сдает экзамены по технике безопасности при работе с источниками напряжения свыше 1000 В и с источниками ионизирующего излучения. Каждый работающий с рентгеновскими приборами снабжается регистратором вредного излучения, показания с которого ежемесячно считываются и анализируются службой охраны здоровья. В настоящее время имеется альтернативный метод получения рентгеновского излучения для научных исследований.

В 1907 г. Шотт, пытаясь объяснить дискретность атомного спектра, исследовал эту задачу методами классической электродинамики. Он показал, что движущийся по круговой орбите свободный заряд должен постоянно терять энергию на излучение, причем при равномерном распределении зарядов по орбите интерференция излучения гасит суммарный эффект. Его работа – первое в истории физики строгое решение задачи об излучении релятивистского заряда на окружности.

Создание циклотрона, а затем (1942 г.) и бетатрона позволило проверить полученные данные, причем постоянно делались попытки обнаружить излучение электронов на круговой орбите, поскольку их равномерное распределение недостижимо: должны существовать флуктуации. В бетатроне растущее со временем магнитное поле порождает вихревое электрическое поле, которое разгоняет электроны. Однако когда энергия e^- достигала ~ 500 МэВ, обнаружились сильнейшие радиационные потери. Для преодоления этого предела были созданы синхротроны. В них магнитное поле только управляет движением e^- , а их энергия увеличивается за счет вихревого электрического поля, синхронизируемого с движением e^- , т. е. метод ускорения – резонансный. Здесь предел – десятки ГэВ.

В 1946 г. Блюитт обнаружил падение электронов на внутреннюю мишень при 100 МэВ, т. е. когерентность излучения отсутствовала, и интерференция не гасила эффект. Отсутствие когерентности было следствием флуктуаций в распределении электронов на орбите, но попытки обнаружить излучение в предсказанном микроволновом диапазоне были безуспешными. Позднее Арцимович и Померанчук показали, что максимум мощности излучения падает на область спектра, соответствующую высшим гармоникам частоты обращения $\nu_0 = c/R$ электрона: $\nu_{\text{изл}} = s\nu_0$, где $s = (E/mc^2)^3 \gg 1$. У Блюитта это отвечало видимой области спектра.

Наконец, в 1947 г. Флойд Хабер, ученик профессора Поллака, во время наладочных работ при снятом с синхротрона металлическом покрытии обнаружил при 80 МэВ яркое синее свечение. Это было начало исследования синхротронного излучения (СИ).

При обычном движении электрона по орбите пространственное распределение мощности излучения описывается тороидом. Максимум этого излучения – в направлении внешнего магнитного поля при угле между полем и скоростью движения в 90° . При релятивистском движении из-за эффекта Доплера распределение мощности излучения сильно деформировано ([рис. 17](#)).

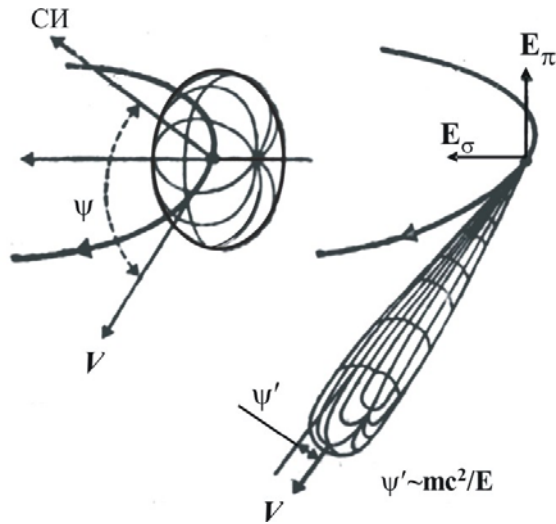


Рис. 17

Например, при 300 МэВ телесный угол расхождения пучка СИ составляет $\sim 0,1^\circ$; максимальная интенсивность у гармоники $\nu_{\max} = 2 \times 10^8 \nu_0$. СИ сильно поляризовано линейно, и поляризацию можно наблюдать в плоскости орбиты (рис. 18). Спектр СИ показан на рис. 19, а.



Рис. 18

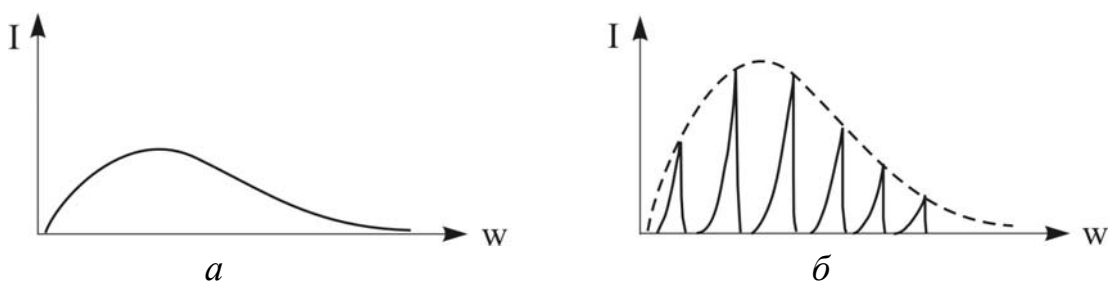


Рис. 19

При движении электронов в периодическом поле наблюдается доплеровское умножение частоты, в результате возрастает светимость СИ. Система, создающая такое поле, называется ондулятором. Здесь движение электронов постоянно ускоренное и излучение непрерывно на всей протяженности ондулятора. После ондулятора спектр СИ имеет вид, приведенный на [рис. 19, б](#) сплошной линией.

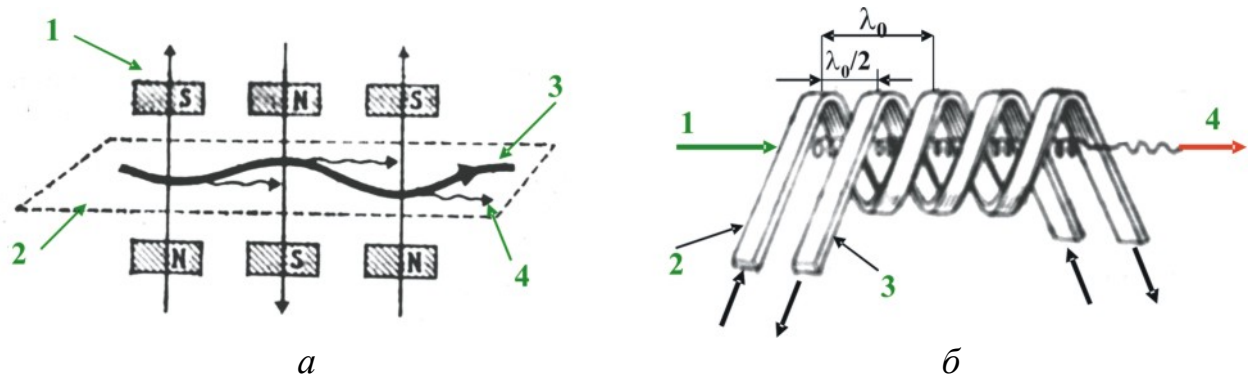


Рис. 20

На [рис. 20, а](#) изображена схема плоского ондулятора, где 1 – система магнитов, 2 – плоскость движения электронов, 3 – траектория электронов, 4 – ондуляторное излучение.

На [рис. 20, б](#) изображена схема спирального ондулятора, в котором управляющее движением электронов поле создается двумя соосными электромагнитами (2, 3) с противоположным направлением электрического тока. В результате электроны движутся по спирали, непрерывно излучая электромагнитные волны 4.

В спиральном ондуляторе поперечная составляющая скорости $v_{\perp} = \beta_{\perp}c$, где $\beta_{\perp} = eH_0\lambda_0/2\pi mc^2\gamma$; $\gamma = E/mc^2$. H_0 – напряженность магнитного поля. Продольная и поперечная составляющие скорости электрона связаны соотношением $\beta = (\beta_{\perp}^2 + \beta_{\parallel}^2)^{1/2}$. Перепишав в виде $\beta_{\parallel} = \beta(1 - K^2/\gamma^2)^{1/2}$, получим величину K , которая называется ондуляторной постоянной. $K \sim H_0$ и характеризует величину отклонения от прямолинейного движения. При $K \ll 1$ – режим работы называется ондуляторным; при $K \gg 1$ – режим работы виглерный и устройство называется виглером. Спектры излучения при разных значениях ондуляторной постоянной показаны на [рис. 21](#), где по горизонтали отложены отношения частот $\chi = \omega^2/2\omega_0\gamma^2$, а по вертикали – мощность излучения в относительных единицах.

В ондуляторе с большим числом элементов периодичности, N (число магнитов), из-за интерференции резко сужается конус излучения, и угол раствора конуса, ϕ , зависит от N : $\phi \sim (\gamma\sqrt{N})^{-1}$. В таком ондуляторе благодаря взаимодействию магнитного поля ондулятора с электрическим полем излу-

чаемой электронами волны создается особая поперечная сила, группирующая электроны в сгустки в направлении движения электронов.

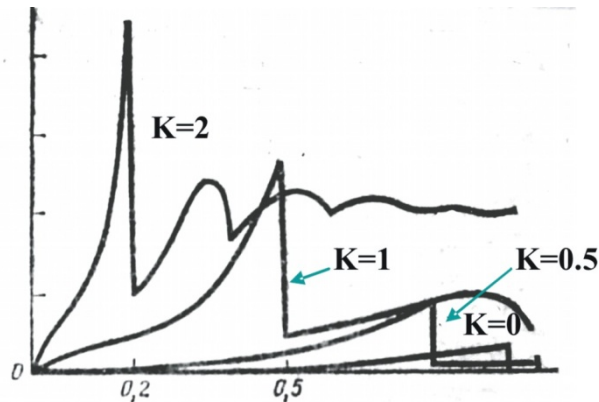


Рис. 21

Процесс группировки является физической причиной возникновения когерентности излучения, [рис. 22](#), где *a* – начальное движение электронов; излучение некоррелировано, каждый электрон излучает сам по себе. Мощность излучения пропорциональна числу электронов; *б* – начало группировки; возникновение корреляции фаз; *в* – когерентный сгусток, излучение полностью скоррелировано, мощность излучения пропорциональна квадрату числа электронов.

Вообще говоря, сгусток размером меньше длины излучаемой волны излучает когерентно и мощность излучения когерентного сгустка пропорциональна квадрату числа электронов в сгустке. При прохождении длинного ондулятора наблюдается экспоненциальное увеличение мощности излучения.

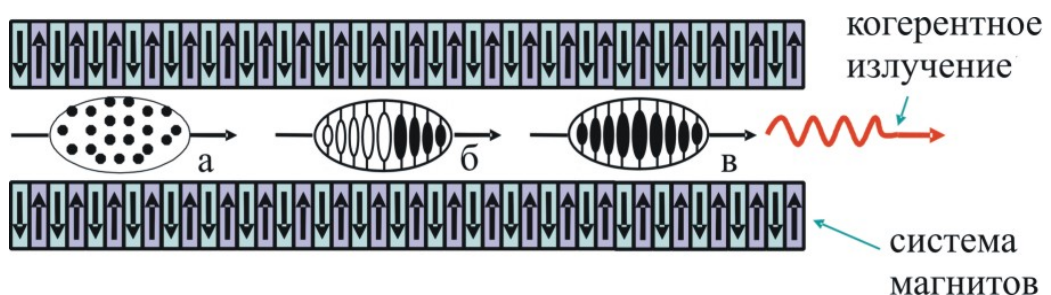


Рис. 22

Интенсивность СИ на 5–6 порядков больше, чем у обычной рентгеновской трубки, а использование ондуляторов увеличивает интенсивность еще на 1–2 порядка, поэтому использование СИ расширяет возможности рентгенографии. Например, исследование кинетики твердофазных реакций, определение структуры супермалых, а также быстро разрушающихся кристаллов доступно для СИ. Исследование магнитных свойств веществ также возможно, поскольку электромагнитная волна взаимодействует с магнитным полем

атомов и рассеянная волна несет отклик этого взаимодействия. Поскольку СИ очень интенсивно, такой слабый отклик становится достаточно заметным для его выделения и анализа.

Монохроматоры и детекторы

Для структурных исследований, как правило, требуется монохроматическое излучение, поэтому из спектра с помощью кристалло-монохроматоров выделяется очень узкий участок. Кристалл-монохроматор, например электролитический графит, хорошо отражающей рентген плоскостью, располагается под характеристическим углом к падающему на него рентгеновскому пучку. Указанный угол выбирается таким, чтобы монохроматор отразил рентген только с нужной длиной волны. При использовании рентгеновской трубки выбирается наиболее интенсивная характеристическая линия. В случае с СИ из сплошного спектра можно выбрать любую часть, а при использовании ондуляторов спектр СИ можно сместить, задавая конкретную энергию электронов, и выбрать нужную длину волны СИ.

Регистрация картины рассеяния рентгена исследуемым объектом производится либо на фотопленку, либо с помощью специальных детекторов. Детекторами служат: а) счетчики Гейгера; б) пропорциональные счетчики; в) одно- и двухкоординатные сцинтилляционные счетчики; г) полупроводниковые точечные детекторы; д) полупроводниковые линейные и двухкоординатные детекторы; е) тонкопленочные кристаллические двухкоординатные детекторы с лазерным считыванием.

Контрольные вопросы

1. Какое место занимают рентгеновские лучи в ряду других излучений той же природы?
2. Каковы источники рентгеновских лучей в науке?
3. Почему в рентгеновской трубке появляется рентгеновское излучение?
4. Почему синхротрон излучает электромагнитные волны?
5. Что такое ондулятор?
6. Какую форму имеет распределение энергии излучения, испускаемого электрически заряженной частицей, движущейся криволинейно и релятивистски?
7. В чем заключаются преимущества синхротронного излучения перед излучением рентгеновской трубки?

ЛЕКЦИЯ 6

РАССЕЯНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ВЕЩЕСТВЕ

При прохождении рентгена через вещество наблюдаются эффекты рассеяния и поглощения. Рассеяние может быть когерентным (длина волны рентгена не меняется) и некогерентным (длина волны возрастает).

При когерентном рассеянии электроны атомов исследуемого объекта поглощают электромагнитную волну, приходят в колебательное движение и излучают энергию в виде вторичных электромагнитных волн с той же длиной волны. Это основной эффект, наблюдаемый в кристаллах при облучении рентгеном. В приближении свободного осциллятора при падении на электрон волны напряженностью $\varepsilon = E \cos(2\pi \nu t)$ его движение описывается уравнением

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = eE. \quad \text{Решение:} \quad x = -\frac{eE}{4\pi^2 \nu^2 m}.$$

Напряженность рассеянной вторичной волны пропорциональна смещению электрона:

$$\varepsilon_{\text{эл}} = 4\pi^2 \nu^2 \frac{e}{c^2 R} x = -\frac{e^2}{mc^2 R} \varepsilon,$$

где R – расстояние от e^- до точки, где фиксируется излучение. Минус означает замену фазы на противоположную. Если рассматривать амплитудные значения, то

$$E_{\text{эл}}^0 = -\frac{e^2}{mc^2 R} E.$$

Однако электроны связаны с ядром атома и имеют собственную частоту ν_s . В области частот, близких к ν_s , надо записывать

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = eE - qx \quad \text{и} \quad E_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}^0 \frac{1}{1 - (\nu_s/\nu)^2}.$$

При $\nu \gg \nu_s$ имеем $E_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}^0$, и электрон ведет себя как свободный; $E_{\text{эл}} > 0$.

При $\nu \ll \nu_s$ $|E_{\text{эл}}| = E_{\text{эл}}^0 (\nu^2/\nu_s^2)$ и $E_{\text{эл}} < 0$. При ν приближающейся к ν_s $E_{\text{эл}}$ растет по квадратичному закону. При переходе через ν_s $E_{\text{эл}}$ меняет знак, это означает, что фаза волны меняется на противоположную ([рис. 23](#)). Резкое

возрастание амплитуды рассеянных волн вблизи ν_s из-за резонансного эффекта называется аномальным когерентным рассеянием.

При некогерентном рассеянии происходит как бы упругое столкновение фотона с электроном. При этом фотон теряет часть энергии и длина его волны увеличивается. В рентгеноструктурном анализе такое рассеяние играет незначительную роль.

При поглощении вся энергия фотона передается электрону, вырываемому за пределы атома, фотон полностью уничтожается. Спектр поглощения состоит из полос. Самая коротковолновая K -полоса начинается от частоты ν_K , L – от частоты ν_L и т. д. Частоты ν_K , ν_L и т. д. – края полос поглощения атома данного сорта. Ссыпание электронов на освободившееся место вызывает флуоресцентное излучение.

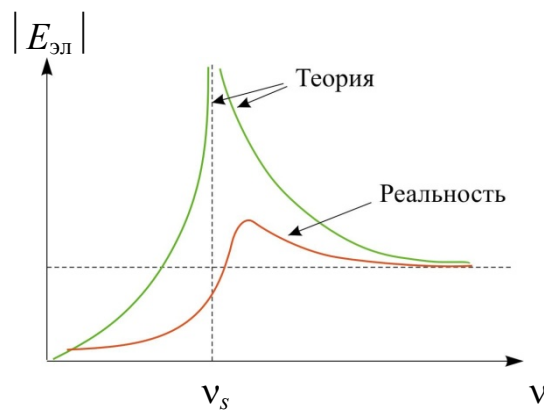


Рис. 23

Посмотрим, как количественно затухает рентгеновская волна в облучаемом объекте. Затухание (ослабление) пропорционально толщине пройденного слоя вещества dx :

$$dI = -\mu I dx, \quad \text{где } \mu \text{ – линейный коэффициент ослабления, } \mu dx = -dI/I.$$

Пусть исходная интенсивность I_0 , интенсивность после прохождения слоя толщиной x – I_x . Тогда

$$\int_0^x \mu dx = -\int_{I_0}^{I_x} \frac{dI}{I}; \quad -\mu x = \ln I_x - \ln I_0 \quad \text{и} \quad I_x = I_0 \exp(-\mu x).$$

Так как поглощение происходит в атомах, то расчет можно вести не на толщину слоя, а на количество атомов в слое N , тогда μ_a либо на граммы P , тогда:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} = \frac{N_A}{M} \cdot \mu_a, \quad \text{где } N_A \text{ – число Авогадро; } M \text{ – молекулярный вес.}$$

μ_a можно посчитать, зная число и сорт атомов в элементарной ячейке:

$\mu_a = \sum n_i \cdot \mu_a^{(i)}$ и $\mu = \mu_a \cdot \rho \cdot N_A / M$ – суммирование по всем атомам ячейки.

Ослабление рентгена можно представить как рассеяние и поглощение: $\mu = \sigma + \tau$. Однако на характеристических излучениях от Cr до Mo поглощение преобладает даже у органики и ослаблением через рассеяние можно пренебречь.

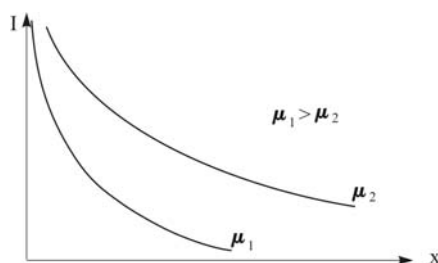


Рис. 24. Зависимость интенсивности рентгена от толщины проходимого слоя

На [рис. 25](#) приведен рентгеновский спектр поглощения соединения CuAsSe₂ в области K-краев Cu, As и Se. Видно, что после скачка поглощения, отвечающего аномальной ν_s -частоте конкретного атома, наблюдаются осцилляции. Эти осцилляции обусловлены взаимодействием данного атома и его окружения.

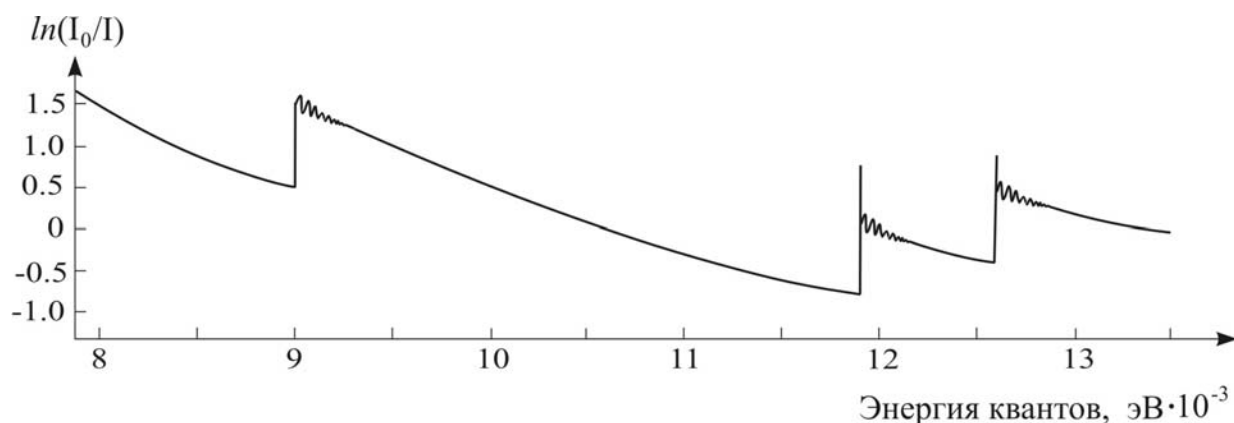


Рис. 25

Анализ осцилляций с целью установления координационного числа, формы координационного многогранника и радиуса координационной сферы для каждого конкретного атома в исследуемом образце – предмет так называемой EXAFS-спектроскопии (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Характер спектра EXAFS определяется ближайшим окружением исследуемых атомов и нечувствителен к наличию или отсутствию дальнего порядка в системе, поэтому данный метод пригоден для исследования как кристаллов, так и аморфных веществ и сплавов. Легкость настройки СИ на любую частоту рентгена хорошо подходит для EXAFS-спектроскопии.

Контрольные вопросы

1. Какие эффекты наблюдаются при прохождении рентгена через вещество?
2. Что такое аномальное когерентное рассеяние?
3. Какие особенности строения вещества может выявить EXAFS-спектроскопия?
4. Что, в основном, рассеивает рентгеновские лучи в веществе?
5. Отчего на спектре поглощения рентгена веществом появляются пульсации?

ЛЕКЦИЯ 7

ЭФФЕКТЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ РАССЕЯНИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН

Интерференция электромагнитных волн

Для выяснения вопроса о связи картины рассеяния рентгена со структурой кристалла рассмотрим взаимодействие рентгена с упорядоченным объектом в деталях.

Напряженность электрического поля в точке R в момент времени t определяется выражением

$$E_{R,t} = E_0 \cdot \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{R}{\lambda} \right) + \delta_0 \right] \quad (1)$$

Среднее по времени значение интенсивности

$$I = \frac{c}{2\pi} \cdot E_0^2 = Nh\nu.$$

Интенсивностью называется количество энергии, проходящее через поперечное сечение 1см^2 за секунду.

Гармонику, представляемую выражением (1), можно изобразить графически в момент t (рис. 26).

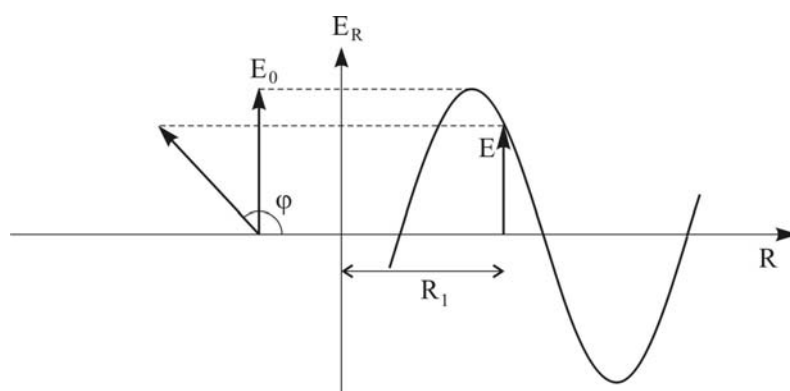


Рис. 26

Из рисунка видим: $E = E_0 \cdot \cos(\varphi - 90^\circ) = E_0 \cdot \sin \varphi$.

Поскольку $t = \text{const}$ (конкретный момент времени), то из (1) имеем

$$E_R = E_0 \cdot \cos[-2\pi R/\lambda + (2\pi t/T + \delta_0)] = E_0 \cdot \cos(-2\pi R/\lambda + \delta_1) = \\ = E_0 \cdot \sin[\pi/2 - (-2\pi R/\lambda + \delta_1)] = E_0 \cdot \sin(2\pi R/\lambda + \delta) = E_0 \cdot \sin \varphi.$$

Применим комплексные числа. Из [рис. 27](#) имеем

$$|E_1| = |E_0| \cdot \sin \varphi; \quad |E_2| = |E_0| \cdot \cos \varphi$$

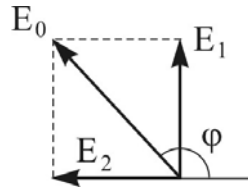


Рис. 27

Учитывая мнимость оси E можно записать:

$$E_R = i \cdot E_0 \cdot \sin \varphi + E_0 \cdot \cos \varphi = E_0 (\cos \varphi + i \cdot \sin \varphi) = \\ = E_0 \cdot \exp(i\varphi) = E_0 \cdot \exp[i(2\pi R/\lambda + \delta)]$$

Если и R и t – переменные, то

$$E_{R,t} = E_0 \cdot \exp\{i \cdot [2\pi(t/T - R/\lambda) + \delta_0]\} = \tilde{E}_0 \cdot \exp[2\pi i(t/T - R/\lambda)],$$

где $\tilde{E}_0 = E_0 \cdot \exp(i\delta_0) = const$ – комплексная амплитуда.

При сложении двух волн с одинаковой частотой в момент времени t в точке R имеем

$$E_1 + E_2 = (\tilde{E}_{(0)1} + \tilde{E}_{(0)2}) \cdot \exp[2\pi i(t/T - R/\lambda)].$$

Результат интерференции

$$E_{res} = \tilde{E}_{(0)res} \cdot \exp[2\pi i(t/T - R/\lambda)]$$

Таким образом, все зависит от разности фаз $(\delta_{01} - \delta_{02})$.

Пусть два электрона рассеивают падающую волну, излучая вторичные волны с одинаковой амплитудой и частотой; естественно, они интерферируют.

Зависимость амплитуды (интенсивности) рассеянной волны от направления называется дифракционным эффектом.

Возьмем начало координат в точке строго посередине между электронами, т. е. начальные фазы рассеянных волн будем брать относительно фазы воображаемой волны, рассеиваемой началом координат (рис. 28).

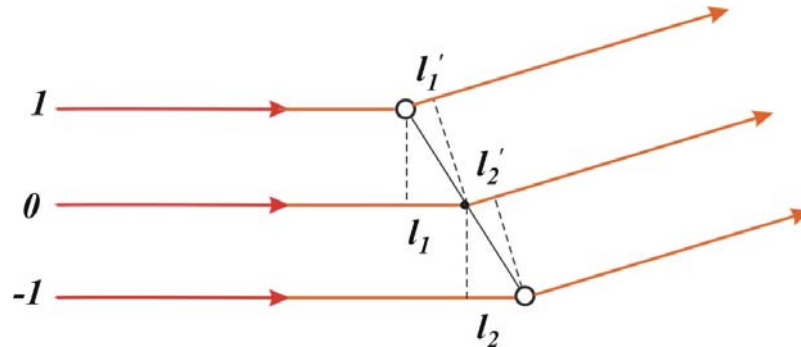


Рис. 28

Разность хода 1-й и 0-й волн равна $l'_1 - l_1$, начальная фаза 1-й волны $\varphi_1 = 2\pi(l'_1 - l_1)/\lambda$. Разность хода -1-й и 0-й волн $l_2 - l'_2$, начальная фаза -1-й волны

$$\begin{aligned} \varphi_{-1} &= 2\pi(l_2 - l'_2)/\lambda. \quad l_1 = l_2 \equiv L; \quad l'_1 = l'_2 \equiv L'; \\ \varphi_1 &= 2\pi(L' - L)/\lambda; \quad \varphi_{-1} = -2\pi(L' - L)/\lambda \end{aligned}$$

Таким образом, фазы 1-й и -1-й волн отличаются только знаком. При интерференции их амплитуды складываются:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_0^1 + \tilde{E}_0^{-1} &= E_0 \cdot \exp(i\delta_0) + E_0 \cdot \exp(-i\delta_0) = \\ &= E_0(\cos \delta_0 + i \cdot \sin \delta_0) + E_0(\cos \delta_0 - i \cdot \sin \delta_0) = 2E_0 \cos \delta_0. \end{aligned}$$

Так как, по определению, комплексная амплитуда имеет вид

$$\tilde{E}_0 = E_0 \cos \delta_0 + i \cdot E_0 \sin \delta_0,$$

то результирующая амплитуда проинтерферировавших волн имеет мнимую часть равную нулю, следовательно, $\delta_0 = 0$ или π .

Таким образом, если система рассеивающих объектов имеет центр симметрии, то выбор начала координат в этом центре разделяет объекты на пары; суммарная волна каждой пары имеет относительно него начальную фазу 0 или π . Значит можно точно сказать, что начальная фаза результирующей волны всей системы равна 0 или π .

Рассматривая дифракцию только в части направления дифрагированных лучей и не учитывая само значение интенсивности, можно ввести ряд упрощающих предположений:

1. Амплитуды вторичных волн электронов одинаковы во всех направлениях.
2. Атом – точечный источник вторичных волн, амплитуда определяется только числом электронов.
3. Атомы неподвижны.
4. Падающие лучи параллельны и монохроматичны.
5. Интенсивность не ослабляется поглощением.
6. Кристалл имеет идеальное строение.
7. Влиянием вторичных волн на атомы и первичную волну можно пренебречь.

Дифракция от решетки одинаковых атомов

Расстояния между атомами в неорганических соединениях $2\text{--}3\text{\AA}$. Если размер кристалла $0,2\text{--}0,3\text{ мм}$, то вдоль одного направления расположены $\sim 10^6$ атомов, поэтому решетку можно считать бесконечной. С другой стороны, расстояние кристалл–детектор составляет $30\text{--}40\text{ мм}$; таким образом, можно считать лучи параллельными. Разность их фаз зависит только от различия путей от источника до точки наблюдения.

Пусть в ряду атомов период g . Волны, рассеянные атомами в данном направлении, имеют одну амплитуду, но разные фазы, отличающиеся на одну величину u соседей. При этом возможно, что отличия в фазах составляют $360^\circ/n$. Тогда через некоторое количество атомов может начаться совпадение комплексных амплитуд по фазе и рассеянные волны уничтожат друг друга (см. [рис. 29, а](#)). Если совпадения фаз не произойдет, то результат тот же, так как комплексные амплитуды равномерно распределены по фазовой плоскости и компенсируют друг друга ([рис. 29, б](#)). Особый случай, когда разность фаз равна $n \cdot 360^\circ$. Тогда в направлении, соответствующем такой ситуации, все волны сложатся. Это есть дифракционное направление. Здесь интенсивность пропорциональна числу атомов.

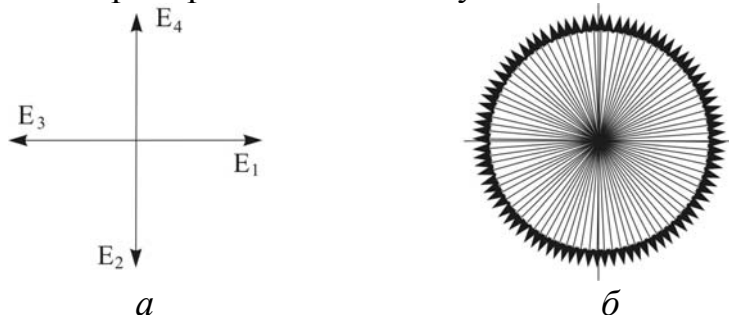


Рис. 29

Рассмотрим дифракционное направление при рассеянии рядом атомов. На [рис. 30](#) оно обозначено лучами M'_1 и M'_2 . Из рисунка видно, что $A_1B_1 - A_2B_2 = m \cdot \lambda$, но $A_1B_1 = g \cdot \cos\varphi_m$; $A_2B_2 = g \cdot \cos\varphi_0$.

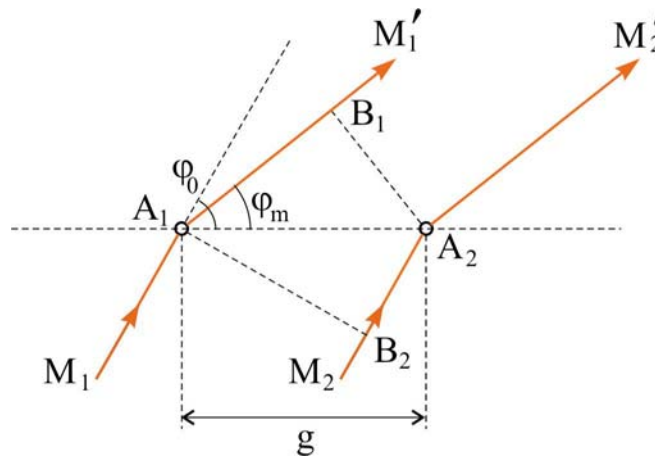


Рис. 30

Таким образом, $g(\cos\varphi_m - \cos\varphi_0) = m \cdot \lambda$, $m = 0, 1, 2 \dots$

Это уравнение определяет систему коаксиальных конусов с углами полураствора φ_m и осью вдоль линии, соединяющей атомы. Дифракционные направления для данных углов падения и дифракции покрывают поверхность конуса. Так как кристаллическая решетка определяется заданием трех своих периодов a , b , и c , то имеем три независимых соотношения для дифракционного направления:

$$a(\cos\alpha_p - \cos\alpha_0) = p \cdot \lambda,$$

$$b(\cos\beta_q - \cos\beta_0) = q \cdot \lambda,$$

$$c(\cos\gamma_r - \cos\gamma_0) = r \cdot \lambda.$$

Так как любой атом имеет радиус-вектор, равный целочисленной сумме a , b , и c , $\vec{r}_{lmn} = l \cdot \vec{a} + m \cdot \vec{b} + n \cdot \vec{c}$, то любая пара атомов удовлетворяет этой совокупности соотношений, которые называются условиями Лауэ. p , q и r называются дифракционными индексами данного дифракционного направления. Любое направление определяется двумя углами, поэтому условия очень жесткие: геометрически надо, чтобы три конуса с углами полураствора α_p , β_q и γ_r пересеклись по одной линии, которая и определяет дифракционное направление.

Записав первое уравнение в виде $\cos\alpha_p = p \cdot \lambda / a + \cos\alpha_0$, имеем только такие p , при которых $|\cos\alpha_p| \leq 1$. При увеличении дифракционных индексов углы полураствора конусов уменьшаются и в какой-то момент перестают

пересекаться вообще, т. е. для данной длины волны существует ограниченное число дифракционных максимумов от решетки атомов, которое определяется величиной параметров решетки a , b и c . Чем более сложная структура (больше параметры), тем больше дифракционной информации можно от нее получить. Уменьшая длину волны рентгена, также можно увеличить число наблюдаемых максимумов от данного кристалла.

Контрольные вопросы

1. Что такое дифракционный эффект?
2. Как связан дифракционный эффект с интерференционным?
3. Каково следствие рассеяния рентгена множеством точечных рассеивателей, связанных друг с другом центром инверсии?
4. Какова геометрия распределения дифракционных направлений при рассеянии рентгена рядом одинаковых атомов?
5. Каким образом можно увеличить число дифракционных максимумов при рассеянии рентгена тем же кристаллом?

ЛЕКЦИЯ 8

СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ ПОГАСАНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ МАКСИМУМОВ

Дифракция как отражение

Пусть решетка расположена так, что данное направление является дифракционным с индексами p , q , r . Таким образом, между волнами, рассеянными атомом A на оси X (ближайшим к началу координат) и атомом O в начале координат, есть разность хода $p\lambda$; O и B (ближайшим на Y) – $q\lambda$; O и C (ближайшим на Z) – $r\lambda$. Возьмем на оси X атом A' , отстоящий от начала координат O на qr периодов идентичности a ; на оси Y – атом B' на расстоянии pr периодов b , на оси Z – атом C' на расстоянии pq периодов c . Волны, рассеянные этими атомами в дифракционном направлении с индексами p , q , r , по длине хода отличаются от волны, рассеянной атомом в начале координат, на одну величину: $pqr\lambda$. Поэтому пути лучей от источника через эти атомы равны, что возможно только в том случае, когда угол между направлением падения рентгена на плоскость $A'B'C'$ равен углу между этой плоскостью и дифракционным направлением. Ситуация такова, как будто дифрагированный луч отражен плоскостью $A'B'C'$. Геометрически существует множество плоскостей, параллельных плоскости $A'B'C'$, проходящих через атомы нашей решетки и образующих «серию» (правильнее говорить: через узлы, так как в сложной структуре атомы не обязательно находятся в узлах). Как найти индексы этой серии плоскостей?

Выберем какую-либо плоскость, которая проходит через узлы на координатных осях и одновременно ближайшую к началу координат из всех подобных плоскостей той же серии. Выбранная плоскость отсекает на осях отрезки из целого числа полных периодов: n_1a , n_2b и n_3c , причем n_i – взаимно простые числа. Для установления индексов серии, к которой принадлежит данная плоскость, требуется определить наименьшее число D , которое нацело делится на n_i и вычислить $h = D/n_1$, $k = D/n_2$ и $l = D/n_3$. Следующие подобные плоскости отсекают на осях mn_1a , mn_2b и mn_3c полных периодов, где $m = 2, 3, \dots$. Таким образом, плоскость $A'B'C'$ принадлежит к серии с индексами $p (= mh)$, $q (= mk)$ и $r (= ml)$, а если избавиться от общего множителя, то получим истинные индексы: h , k и l .

Используя представление о дифракции как об отражении, найдем выражение, заменяющее условия Лауэ. Рассмотрим картину отражения от двух соседних узловых сеток-плоскостей серии (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} (рис. 31).

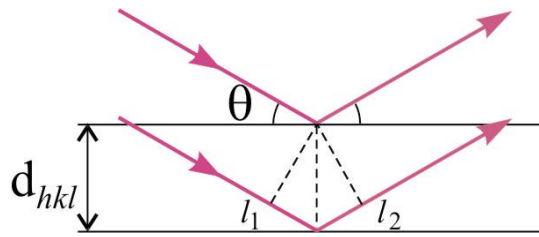


Рис. 31

Так как $l_1 = l_2 = d_{hkl} \sin \theta$, а разность хода $l_1 + l_2$ равна целому числу длин волн, то $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$. Полученное уравнение называется уравнением Вульфа – Брэггов, угол θ – брэгговским углом, наличие дифракционного максимума в данном направлении – отражением (в смысле, рассмотренном выше), или рефлексом. Естественно, что n должно быть меньше $2d/\lambda$. Углов θ для данной серии с индексами (hkl) несколько; каждый отвечает конкретному n . Само n называется порядком отражения. Итак, отражения от данной серии плоскостей могут быть 1-го, 2-го, 3-го и т. д. (до максимального n) порядков.

Согласно определению индексов плоскости, серии разрезают параметр a решетки на h частей, b – на k частей и c – на l частей. Пусть имеет место отражение n -го порядка от данной серии. Это означает, что разность хода лучей, отраженных соседними плоскостями, составляет n длин волн. В свою очередь, разность хода лучей, отраженных плоскостью, проходящей через начало координат, и плоскостью, проходящей через первый на оси X узел, будет в h раз больше, т. е. равна hn длин волн, а это и есть дифракционный индекс p . Таким образом, $p = hn$. Аналогично, $q = kn$, $r = ln$. Если, например, индексы серии (123) , а порядок отражения n равен 3, то дифракционные индексы данного отражения есть 369 (пишутся без скобок). Иногда говорят, что это просто отражение от серии плоскостей с индексами (369) , не употребляя слово «порядок», хотя в решетке может вообще не существовать серии узловых плоскостей с кратными индексами. Но и отражения кристаллом рентгена в чистом виде не существует, поэтому так говорить не следует, это жаргон «структурщиков». В таком случае и индексы отражений обозначаются так же, как и индексы плоскостей: hkl .

Систематические погасания отражений

В предыдущем исследовании мы основывались на том, что решетка примитивна, а симметрия в расположении атомов не учитывалась. В этих условиях никаких ограничений на индексы дифракции pqr не накладывались (кроме максимальных значений). Рассмотрим влияние непримитивности решетки на дифракционные индексы.

Для начала уточним некоторые понятия. Пусть решетка примитивна. Ближайшая к началу координат плоскость серии (hkl) отсекает на осях отрезки $A = a/h$, $B = b/k$ и $C = c/l$. Уравнение этой плоскости

$$x/A + y/B + z/C = 1.$$

Поскольку рассматриваемая плоскость является сеткой узлов, то для любого из ее узлов $[[m_1n_1p_1]]$ справедливо равенство:

$$hm_1 + kn_1 + lp_1 = 1.$$

В примитивной решетке узлы находятся только в вершинах, поэтому координаты узлов могут быть только целыми, а тогда h , k и l не могут иметь общего множителя, иначе уравнение плоскости не выполняется. Таким образом, в примитивной решетке индексы серий плоскостей – взаимно простые числа.

Пусть теперь узлы содержатся не только в вершинах, т. е. решетка непримитивна. Тогда возможны два случая.

А. Каждая плоскость-сетка проходит, и через вершины и через узлы не в вершинах (рис. 32, а), но, подставив в уравнение координаты любого узла из вершины, опять имеем взаимно простые h , k и l .

В. Плоскости-сетки, чередуясь, проходят то через узлы в вершинах, то через узлы внутри ячеек (рис. 32, б). Ясно, что в этом случае ребра ячейки разрезаются на большее число частей, чем было бы в случае примитивной решетки. Поскольку в примитивной решетке эти числа были бы простыми, то здесь должны иметь общий множитель.

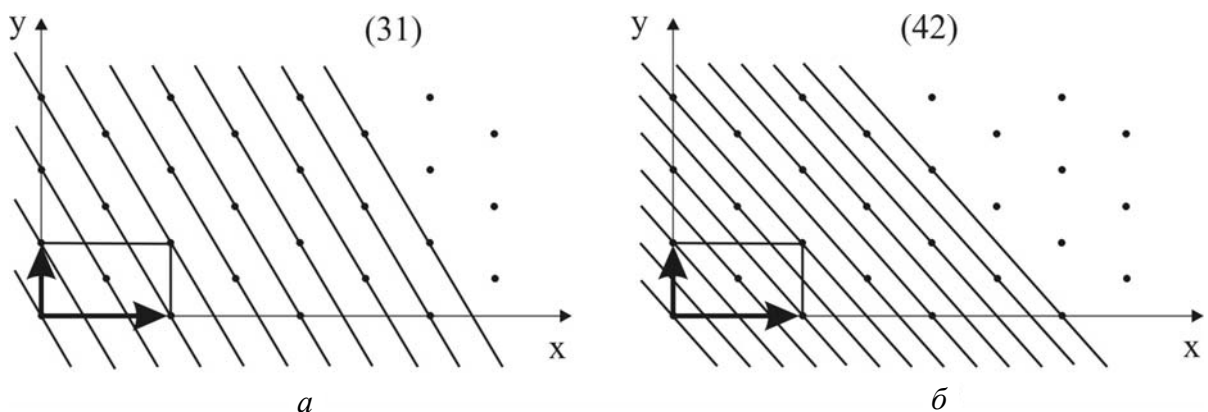


Рис. 32

В изображенной непримитивной двумерной решетке (рис. 32) серии плоскостей имеют только такие индексы, сумма которых кратна 2.

Поскольку в примитивной решетке h , k и l – взаимно простые числа, то индексы дифракции могут быть любыми. В непримитивной же общий множитель в индексах h , k , l сохраняется и в p , q , r . Таким образом, в непримитивной решетке дифракционные индексы не могут быть любыми. Так, серия плоскостей на рис. 32, б даст отражения с индексами 42, 84, ..., но не 21, 63, ..., т. е. $p+q$ – четное число. Если мы сумеем приписать индексы рефлексам и установим правила, которым они подчиняются, то сможем установить по дифракционной картине тип решетки. Если, не считаясь с правилами Браве, в центрированной решетке выбрать примитивную ячейку, то индексы изменятся и станут любыми, но число рефлексов не изменится! Отсутствие рефлексов с некоторыми индексами при выборе непримитивной ячейки отражает тот факт, что большие параметры ячейки должны позволить присутствовать большому количеству отражений, но это количество не зависит от нашего выбора, и рефлекс с некоторыми индексами просто отсутствуют.

Правила, которым подчиняются индексы присутствующих отражений, называются правилами погасания, или систематическими погасаниями. Простой способ вывода правил погасания состоит в переходе от одной координатной системы к другой.

Преобразование осей координат

Пусть из координатной системы \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} мы перешли к системе \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} . Если $\mathbf{A} = u_{11}\mathbf{a} + u_{12}\mathbf{b} + u_{13}\mathbf{c}$ и т. д., то можно составить матрицу преобразования $\|U\|$ и обратную $\|V\|$. Они связаны через соответствующие миноры δ_{ij} :

$$v_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{\Delta U} (-1)^{(i+j)}.$$

Пусть в старой системе координат индексы данной серии сеток (hkl), в новой (HKL). Ясно, что параметр A делится серией на столько частей, на сколько и ломаная $u_{11}\mathbf{a} + u_{12}\mathbf{b} + u_{13}\mathbf{c}$, т.е. на $u_{11}h + u_{12}k + u_{13}l$ частей. Но он же делится и на H частей той же серией. Таким образом, $H = u_{11}h + u_{12}k + u_{13}l$. Аналогично для K и L . Естественно, что таким же правилам преобразования подчиняются и индексы дифракции.

Пусть в непримитивной решетке параметры ячейки \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} ; у примитивной ячейки, выбранной вопреки правилам Браве, – \mathbf{a}' , \mathbf{b}' , \mathbf{c}' :

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

Так как примитивная ячейка имеет меньший объем, то u_{ij} , вообще говоря, не целые. Приведя правую часть к общему знаменателю и перенеся знаменатель в левую, имеем:

$$\begin{aligned} s_1\mathbf{a}' &= m_{11}\mathbf{a} + m_{12}\mathbf{b} + m_{13}\mathbf{c} , \\ s_2\mathbf{b}' &= m_{21}\mathbf{a} + m_{22}\mathbf{b} + m_{23}\mathbf{c} , \\ s_3\mathbf{c}' &= m_{31}\mathbf{a} + m_{32}\mathbf{b} + m_{33}\mathbf{c} . \end{aligned}$$

где все s_i и m_{ij} – целые числа. Запишем преобразование для индексов дифракции:

$$\begin{aligned} s_1p' &= m_{11}p + m_{12}q + m_{13}r , \\ s_2q' &= m_{21}p + m_{22}q + m_{23}r , \\ s_3r' &= m_{31}p + m_{32}q + m_{33}r . \end{aligned}$$

Поскольку ячейка в новой системе примитивна, то p', q', r' – любые целые числа, следовательно, правые суммы кратны s_i . Например, на [рис. 33](#) \mathbf{a} и \mathbf{b} – векторы непримитивной ячейки, \mathbf{a}' и \mathbf{b}' – приведенной примитивной. Видно, что $2\mathbf{a}' = \mathbf{a} - \mathbf{b}$ и $2\mathbf{b}' = \mathbf{a} + \mathbf{b}$. Следовательно, $p - q = 2p'$ и $p + q = 2q'$. Это означает, что сумма $p + q$ или разность $p - q$ должны быть числами, делящимися на 2. Эти два правила вытекают одно из другого, поэтому достаточно одного.

Среди решеток Браве 6 примитивных, 2 базоцентрированных, 3 объемно-центрированных, 2 гранецентрированных и 1 гексагональная. Поскольку сингония не влияет на погасания, рассматриваем $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$.

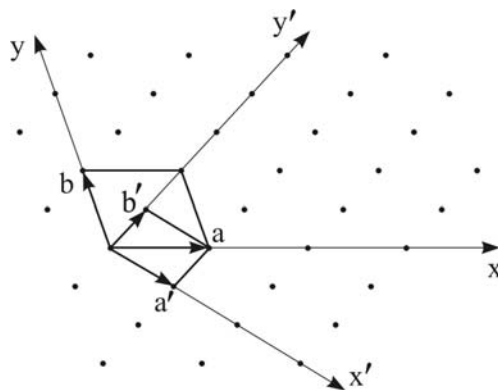
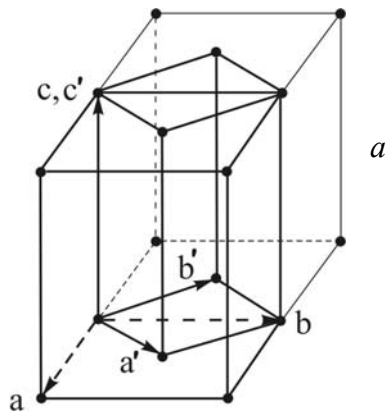


Рис. 33



а) базоцентрированная:

$$2a' = a + b;$$

$$2b' = b - a;$$

$$c' = c.$$

$$\left. \begin{array}{l} h + k = 2n \\ k - h = 2n \end{array} \right\} \text{эквиваленты}$$

б) объемноцентрированная:

$$a' = a;$$

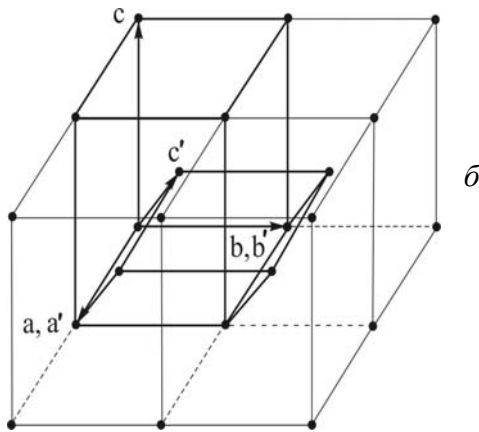
$$b' = b;$$

$$c' = (a + b + c)/2.$$

Таким образом, $h + k + l = 2l'$, где l' – любое.

Окончательно: $h + k + l = 2n$.

Существуют отражения только с четной суммой индексов.



с) гранецентрированная:

$$\left. \begin{array}{l} 2a' = b + c \\ 2b' = a + c \\ 2c' = b + a \end{array} \right\} \begin{array}{l} k + l = 2n, \\ h + l = 2n, \\ h + k = 2n. \end{array}$$

Существуют отражения с индексами только всеми четными или всеми нечетными.

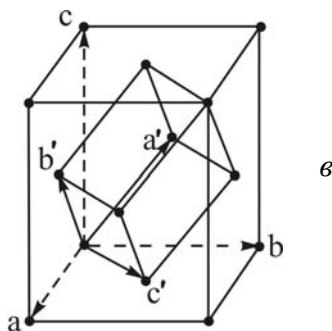


Рис. 34

Если кристалл повернуть вокруг перпендикуляра к серии плоскостей (hkl) , сдвинуть без поворотов, перевернуть на 180° , то с отражениями от данной серии плоскостей ничего не произойдет, т. е. плоскости серии в этих разных положениях отразят рентген одинаково. Однако если между атомными (узловыми) плоскостями A поместить посередине точно такие же, но сдвинутые, либо повернутые вокруг перпендикуляра плоскости B , то волны с нечетной разностью хода гаснут, так как при нечетных порядках волны, отраженные плоскостями A и B , находятся в противофазе.

Такая ситуация встречается при наличии в кристалле винтовых осей и плоскостей скользящего отражения. Так, ось 2_1 вставляет посередине между перпендикулярными к ней атомными плоскостями такие же, но повернутые на 180° вокруг оси. Поэтому отражения от такой совокупности плоскостей гасятся, если разность хода составляет нечетное число длин волн. Если ось 2_1 , например, направлена вдоль Z , то перпендикулярные к ней плоскости

имеют индексы (001), и отражения с индексами $00l$ гаснут, если l нечетно. Для осей 4_2 и 6_3 правило погасания такое же. Оси 3_1 , 3_2 , 6_2 и 6_4 сдвигают на $1/3$ трансляции и наблюдаемые рефлексy $00l$ имеют l кратное 3 при направлении оси вдоль Z -координаты. Для осей 4_1 и 4_3 l должно быть кратно 4, для осей 6_1 и 6_5 – кратно 6.

Если отражение имеет среди индексов один или два равных 0, то оно называется отражением частного типа. Среди таких отражений с одним нулем имеются определяющие для плоскостей скользящего отражения, а именно: если, например, имеется плоскость симметрии, перпендикулярная оси Y со скольжением вдоль оси X (т. е. плоскость a), то среди рефлексов типа $h0l$ присутствуют только такие, у которых h четно.

Каждая пространственная группа обладает своим набором элементов симметрии и конкретным типом решетки Браве, поэтому группа может быть описана своими правилами погасания. Однако некоторые группы имеют идентичные другим группам наборы правил. Так, среди отражений от кристаллов с пространственными группами $P4_2/mcm$, $P\bar{4}c2$ и $P4_2cm$ наблюдаются погасания только среди отражений $h0l$ с нечетным l . Группы $P2$, Pm и $P2/m$ вообще не дают никаких погасаний, поэтому все пространственные группы симметрии подразделяются на дифракционные группы, каждая из которых может содержать от одной до пяти пространственных групп. Всего дифракционных групп 122. Если определить параметры решетки, сингонию и присвоить индексы наблюдаемым отражениям, то из анализа систематически гаснущих отражений всегда можно установить дифракционную группу симметрии кристалла, а в удачном случае – и пространственную. Если последняя определяется неоднозначно, то при поиске модели структуры приходится испытывать все возможные.

Контрольные вопросы

1. Что такое индексы отражения?
2. Что такое отражающая плоскость?
3. Почему для дифракционного максимума можно использовать термин «отражение»?
4. Что называется закономерным погасанием отражения?
5. Как повлияет выбор центрированной ячейки на описание дифракционной картины?
6. Что называют «дифракционной группой симметрии» и как связаны пространственная и дифракционная группы симметрии?

ЛЕКЦИЯ 9

ОБРАТНОЕ ПРОСТРАНСТВО И ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ

Обратная решетка и обратное изображение

Для связи физических свойств со строением кристалла используется понятие обратной решетки, которое вводится формально с помощью векторных соотношений. С точки зрения рентгеноструктурного анализа, удобнее использовать другой способ. Поскольку дифракция рентгена связана с представлением об узловых сетках-плоскостях, то попытаемся найти такой геометрический образ, который содержал бы следующие сведения:

- а) об ориентации всех возможных плоскостей (hkl) ;
- б) об их межплоскостных расстояниях d_{hkl} ;
- в) об индексах pqr всех отражений, даваемых кристаллом.

Первое условие выполняется, если плоскости заменить нормальными к ним, имеющими одинаковую длину и исходящими из одной точки. Если длины нормалей соотнести с межплоскостными расстояниями, пусть длина равна $1/d_{hkl}$, то выполнится второе условие. Наконец, отметив конец нормали точкой, отложим по прямой на продолжении каждой нормали расстояния $2/d_{hkl}$, $3/d_{hkl}$ и т. д., также отметив их точками. Таким образом, расстояние до n -й точки $n/d_{hkl} = (2\sin\theta_{hkl})/\lambda$, а это как раз те расстояния, которые отвечают в решетке кристалла разности хода в одну длину волны при отражениях n -х порядков. Итак, расстояния от начала координат до точек на продолжениях нормалей обратны расстояниям между плоскостями в кристаллической решетке, которым соответствует разность хода в одну длину волны. Эти точки можно рассматривать, как символы отражений разных порядков от одной и той же серии плоскостей. Построенный таким образом образ назовем «обратным изображением» кристалла (ОИ). Заметим, что n принимает такие значения, что nh , nk и nl являются индексами всех возможных отражений. Точки обратного изображения называются узлами обратного изображения и им естественно приписать индексы соответствующих отражений. Если единичный вектор нормали обозначить \vec{N}_{hkl} , то введем вектор обратного изображения:

$$\vec{H}_{n(hkl)} \equiv \vec{H}_{pqr} = \vec{N}_{hkl} \frac{n}{d_{hkl}}.$$

Поскольку $|\vec{H}| = n/d_{hkl}$, а $n/d_{hkl} = (2\sin\theta_{hkl})/\lambda$, то $H_{pqr} = (2\sin\theta_{n(hkl)})/\lambda$.

Полученная система точек обратного изображения может быть описана в системе координат \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* , если за оси обратного изображения взять на-

правления перпендикуляров к плоскостям (100), (010) и (001), т. е. $\mathbf{a}^* = \vec{H}_{100}$, $\mathbf{b}^* = \vec{H}_{010}$, $\mathbf{c}^* = \vec{H}_{001}$. Поскольку углы между единичными векторами не обязательно равны 90° , то обозначим их α^* , β^* и γ^* . Любая точка обратного изображения может быть определена через \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* и \mathbf{c}^* :

$$\vec{H}_{\text{pqr}} = x_{\text{pqr}} \mathbf{a}^* + y_{\text{pqr}} \mathbf{b}^* + z_{\text{pqr}} \mathbf{c}^* \quad (2)$$

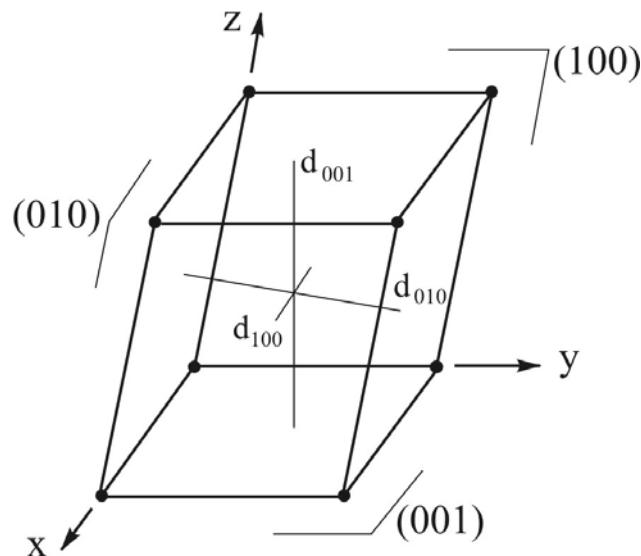


Рис. 35

Рассмотрим триклинную ячейку (рис. 35). Так как объем V равен произведению площади основания S на высоту, то

$$V = S_{bc} \cdot d_{100} = S_{ca} \cdot d_{010} = S_{ab} \cdot d_{001}.$$

$$\mathbf{a}^* = S_{bc} \cdot \mathbf{N}_{100} / V, \quad \mathbf{b}^* = S_{ca} \cdot \mathbf{N}_{010} / V, \quad \mathbf{c}^* = S_{ab} \cdot \mathbf{N}_{001} / V.$$

Так как $S_{bc} \cdot \mathbf{N}_{100} = [\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}]$; $S_{ca} \cdot \mathbf{N}_{010} = [\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}]$; $S_{ab} \cdot \mathbf{N}_{001} = [\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}]$, то

$$\mathbf{a}^* = [\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}] / V; \quad \mathbf{b}^* = [\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}] / V; \quad \mathbf{c}^* = [\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}] / V.$$

Известно, что $V = (\mathbf{a}[\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}]) = (\mathbf{b}[\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}]) = (\mathbf{c}[\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}])$, поэтому

$$(\mathbf{a} \mathbf{a}^*) = (\mathbf{b} \mathbf{b}^*) = (\mathbf{c} \mathbf{c}^*) = 1, \quad (3)$$

$$(\mathbf{a} \mathbf{b}^*) = (\mathbf{a} \mathbf{c}^*) = (\mathbf{b} \mathbf{c}^*) = (\mathbf{b} \mathbf{a}^*) = (\mathbf{c} \mathbf{a}^*) = (\mathbf{c} \mathbf{b}^*) = 0. \quad (4)$$

Соотношения (3) и (4) обычно берутся как определение обратной решетки (ОР):

Обратная решетка есть решетка, построенная на векторах \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* и \mathbf{c}^* , связанных с \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} соотношениями (3) и (4)

Таким образом, обратная решетка есть совокупность узлов, для которых

$$\vec{\mathbf{R}}_{pqr} = p\mathbf{a}^* + q\mathbf{b}^* + r\mathbf{c}^*,$$

где p, q, r – всевозможные целые числа.

Если решетка примитивна и нет винтовых осей и плоскостей скользящего отражения, то (4) верно; тогда ОР и ОИ совпадают. Докажем это. Умножим (2) скалярно на \mathbf{a} :

$$(\vec{\mathbf{H}}_{pqr} \mathbf{a}) = x_{pqr}(\mathbf{a}^* \mathbf{a}) + y_{pqr}(\mathbf{b}^* \mathbf{a}) + z_{pqr}(\mathbf{c}^* \mathbf{a}) = x_{pqr}^* ;$$

так как $\vec{\mathbf{H}}_{pqr} = \vec{\mathbf{N}}_{hkl} \frac{n}{d_{hkl}}$, то $x_{pqr}^* = \frac{n}{d} (\vec{\mathbf{N}}_{hkl} \vec{\mathbf{a}}) = \frac{n}{d} a \cos(N_{hkl} \cdot x) = \frac{n}{d} a \frac{d}{a/h} = nh = p$.

Таким образом, обратные векторы $\vec{\mathbf{H}}_{pqr}$ имеют целочисленные координаты $p = nh, q = nk, r = nl$. Если решетка примитивна и нет элементов симметрии, содержащих трансляции, то h, k, l – взаимно простые числа и ОИ является обратной решеткой.

Если решетка кристалла не примитивна, то часть узлов обратного изображения (в соответствии с правилами погасания) будет отсутствовать. Конечно, если не обращать внимания на симметрию кристалла и, следовательно, на правила Браве, то всегда можно выбрать примитивную кристаллическую ячейку. При этом обратная ячейка изменится, изменятся и индексы узлов ОИ и для любых этих индексов обязательно найдется соответствующий узел. Ясно, что такая ячейка не будет отвечать симметрии группы. Наличие же плоскостей скользящего отражения и винтовых осей не позволит добиться и этого. ОИ, не имея части узлов, не будет иметь трансляционной симметрии, т. е. не будет отвечать определению решетки.

Следует также отметить, что если пространственная группа содержит плоскость скольжения, то в ОИ есть плоскость, не идентичная другим, и ОИ обладает тогда симметрией плоской (двумерной) группы. Например, если плоскость a перпендикулярна оси Z , то в плоскости $(hk0)$ обратной решетки узлы с $h = 2n+1$ отсутствуют, а в других параллельных плоскостях присутствуют все узлы. Если есть винтовая ось, то симметрия обратного изображения является симметрией линейной (одномерной) группы, так как в ОИ есть особая прямая. Если имеется и винтовая ось, и плоскость со скольжением, то в ОИ имеется точка, не переходящая в другие: группа точечная.

Пока мы не касались отличия рефлексов друг от друга по интенсивности. Если каждому узлу ОИ присвоить вес, пропорциональный интенсивности соответствующего рефлекса, то полученное ОИ будет называться *I*-телом. Узлы с большим весом можно изображать более жирными и увеличенными по размеру и наоборот. Как увидим дальше, на снимках дифракционной картины прекрасно получаются изображения именно *I*-тела. Специалисты часто называют *I*-тело и ОИ обратной решеткой, хотя хорошо понимают их отличие. Это является следствием того, что ОР в чистом виде в структурном анализе не используется.

Ниже приводятся некоторые кристаллографические соотношения, связывающие прямые и обратные параметры для разных сингоний.

Триклинная сингония: $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

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

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma};$$

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

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

$$(d_{hkl})^{-2} = (\vec{H}_{hkl}, \vec{H}_{hkl}) = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2lhc^* a^* \cos \beta^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^*.$$

Ромбоэдрическая решетка: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$,

$$V = a^3 (1 - \cos \alpha) \sqrt{1 + 2 \cos \alpha}; \quad \cos \alpha^* = -\cos \alpha / (1 + \cos \alpha);$$

$$a^* = b^* = c^* = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{1 + \cos \alpha}{(1 - \cos \alpha) \cdot (1 + 2 \cos \alpha)}};$$

$$(d_{hkl})^{-2} = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot a^{*2} + 2(hk + kl + lh) \cdot a^{*2} \cdot \cos \alpha^* = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot (1 + \cos \alpha) - 2(hk + kl + lh) \cdot \cos \alpha}{a^2 (1 - \cos \alpha) \cdot (1 + 2 \cos \alpha)}.$$

Моноклинные сингония: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$;

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta; \quad a^* = (a \cdot \sin \beta)^{-1}; \quad b^* = b^{-1}; \quad c^* = (c \cdot \sin \beta)^{-1}; \quad \beta^* = 180^\circ - \beta;$$

Введем вектор \vec{s}_0 , параллельный лучу OM и имеющий длину $1/\lambda$. Вектор \vec{s} имеет ту же длину и параллелен отраженному лучу. Тогда

$$|\vec{s} - \vec{s}_0| = OD = 2 \cdot OC = 2 \cdot |\vec{s}_0| \cdot \sin\theta = (2 \cdot \sin\theta)/\lambda = |\vec{H}_{pqr}|.$$

Поскольку вектор $\vec{s} - \vec{s}_0$ перпендикулярен отражающей плоскости, то он равен вектору \vec{H}_{pqr} не только по модулю, но и по направлению. Равенство $\vec{s} - \vec{s}_0 = \vec{H}_{pqr}$ называется интерференционным уравнением. Оно содержит в себе как уравнение Вульфа – Брэггов, так и условия Лауэ, а именно: так как $(\vec{a} \cdot \vec{H}) = p$, то $(\vec{s} - \vec{s}_0, \vec{a}) = p = (\cos\alpha_p - \cos\alpha_0)$.

Интерференционное уравнение полностью определяет и направление отражения, и положение отражающей плоскости. Перепишем его в виде $\vec{s} = \vec{s}_0 + \vec{H}_{pqr}$, из которого видно, что отражение имеет место, если $\vec{s}_0 + \vec{H}_{pqr}$ имеет длину $1/\lambda$.

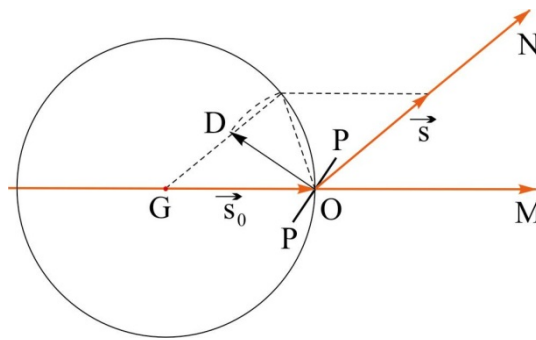


Рис. 37

На [рис. 37](#) кристаллической плоскости PP соответствует вектор обратной решетки $\vec{OD} = \vec{H}_{pqr}$. При повороте плоскости PP (т. е. кристалла) вокруг точки O конец вектора \vec{OD} движется по пунктирной кривой. Как только расстояние GD станет равным $1/\lambda$, сразу выполнится равенство $\vec{s} - \vec{s}_0 = \vec{H}_{pqr}$ и от плоскости произойдет отражение. Практически удобно вокруг точки G провести сферу радиуса $1/\lambda$ и при вращении кристалла зафиксировать момент, когда точка D попадет на сферу. Таким образом, построив обратную решетку с началом в точке O и сферу радиуса $1/\lambda$ с центром в точке G , можно в любой ориентации кристалла установить, какие узлы обратной решетки попадают на сферу, т. е. какие отражения имеют место. Естественно, что под термином «обратная решетка» подразумевается обратное изображение, так как при попадании на сферу узла обратной решетки с индексами, отвечающими гаснущему рефлексу, отражения не

будет. Построенная сфера носит название сферы отражений, или сферы Эвальда.

При поворотах кристалла на сферу Эвальда могут попасть только те узлы обратной решетки, которые находятся в объеме, ограниченном сферой радиуса $2/\lambda$ (граничная сфера). Зная объем обратной ячейки и длину волны рентгена, можно подсчитать количество возможных отражений (без вычета систематически гаснущих). Чем меньше λ , тем больше граничная сфера и тем большее число отражений можно наблюдать. Чем больше параметры a , b и c , тем меньше обратная ячейка и тем больше обратных ячеек вмещается в граничную сферу с соответствующим увеличением числа наблюдаемых отражений.

Хороший способ представления обратной решетки – оптическая интерференция от ряда или сетки точечных источников.

Контрольные вопросы

1. Каково отличие между обратным изображением и обратной решеткой кристалла?
2. Что называют I -телом?
3. Что определяется интерференционным уравнением?
4. Для чего вводится в рассмотрение сфера Эвальда?
5. Как выглядит сфера Эвальда при использовании белого излучения?
6. Сколько ориентаций кристалла можно выбрать для получения одного и того же отражения?

ЛЕКЦИЯ 10

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РАСПОЛОЖЕНИИ РЕФЛЕКСОВ

Задачи, решаемые без измерения интенсивностей рассеянных кристаллом рентгеновских волн

При использовании информации, заложенной только в геометрии дифракционной картины и в правилах погасания, можно установить:

1. параметры элементарной ячейки кристалла,
2. дифракционную группу симметрии кристалла.

Рассмотрим первую задачу.

Метод Лауэ

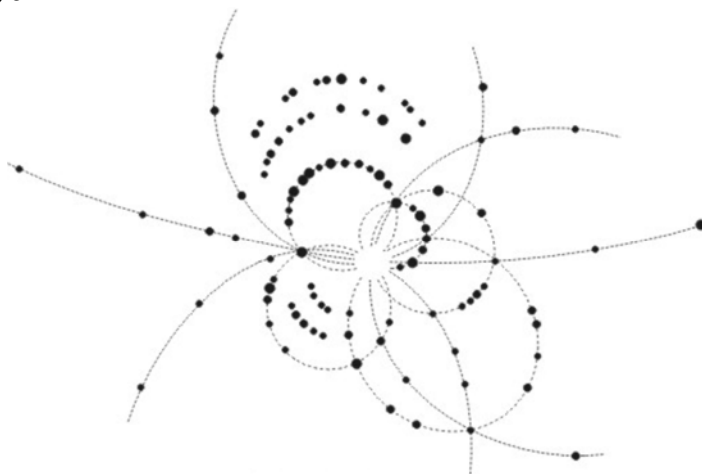


Рис. 38

Для определения параметров ячейки наиболее информативны фотометоды, когда дифракционная картина с монокристалла фотографируется на рентгеновскую пленку и затем анализируется по совокупности отражений. Надо заметить, что при наличии двухкоординатного детектора не требуется проявления-закрепления-сушки пленки, вся картина сразу же проецируется на дисплей монитора и может быть зафиксирована в электронной памяти. В методе Лауэ используется сплошной спектр (без монохроматизации), кристалл и пленка неподвижны, пленка располагается за кристаллом перпендикулярно первичному рентгеновскому пучку. Узкий пучок отбирается с помощью трубки-коллиматора и направляется на кристаллический обломок (или ограненный кристалл) размером в доли миллиметра. На пленке фиксируются все отражения, попадающие в телесный угол, определяемый размерами пленки и расстоянием кристалл–пленка. При использовании рентгеновской камеры для определения параметров (РКОП) это расстояние равно 57,3 мм

(количество градусов в одном радиане). Типичная лауэграмма изображена на [рис. 38](#). Поскольку спектр сплошной, то определить, какие индексы имеет конкретное пятно-отражение, невозможно, так как не известна ни длина волны отраженного рентгена, ни параметры ячейки. Однако лауэграмма дает сведения о направлениях в кристалле. Анализируя ее, можно определить, как повернуть кристалл, чтобы вывести интересующий нас узловой ряд вдоль пучка или в любом другом направлении. Если ряд вывести вдоль первичного пучка, то, сделав снимок, можно увидеть симметрию данного направления в кристалле. Так, если вдоль выведенного направления расположена ось симметрии, то расположение и интенсивности пятен на снимке будут полностью соответствовать симметрии оси. Таким способом сразу можно установить, например, сингонию с одной главной осью. Всего можно наблюдать десять симметрий лауэграммы. Все они представлены на [рис. 39](#).

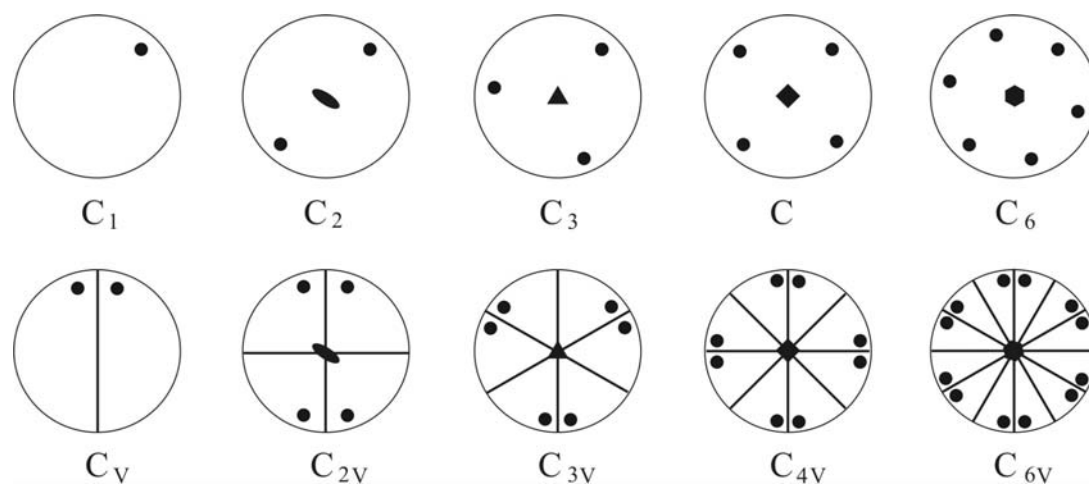


Рис. 39

Вопрос заключается в том, как отобрать нужное направление. Обратившись к [рис. 38](#) можно заметить, что расположение пятен на снимке не беспорядочно; они группируются по кривым линиям. Это либо эллипсы, либо параболы, либо гиперболы; иногда бывают прямые линии. Такие линии из пятен называются зональными. Расположение пятен объясняется тем, что любой узловой ряд в кристалле является линией пересечения многих узловых плоскостей. Если ряд расположить перпендикулярно первичному пучку, то плоскости, пересекающиеся вдоль него, дадут отраженные лучи, лежащие в перпендикулярной ряду плоскости. Эта плоскость пересекается с пленкой по прямой линии, на которой и наблюдаются пятна. Если ряд наклонить вместе с кристаллом, то прямая превратится в гиперболу, при 45° наклоне – в параболу, а при наклоне больше 45° – в эллипс. Указанный ряд называется осью зоны, а плоскости, пересекающиеся вдоль него, – зоной.

Если одна из кристаллических узловых плоскостей параллельна первичному пучку, то множество узловых рядов, лежащих в ней и являющихся осями зон, дадут на снимке вложенные друг в друга зональные кривые. Более

того, всякое пятно на лауэграмме – точка пересечения зональных кривых, так как всякая кристаллическая плоскость принадлежит многим зонам. Практически на лауэграмме видны зональные кривые, на которых много пятен; как правило, оси этих зон имеют простые (и малые) индексы.

Можно рассмотреть дифракцию на основе обратной решетки. Каждой плоскости зоны соответствует перпендикулярный ей ряд обратной решетки, (так как плоскость является одной из серии (пакета)). Зоне соответствует веер рядов обратной решетки; каждый из рядов перпендикулярен оси зоны. Этот веер, естественно, составляет сетку обратной решетки, перпендикулярную оси зоны. Сетка пересекает сферу Эвальда по кругу; на пленке след пересечения – кривая, формой зависящая от наклона круга.

Более тонкие особенности связаны с существованием важных рядов и сеток в решетке кристалла. Важнейшие из них – координатные оси и плоскости, далее – диагонали граней, телесная диагональ и диагональные плоскости ячейки. В третью очередь – ряды и сетки, индексы которых имеют значения 0, 1 и 2. Отличительные особенности важных сеток и рядов:

узлы на них гуще расположены;

параллельные ряды и сетки находятся на больших расстояниях;

угол между важными рядами и сетками не может быть малым;

угол между соседними важным и неважным рядами больше, чем между соседними неважными;

важный ряд – ось пересечения большого числа сеток.

Зонам с важной осью соответствуют важные зональные кривые, которые выделяются как по большому числу пятен, так и по большому числу ярких пятен. Пятна лауэграммы, не принадлежащие таким зональным кривым, не могут располагаться вблизи них. Таким образом, важные зональные кривые окружены как снаружи, так и внутри «слепыми областями». Зональные важные кривые не могут располагаться вблизи друг от друга.

Важным сеткам-плоскостям решетки отвечают важные пятна. Такие пятна лежат на пересечении многих кривых, в том числе и нескольких, выраженных очень ярко. Важные пятна окружены слепыми областями; и хотя важное пятно может быть слабым или систематически погасшим, но его место окружено слепой областью и является точкой пересечения многих кривых.

Определение ориентации кристалла

Рассмотрим [рис. 40](#). Здесь MM' – первичный рентгеновский луч; ON – луч, отраженный плоскостью PP ; OK – перпендикуляр к PP ; Q – пленка; OL – расстояние кристалл–пленка.

Измерив на лауэграмме расстояние NL от пятна-отражения до следа первичного пучка, определим Брэгговский угол θ : $NL/OL = \operatorname{tg}2\theta$. Угол $KON' =$

$= \theta$; $\alpha = (180^\circ - \theta - 90^\circ)/2 = 45^\circ - \theta/2$. Точка N' называется гномостереографической проекцией плоскости PP .

Можно теперь изготовить линейку, у которой от центра влево откладываются значения $NL = OL \cdot \operatorname{tg} 2\theta$, а вправо – значения $ON' = OS \cdot \operatorname{tg} \alpha$, но соответствующих меток ставятся значения θ .

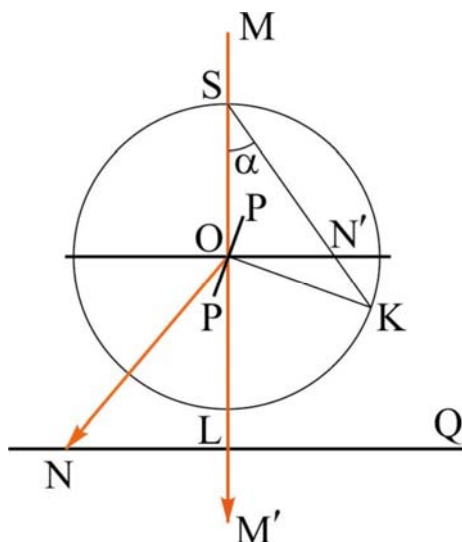


Рис. 40

Наложив на лауэграмму кальку и скрепив их, поместим на кальку изготовленную линейку центром в след первичного пучка (точка L) и повернем вокруг этой точки до совпадения с линией LN . Взяв отсчет точки N по левой половине линейки, поставим на кальку точку, против того же значения θ , но по правой половине линейки. Эта точка является гномостереографической проекцией кристаллической плоскости, давшей отражение в точку N . Этим способом можно построить соответствующие проекции всех плоскостей, давших отражения на лауэграмму. С помощью специальной сетки (сетка Вульфа) радиусом OS по построенной проекции можно легко измерить углы между любыми направлениями в кристалле, а также углы поворотов кристалла для выведения нужного направления (оси зоны или перпендикуляра к плоскости) вдоль пучка. Повороты кристалла выполняются с помощью специальных дуг в РКОПе. Кроме того, анализ изготовленной проекции с точки зрения взаимного расположения осей зон и зональных кривых иногда позволяет установить сингонию кристалла и ориентацию координатных осей кристаллической ячейки. Далее предполагаемые координатные ряды выводят вдоль пучка и снимают лауэграммы для определения симметрии этих направлений и, как следствие, сингонии кристалла.

Определение периодов идентичности

Для определения периода идентичности T вдоль выбранного ряда, этот ряд устанавливают вертикально (перпендикулярно первичному пучку) и снимают рентгенограмму с кристалла, который вращается либо качается вокруг вертикали. Рентгеновская пленка сворачивается по цилиндру вокруг оси вращения. Поскольку угол между первичным пучком и выбранным рядом прямой, то условие Лауэ упрощается до $\cos\gamma_n = n \cdot \lambda / T$. На [рис. 41](#) PP – пленка, R – расстояние кристалл–пленка.

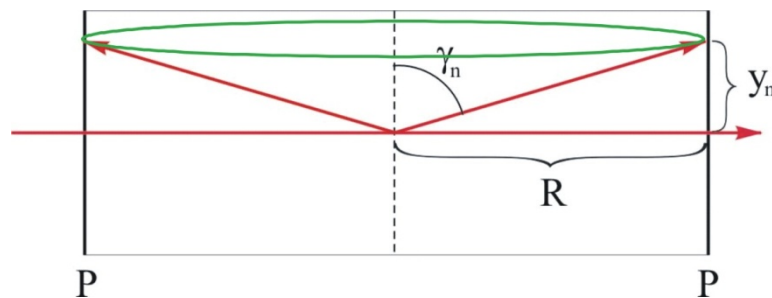


Рис. 41

Отражения с $n = 0$ дают плоскости, пересекающиеся вдоль вертикально-го ряда, поэтому они расположатся на пленке по круговой линии, проходящей через след первичного пучка. Отражения более высоких порядков также расположатся по круговым линиям пересечения лауэвских конусов с пленкой. Если проявленную пленку развернуть, то линии пятен на ней будут прямыми, которые называют слоевыми. Тогда расстояние от нулевой слоевой до n -й (y_n) можно связать с γ_n : $y_n = R \cdot \text{ctg}(\gamma_n)$. Отсюда

$$\gamma_n = \text{arcctg}\left(\frac{y_n}{R}\right) \quad \text{и} \quad T = \frac{n \cdot \lambda}{\cos\left[\text{arcctg}\left(2 \cdot y_n / D\right)\right]},$$

где D – диаметр цилиндрической пленки.

Для вычисления надо знать длину волны рентгеновского пучка, n здесь помогает вращение кристалла: поскольку плоскости непрерывно меняют угол падения на них пучка, для белого спектра вместо пятен на пленке получаются мазки. Однако чрезвычайно высокая интенсивность характеристического излучения дает особо яркие отражения, которые и наблюдаются на рентгенограмме вращения в виде ясно выделяющихся пятен. Таким образом, длина волны известна, и при измерении y_n с учетом только ярких пятен, трудностей не возникает. Можно, конечно, использовать и монохроматическое излучение.

После определения сингонии и периодов идентичности, а с ними и параметров ячейки, можно найти число молекул (или формульных единиц) в ячейке: вес ячейки равен $M \cdot g$, где M – молекулярный вес; $g = 1,67 \cdot 10^{-24}$ г – вес атома водорода. Кроме того, $M \cdot g = V \cdot \rho$. Если брать плотность кристалла ρ в г/см³, а объем ячейки V в Å³, то число молекул в ячейке

$$N = \frac{V \cdot \rho}{M \cdot g} = \frac{V \cdot \rho}{1,67 \cdot M}.$$

Если атомный состав кристаллического соединения не известен, то в этом случае иногда можно установить число атомов в ячейке. Например, в случае органического соединения разумный объем, приходящийся на один неводородный атом, составляет 15–16 Å³. Зная объем ячейки, можно примерно установить количество атомов.

Определение решетки Браве с помощью качания несложно, надо только прокатать диагонали выбранной ячейки.

Определение дифракционной группы симметрии по систематическим погасаниям

Решение этой задачи требует знания индексов отражений, поэтому надо сделать такие снимки дифракционной картины кристалла, чтобы каждое отражение можно было легко проиндексировать. Подобная задача может быть решена и для рентгенограмм качания (вращения), но наиболее удобны и наглядны в этом отношении снимки отдельных сеток I -тела кристалла. Такие снимки делаются либо с помощью «камеры фотографирования обратной решетки» (КФОР), либо методом Вайсенберга, либо прецессионным методом. Во всех трех случаях соответствующая рентгеновская камера осуществляет движение как кристалла, так и пленки. Рассмотрим наиболее удобный и качественный метод – прецессионный. Он дает неискаженное (в отличие от метода Вайсенберга) изображение сетки I -тела и позволяет легко (в отличие от КФОР) настраивать кристалл.

Исходная ориентация кристалла устанавливается в камере с помощью лауэграмм таким образом, чтобы фотографируемая сетка I -тела была перпендикулярна первичному пучку. Прецессионная рентгеновская камера осуществляет прецессию кристалла и пленки с углом μ вокруг первичного пучка. На [рис. 42](#) изображено положение нулевой сетки C (индексы $0kl$, $h0l$ или $hk0$) обратной решетки кристалла в какой-то момент времени. Эта сетка пересекается со сферой Эвальда по окружности и узел P попал на окружность. Возникшее отражение фиксируется в точке P' на пленке, которая расположена параллельно сетке. Во время прецессионного движения все узлы сетки, находящиеся в круге радиусом $[2 \cdot \sin(\mu)]/\lambda$ (выделен пунктиром), один за другим пересекут сферу Эвальда и соответствующие

отражения зафиксированы на пленке. Чем больше угол прецессии, тем больше отражений с нулевой сетки можно зафиксировать, но и другие сетки при движении пересекают своими узлами сферу Эвальда. Поэтому между кристаллом и пленкой прецессирует кольцевая щель, пропускающая отражения только с выбранной сетки. Для съемки нулевой сетки достаточно, чтобы во время прецессии первичный пучок все время проникал сквозь щель. Если расстояние кристалл–пленка обозначить M , то

$$\frac{O'P'}{OP} = \frac{OO'}{SO} = M \cdot \lambda, \quad \text{откуда} \quad OP = O'P'/(M \cdot \lambda).$$

Таким образом, расстояние $O'P'$ пропорционально OP . Пропорция точно выполняется для всех зарегистрированных отражений, поэтому на снимке изображение сетки I -тела не искажено. На неискаженном изображении нескольких сеток легко выбрать ячейку и проставить индексы всех отражений. Измерив расстояние от следа первичного пучка до отражения с индексами $h00$, легко по пропорции вычислить OP , т. е. a^* , и т. д. Правда, если решетка непримитивна и/или пространственная группа кристалла содержит винтовые оси и/или плоскости скользящего отражения, то индексы на нулевой сетке могут быть проставлены неверно. Поэтому всегда после нулевой (например, $hk0$) снимается одна ненулевая сетка (например, $hk1$), чтобы захватить отражения общего типа и разобраться с погасаниями. Для этого приходится рассчитывать смещение для пленки и щели и сдвигать их на полученные величины. Сдвиг пленки δ связан с расстоянием δ' от начала координат кристалла до фотографируемой сетки ($\delta' = nd^*$) соотношением:

$$\delta = M\delta'\lambda.$$

Сдвиг щели из нулевого положения

$$\Delta = r_s \cdot \text{ctg} \{ \arccos[\cos(\mu) - \delta'\lambda] \}, \text{ где } r_s - \text{радиус щели.}$$

Таким способом можно получить трехмерную картину дифракции от исследуемого кристалла.

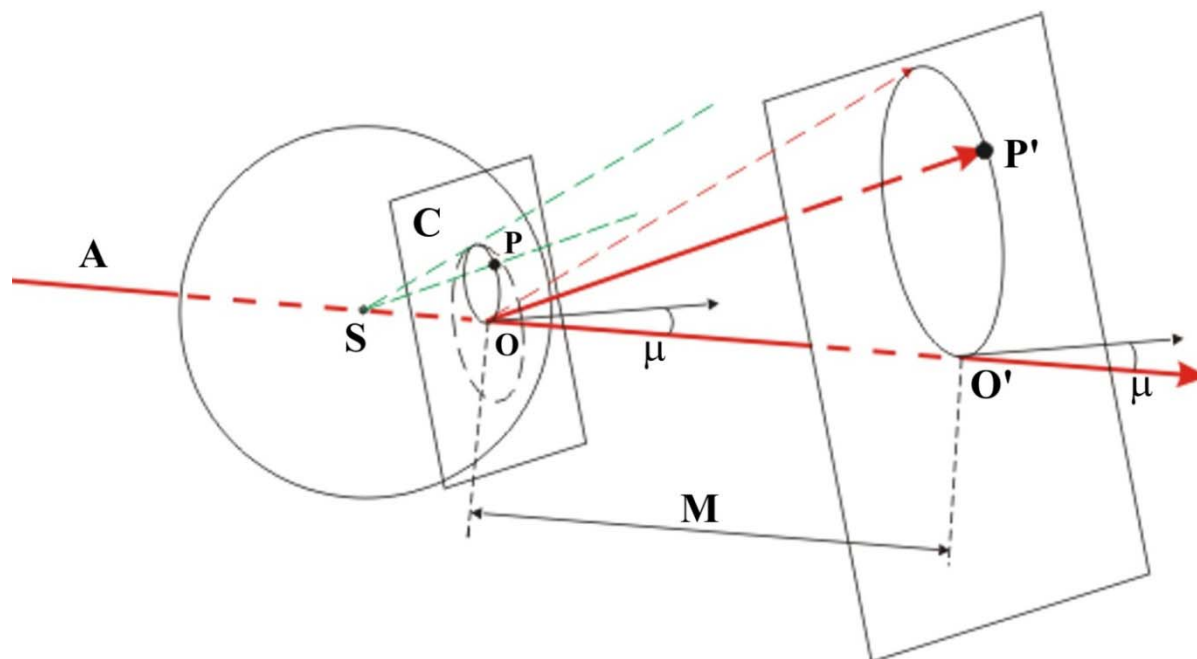


Рис. 42

Контрольные вопросы

1. С какой целью делают снимки Лауэ?
2. Что в структурных исследованиях называют зоной?
3. Какими симметриями могут быть описаны лауэграммы?
4. Какова должна быть ориентация кристалла при снятии рентгенограммы вращения?
5. Какие фотографические методы регистрации дифракционной картины используются для установления правил погасания?
6. В чем принципиальное отличие камер КФОР, Вайсенберга и прецессионной от РКООП?

ЛЕКЦИЯ 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЯЧЕЙКИ И СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛА ПО ПОРОШКОВЫМ РЕНТГЕНОГРАММАМ

Иногда невозможно вырастить достаточно большие кристаллы соединения и образец получается в виде порошка из мельчайших монокристаллов. Другая ситуация возникает при структурных фазовых переходах с изменением сингонии. В этом случае кристалл попросту растрескивается на мельчайшие кусочки. Тогда кристаллы исследуются методом Дебая – Шеррера, или порошковым методом; здесь исследуемый образец – порошкообразный кристалл. В этом методе образец для исследования может быть приготовлен разными способами.

1. Порошок загружается в тонкий капилляр из плавленного кварца (толщина стенок 0,01 мм).
2. Порошком покрывается тонкая кварцевая иголка, смазанная мазью.
3. Из порошка изготавливается шарик, который прикрепляется к держателю.
4. Порошок набивается в отверстие в тонком (0,3~0,5 мм) экранчике.

При направлении рентгеновского пучка на образец наблюдается дифракционная картина, которая фиксируется либо на пленку, либо на специальную сигнальную пластину (image plate), либо на двухкоординатный люминесцентный детектор, накапливающий заряд (CCD-детектор). На пути первичного пучка расположен кристалл-монокроматор. Поскольку микрокристаллы в образце ориентированы хаотически, то на брэгговском угле, характерном для данного кристалла, в образце всегда найдется достаточно много кристалликов-порошинок, ориентированных нужной плоскостью. Они и дадут отражение. Для другого угла найдутся другие кристаллики. Важно, чтобы сумма объемов кристалликов, дающих разные отражения, была одна и та же. Для этого порошок должен быть достаточно мелким (5–10 мк) и однородным, чего добиваются размалыванием кристалла в ступе из твердого материала, например, из агата, и просеиванием порошка через мелкие сита.

Поскольку кристалликов множество, то те, которые дают конкретное отражение, распределены так, что нормали к одной и той же отражающей плоскости в разных кристалликах расположены по конусу вокруг первичного пучка. Поэтому на пленке фиксируются не пятна, а кольца разной интенсивности. Таким образом, вид рентгенограммы, снятой в геометрии Дебая – Шеррера, представляет собой совокупность концентрических колец с разной интенсивностью ([рис. 43](#)). Если образец неоднороден и содержит крупные кристаллики, то кольца получатся неоднородными, а то и с разрывами. Теперь можно установить брэгговские углы и определить интегральную интенсивность для каждого кольца-отражения интегрированием

колец либо двигаясь по радиусу и суммируя по линии движения. Таким образом, здесь выполняется съемка на протяжении рентгена сквозь образец.

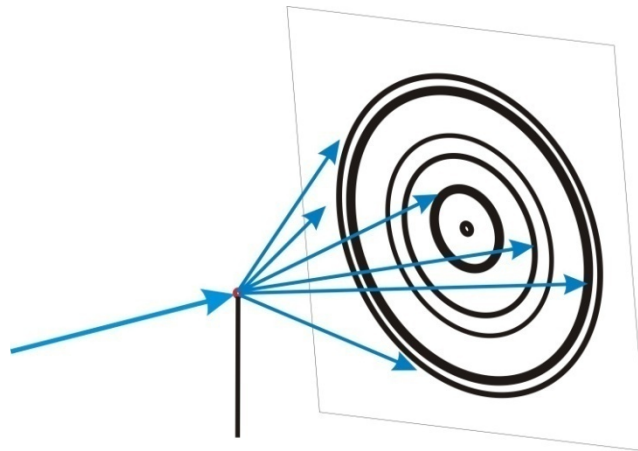


Рис. 43

Недостаток метода заключается в расходимости рассеянных пучков; как результат, отражения получаются широкими и часто сливаются друг с другом. Разделить их бывает трудно.

Указанного недостатка лишен способ съемки по методу Брега – Брентано. В этом случае порошок загружается в выемку плоской кюветы и уплотняется до плоской формы. Рентгеновский пучок прямоугольного сечения направляется на середину поверхности образца, при этом кювета вращается вокруг перпендикулярной оси для захвата как можно большего объема образца. Здесь имеется полезная особенность рассеяния, которая делает отражения более узкими, т. е. увеличивает разрешение рентгенограммы. Дело в том, что расходящийся первичный пучок после отражения от поверхности образца сходится, что является следствием отражения разных частей пучка от кристалликов с разным наклоном отражающей плоскости относительно поверхности ([рис. 44](#)). Регистрация рассеянного пучка также производится после его монохроматизации.

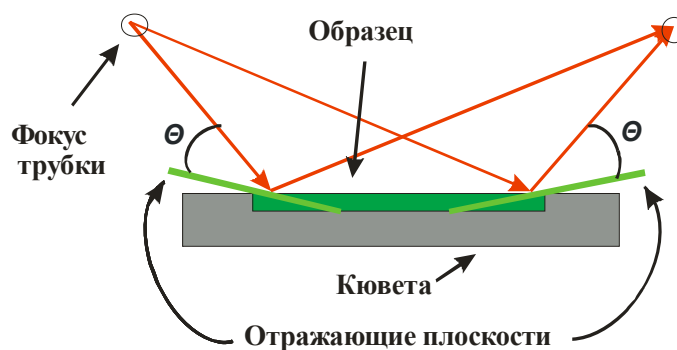


Рис. 44

В дифрактометре, предназначенном для порошковых исследований, отражения фиксируются детектором (счетчиком), который либо непрерывно поворачивается вокруг образца, либо останавливается после каждого поворота на малый фиксированный угол, и все, что он намерит за заданное время, запоминается или выводится на самописец. Однако здесь надо очень тщательно готовить поверхность образца, так как при уплотнении практически всегда наводится преимущественная ориентация кристалликов – текстура. Самый очевидный пример – уплотнение пластинчатого кристалла (например, слюды). Как ни растирай такой кристалл в ступке, все равно кристаллики-порошинки, крошась, остаются плоскими. При уплотнении в кювете пластинки улягутся преимущественно параллельно поверхности, а не хаотически, и отражение от кристаллической плоскости, которая параллельна плоскости пластинок, будет ненормально сильным в сравнении с другими. Это было бы так с отражениями от монокристалла, если бы интенсивность одного отражения измерить от большого кристалла, а все другие – от маленьких. Как будет показано далее, интенсивность отражений несет в себе важнейшую информацию о строении кристалла, поэтому от текстуры надо избавляться.

В случае съемки по методу Дебая – Шеррера от влияния текстуры легко избавиться, вращая или качая держатель с образцом.

Типичная порошковая рентгенограмма кристалла приведена на [рис. 45](#). По горизонтали отложены значения угла поворота счетчика 2θ , а по вертикали – интенсивность (число импульсов в секунду). Положение каждого максимума на дебаеграмме отвечает наличию отражения. Из этой рентгенограммы можно определить координаты максимумов, т. е. углы 2θ , а по ним с помощью уравнения Вульфа – Брэггов вычислить межплоскостные расстояния d_{hkl}

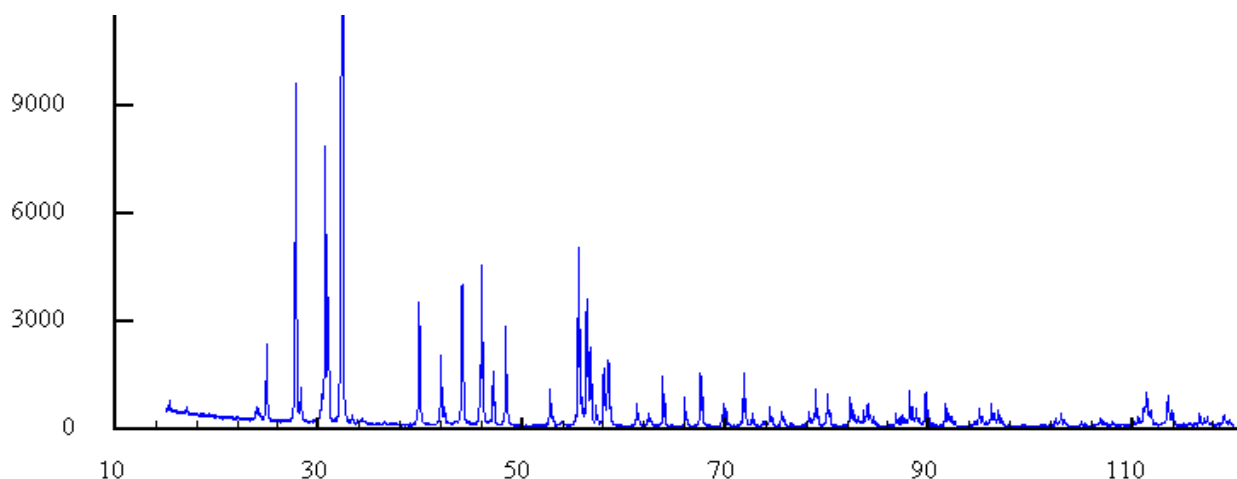


Рис. 45

Присвоение индексов отражениям (индицирование) здесь затруднено, так как дифракционная картина одномерна. Однако существующие зависимости между межплоскостными расстояниями позволяют проводить

индицирование и здесь, а с ним и определять параметры ячейки и сингонию, а иногда и пространственную группу. Рассмотрим случай с кубическим кристаллом.

Здесь квадрат обратного межплоскостного расстояния имеет наиболее простую связь с параметрами обратной ячейки:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = d_{hkl}^{*2} = a^{*2}(h^2 + k^2 + l^2),$$

где $a^* = \frac{1}{a}$.

Для нахождения ячейки кубического кристалла необходимо определить одну величину: a или a^* . Для этого надо узнать индексы хотя бы одного отражения. Выписав угловые координаты (2θ) максимумов отражений из порошковой рентгенограммы, можно с помощью уравнения Вульфа – Брэггов вычислить величины межплоскостных расстояний, а затем перевести их в обратные квадраты. Поскольку индексы отражений неизвестны, то неизвестны и порядки отражений, а следовательно, некоторые вычисленные d могут соответствовать половине, трети и т. д. истинного межплоскостного расстояния. Поэтому пока расположим их в порядке возрастания и пронумеруем, а суммы квадратов индексов обозначим через N_i . Если поделить все d_i^{*2} на d_1^{*2} , то получатся отношения N_i/N_1 . Если $N_1 = 1$, т. е. индексы первого отражения (1,0,0), то все отношения будут целыми. Если $N_1 = 2$, т. е. индексы первого отражения (1,1,0), то часть отношений будут целыми, а часть – полуцелыми и т. д. По установленным индексам отражений можно определить и наличие систематических погасаний, а следовательно, и дифракционную группу кристалла.

Исследование картины рассеяния рентгена порошком в случае более низких сингоний затруднено. Однако существуют достаточно сильные компьютерные программы, которые позволяют индцировать даже рентгенограммы триклинных кристаллов. Это, например, ItoRun. Для надежности индицирования полезно привлекать данные по физическим свойствам исследуемых кристаллов. Так, наличие сегнетоэлектрического, пьезоэлектрического или пироэлектрического эффектов у кристалла запретит его центросимметричность.

Порошковая рентгенография используется также для фазового анализа. Часто порошок представляет собой смесь нескольких кристаллических веществ, состав которых неизвестен либо только предполагается, да и то не всех. Возникает задача опознания составных частей смеси, которые в данном контексте называются фазами. Ясно, что порошковая рентгенограмма в этом случае представляет собой сумму рентгенограмм всех кристаллических фаз. Разделение их возможно, если имеются в некотором банке данных высококачественные рентгенограммы всех фаз по отдельности. Дело только за тем, чтобы разыскать их в большом банке. Для сравнения с высококачественными рентгенограммами необходимо получить для исследуемой

смеси такую же по качеству рентгенограмму. Далее дело за специализированными программами по фазовому анализу и как можно более полным банком порошковых данных, в которых программа будет искать. Наилучшим является банк данных PDF-4, формируемый и обновляемый ежегодно в Международном Центре Дифракционных Данных (ICDD). На электронных карточках он содержит эталонные рентгенограммы нескольких сотен тысяч веществ с данными об их симметрии и параметрах элементарных ячеек, а также ссылку на источник информации. Ежегодно PDF пополняется тысячами новых рентгенограмм, поставляемых грантодержателями, и из других источников, в том числе и порошковые рентгенограммы, рассчитанные по опубликованным в научной периодике координатам атомов новых кристаллов, экспериментальные порошковые рентгенограммы которых отсутствуют.

Порошковая рентгенография также используется для определения размера кристаллитов и анализа напряжений в них. Это возможно по той причине, что ширина отдельных отражений на рентгенограмме зависит и от величины кристаллитов, и от их напряженности. Ширина отражения измеряется на половине его высоты и называется полушириной.

Контрольные вопросы

1. Что такое порошковая рентгенограмма?
2. Как готовится образец для съемки по методу Дебая – Шеррера?
3. Какой образец является текстурованным?
4. Какая информация извлекается из порошковой рентгенограммы?
5. Как готовится образец для съемки по методу Брега – Брентано?
6. Что необходимо для фазового анализа?

ЛЕКЦИЯ 12

УЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ РЕФЛЕКСОВ

Главная цель – установить взаимосвязь между интенсивностями рассеянных кристаллом рентгеновских волн и расположением атомов в кристалле.

Рассеяние рентгеновских волн электроном. Поляризационный фактор

В приближении когерентного рассеяния движение электрона под действием электромагнитной волны подчиняется уравнению $m\vec{\omega} = e\vec{\mathcal{E}}$, где $\vec{\omega}$ – ускорение частицы с массой m и зарядом e ; $e\vec{\mathcal{E}}$ – сила, действующая на нее в электрическом поле с напряженностью $\vec{\mathcal{E}}$. Напряженность поля вторичных волн определяется уравнением

$$|\vec{\mathcal{E}}_{\text{эл.}}| = e \cdot \omega_{\tau} / Rc^2,$$

где c – скорость волны; ω_{τ} – тангенциальная составляющая ускорения; R – расстояние от частицы до точки наблюдения.

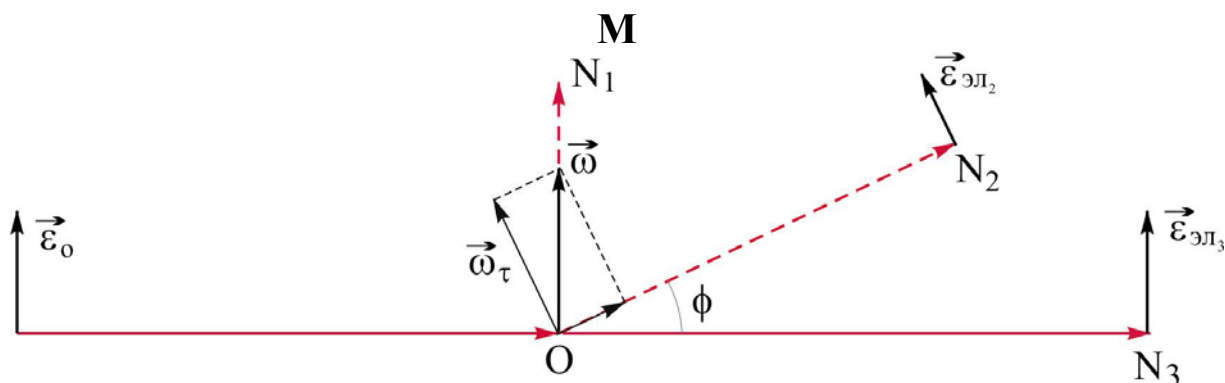


Рис. 46

В точке наблюдения напряженность поля волны, рассеянной частицей, зависит только от поперечного смещения частицы, поэтому в точке N_1 напряженность поля вторичной волны $\mathcal{E}_{\text{эл}} = 0$, т. е. энергия сюда не распространяется (рис. 46). В направлении ON_3 напряженность $\mathcal{E}_{\text{эл}}$ максимальна, и

$$\mathcal{E}_{\text{эл.}} = e \cdot \omega / Rc^2 = e^2 \cdot \mathcal{E}_0 / Rmc^2.$$

В направлении ON_2 $m\vec{\omega}_\tau = e\vec{\varepsilon}_\tau$, следовательно, $|\vec{\varepsilon}_{\text{эл.}}| = e^2 \cdot \varepsilon_\tau / Rmc^2$. В свою очередь, $\varepsilon_\tau = \varepsilon_0 \cdot \cos(\phi)$ и $\varepsilon_{\text{эл.}} = e^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos(\phi) / Rmc^2$.

Если $\vec{\varepsilon}_0 \perp MON_2$, то результат аналогичен наблюдению в точке N_3 :

$$\vec{\varepsilon}_\tau = \vec{\varepsilon}_0 \quad \text{и} \quad \varepsilon_{\text{эл.}} = e^2 \cdot \varepsilon_0 / Rmc^2.$$

В общем случае, когда $\phi \neq 0$ и угол δ между плоскостью MON и вектором $\vec{\varepsilon}_0$ не равен нулю, составляющие вектора $\vec{\varepsilon}_0$ определяются соотношениями

$$\varepsilon'_0 = \varepsilon_0 \cos(\delta) \quad \text{и} \quad \varepsilon''_0 = \varepsilon_0 \sin(\delta),$$

а составляющие рассеянной волны

$$\varepsilon'_{\text{эл.}} = e^2 \cdot \varepsilon_0 \cos(\phi) \cdot \cos(\delta) / Rmc^2 \quad \text{и} \quad \varepsilon''_{\text{эл.}} = e^2 \cdot \varepsilon_0 \sin(\delta) / Rmc^2.$$

Наконец,

$$\varepsilon_{\text{эл.}} = \sqrt{\varepsilon'^2_{\text{эл.}} + \varepsilon''^2_{\text{эл.}}} = \frac{e^2 \varepsilon_0}{Rmc^2} \sqrt{\cos^2 \delta \cos^2 \phi + \sin^2 \delta}.$$

Аналогичные соотношения связывают и амплитудные значения падающей (E_0) и рассеянной ($E_{\text{эл.}}$) волн. Среднее по времени значение интенсивности определяется выражением $I = cE^2/8\pi$, поэтому

$$I_{\text{эл.}} = I_0 e^4 (\cos^2 \phi \cos^2 \delta + \sin^2 \delta) / (R^2 m^2 c^4). \quad (6)$$

Видно, что $I_{\text{эл.}} \sim 1/m^2$, т. е. рентгеновские волны рассеиваются в основном электронами электронной оболочки, а не ядрами атомов. Полученные выражения справедливы при условии, что вектор $\vec{\varepsilon}_0$ неизменен по направлению, т. е. линейно поляризован. В действительности первичный пучок содержит хаотически поляризованные волны, следовательно, требуется усреднение по δ . Известно, что значения $\langle \cos^2 \delta \rangle$ и $\langle \sin^2 \delta \rangle$ равны 0,5 при δ варьируемой в интервале от 0° до 360° . Таким образом, тригонометрическая часть выражения (6) превращается в $(1 + \cos^2 \phi)/2$. Поскольку в случае кристалла $\phi = 2\theta$, то

$$I_{\text{эл.}} = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{I_0}{R^2} \cdot \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \equiv \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{I_0}{R^2} P(\theta).$$

$P(\theta)$ называется поляризационным фактором. Графическая зависимость поляризационного фактора от угла 2θ выглядит как показано на [рис. 47](#).

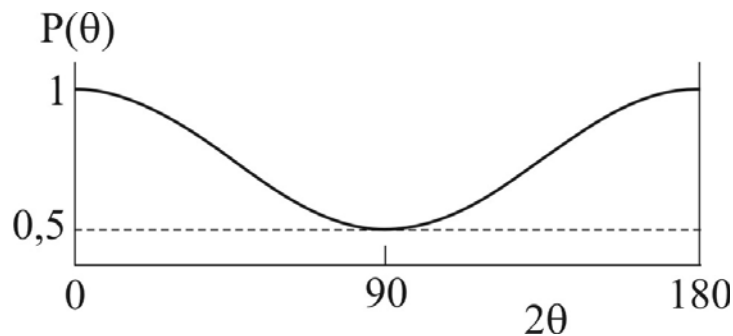


Рис. 47

$P(\theta)$ можно всегда записать в тригонометрической форме при разных методах съемки и монохроматизации излучения.

Рассеяние атомом. Атомная амплитуда

При рассмотрении рассеяния рентгеновских волн атомом необходимо учитывать интерференцию волн, рассеянных разными частями атома. Два электрона, рассеивая в данном направлении, создадут разность фаз, которая зависит от взаимного расположения электронов и от угла рассеяния. Однако эксперимент имеет дело со средним значением интенсивности, т. е. с усредненным электронным облаком заряда Ze . Электрон характеризуется волновой функцией $\Psi_j(x, y, z)$. При соответствующей нормировке Ψ ее квадрат есть вероятность нахождения электрона в данной точке объема атома. Величина $\rho(x, y, z) = \sum |\Psi_j|^2$ определяет среднее по времени количество электронов, приходящееся на единицу объема в точке x, y, z . Это электронная плотность.

Выделим в атоме два малых объема dV : один вблизи центра атома с электронной плотностью ρ_1 , другой – подальше, в месте с плотностью ρ_2 . В первом объеме содержится $\rho_1 dV$ электронов, в другом – $\rho_2 dV$. Вторичные волны, рассеянные этими объемами, имеют амплитуды $E_{эл.} \rho_1 dV$ и $E_{эл.} \rho_2 dV$. $E_{эл.}$ – амплитуда волны, рассеянной одним электроном. Если смотреть в направлении первичного пучка, то нет разности хода вторичных волн и суммарная амплитуда максимальна. Чем больше угол ϕ между первичным лучом и направлением наблюдения, тем меньше, вследствие интерференции, амплитуда суммарной волны. Размеры атома близки к длине волны, но рассеивает в основном внутренняя часть, следовательно, рассеивающие объемы находятся друг от друга на расстоянии существенно меньшем, чем λ , и поэтому обеспечивают монотонное падение общей амплитуды при

увеличении ϕ . Если зафиксировать ϕ , а λ менять, то ясно, что уменьшение λ ведет к увеличению разности фаз, и результирующая амплитуда уменьшается. Таким образом, результирующая амплитуда является монотонно убывающей функцией ϕ и λ . Количественные расчеты показывают, что аргументом, одновременно определяющим эти две зависимости, является $\frac{\sin(\phi/2)}{\lambda}$ или для кристалла $\frac{\sin\theta}{\lambda}$.

Итак, для данных λ и θ :

$$E_a = f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) E_{\text{эл}}. \quad (7)$$

Функция $f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ называется атомной амплитудой, или функцией атомного рассеяния. Эти функции различны для разных атомов, но вывод их предполагает, что атомы сферически симметричны. В соответствии с (7) можно дать следующее определение:

Функция атомного рассеяния – это отношение амплитуды волны, рассеянной зарядом, распределенным в атоме, к амплитуде волны, рассеянной одиночным электроном

Интенсивность волны, рассеянной атомом, теперь имеет вид:

$$I_a = c \cdot E_a^2 / 8\pi = c \cdot f^2 \cdot E_{\text{эл}}^2 / 8\pi = I_o \cdot \left(\frac{e^2}{Rmc^2}\right)^2 \cdot P(\theta) \cdot f^2$$

Внешние, валентные, электроны дают рассеяние лишь при малых θ ; вклад их тем меньше, чем больше атомный номер атома Z .

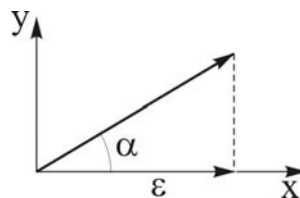


Рис. 48

Если использовать комплексную форму записи напряженности (амплитуды) волны, то в данный момент времени напряженность поля, откладываемая по оси x (рис. 48), определится как $E \cdot \cos(\alpha)$, где $\alpha = 2\pi(t/T - R/\lambda) + \delta$. Комплексная напряженность примет следующий вид:

$$\tilde{\epsilon} = E \cdot \cos[2\pi(t/T - R/\lambda) + \delta] + i \cdot E \cdot \sin[2\pi(t/T - R/\lambda) + \delta].$$

Модуль $|\tilde{\epsilon}|$ равен длине вектора \vec{E} , т. е. амплитуде, а аргумент – фазе волны.

В итоге

$$\tilde{\epsilon} = E \cdot \exp[2\pi i(t/T - R/\lambda) + i\delta] = E \cdot \exp(i\delta) \cdot \exp[2\pi i(t/T - R/\lambda)].$$

Обозначим $E \cdot \exp(i\delta) \equiv \tilde{E}$, тогда $\tilde{\epsilon} = \tilde{E} \cdot \exp[2\pi i(t/T - R/\lambda)]$, где \tilde{E} – комплексная амплитуда. Ее модуль есть амплитуда, а аргумент – начальная фаза волны. Теперь получим атомную амплитуду. Пусть электронная плотность в точке A (рис. 49) равна $\rho(r)$. Количество электронов в объеме dV есть ρdV , а амплитуда волны $E_{\text{эл}} \rho dV$. \vec{s}_o и \vec{s} – единичные векторы.

$$(\vec{r} \cdot \vec{s}_o) = r \cdot s_o \cdot \cos(\phi) = r \cdot \cos(\phi) = BA; \quad (\vec{r} \cdot \vec{s}) = OC.$$

Так как $OC - BA$ равно разности хода, то начальная фаза волны, рассеянной объемом dV , есть

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (OC - BA) = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (\vec{r} \cdot \vec{s} - \vec{s}_o),$$

и комплексная амплитуда $E_{\text{эл}} \cdot e^{i\delta} \rho(r) dV$. Эффект рассеяния атомом заканчивается интерференцией волн, рассеянных отдельными объемами dV , т. е.

$$\tilde{E}_a = E_{\text{эл}} \int e^{i\delta} \rho(\vec{r}) dV.$$

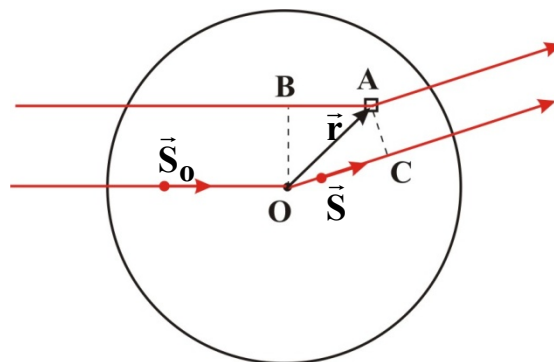


Рис. 49

Учитывая сферическую симметрию атома, ожидаем вещественную величину интеграла: $\tilde{E}_a / E_{\text{эл.}} \equiv f = \int e^{i\delta} \rho(\vec{r}) dV$. Переходя к полярным координатам после преобразования и интегрирования получим:

$$f = \int U(\vec{r}) \cdot \frac{\sin(pr)}{pr} dr,$$

где $U(\vec{r}) \equiv 4\pi r^2 \rho(\vec{r})$ – функция радиального распределения; $p \equiv 4\pi \cdot (\sin\theta)/\lambda$.

В свою очередь, плотность распределения электронов есть $\rho(\vec{r}) = |\Psi(x,y,z)|^2$ и расчет f требует квантовомеханического рассмотрения уравнения Шредингера.

Если длина волны рентгена близка к краю полосы поглощения, то имеет место аномальное рассеяние, и электронная функция рассеяния может быть записана в виде

$$f_e = \frac{v^2}{v^2 - v_s^2 - ikv},$$

где k – коэффициент затухания; v – частота падающей волны. При приближении v к v_s все заметнее становится вклад мнимой части. Находясь вдали от v_s можно пренебречь мнимой частью:

$$f'_e = \frac{v^2}{v^2 - v_s^2}.$$

При рассмотрении атома с большим числом электронов и многими собственными частотами функция атомного рассеяния имеет вид:

$$f' = \sum_s \frac{g(s) \cdot v^2}{v^2 - v_s^2},$$

где $g(s)$ – сила осциллятора, отвечающая частоте v_s . Преобразовав дробь под суммой, имеем:

$$\frac{g(s) \cdot v^2}{v^2 - v_s^2} = \frac{g(s) \cdot v^2 + g(s) \cdot v_s^2 - g(s) \cdot v_s^2}{v^2 - v_s^2} = g(s) + \frac{g(s) \cdot v_s^2}{v^2 - v_s^2}$$

наконец,

$$f' = \sum_s g(s) + \sum_s \frac{g(s) \cdot v_s^2}{v^2 - v_s^2} = f_0 + \Delta f'.$$

Свободные электроны имеют $v_s = 0$, и для них $f' = f_0$. Если $v \gg v_s$, то вклад в $\Delta f'$ положителен. Если $v \ll v_s$, то $\Delta f' < 0$, а f' меньше, чем для свободных электронов. Естественно, что $\Delta f'$ становится очень большой при

$v \approx v_s$. Такая модель электрона-осциллятора является сверхупрощенной (пунктир на [рис. 50](#)). Действительная ситуация – сплошная линия.

Любой индивидуальный осциллятор рассеивает со смещением по фазе на π относительно первичного пучка. В нашей среде их много, и в совокупности они меняют фазу на $\pi/2$. Это меняет фазовую скорость первичной волны в среде – эффект дисперсии. Поэтому $\Delta f'$ называется дисперсионной компонентой аномального рассеяния. Она не включает в себя поглощение. Действительно, при $v < v_s$ поглощение отсутствует, хотя $\Delta f'$ велика.

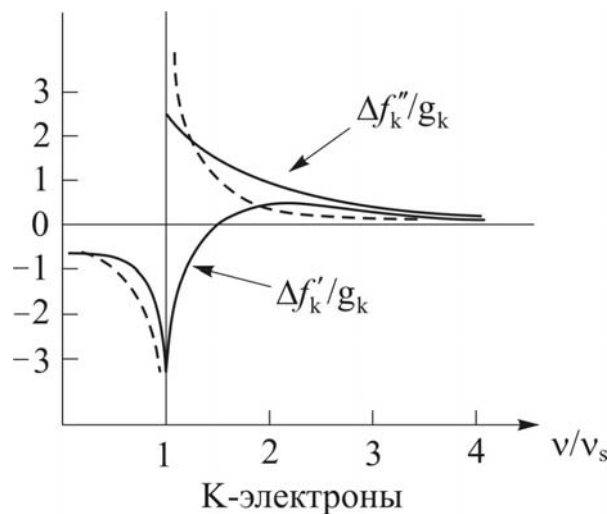


Рис. 50

При $v \geq v_s$ существенным является вклад компоненты ikv , и f становится комплексной: $f = |f| \cdot e^{i\phi}$. Фаза ϕ всегда положительна. Окончательно функция атомного рассеяния принимает вид

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''; \quad \Delta f'' > 0; \quad |f| = [(f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2]^{1/2}.$$

Мнимая волна по совокупности сдвинута на π относительно первичной волны и, таким образом, ослабляет ее поглощение, поэтому $\Delta f''$ называется абсорбционной составляющей; $\Delta f'' \sim \mu$.

Вообще говоря, эту упрощенную схему следует заменить на квантово-механическую модель, описываемую релятивистскими волновыми функциями. Поскольку аномальное рассеяние происходит на электронах, расположенных близко к ядру, т. е. в очень малом объеме атома, то оно не зависит от θ , а значит, с ростом угла, а с ним и уменьшением f_0 , растет вклад аномальности.

Рассчитанные значения $\Delta f'$ и $\Delta f''$ для всех атомов и длин волн всех используемых в исследованиях рентгеновских трубок приведены в числовом

виде в Интернациональных таблицах по кристаллографии (International Tables for Crystallography).

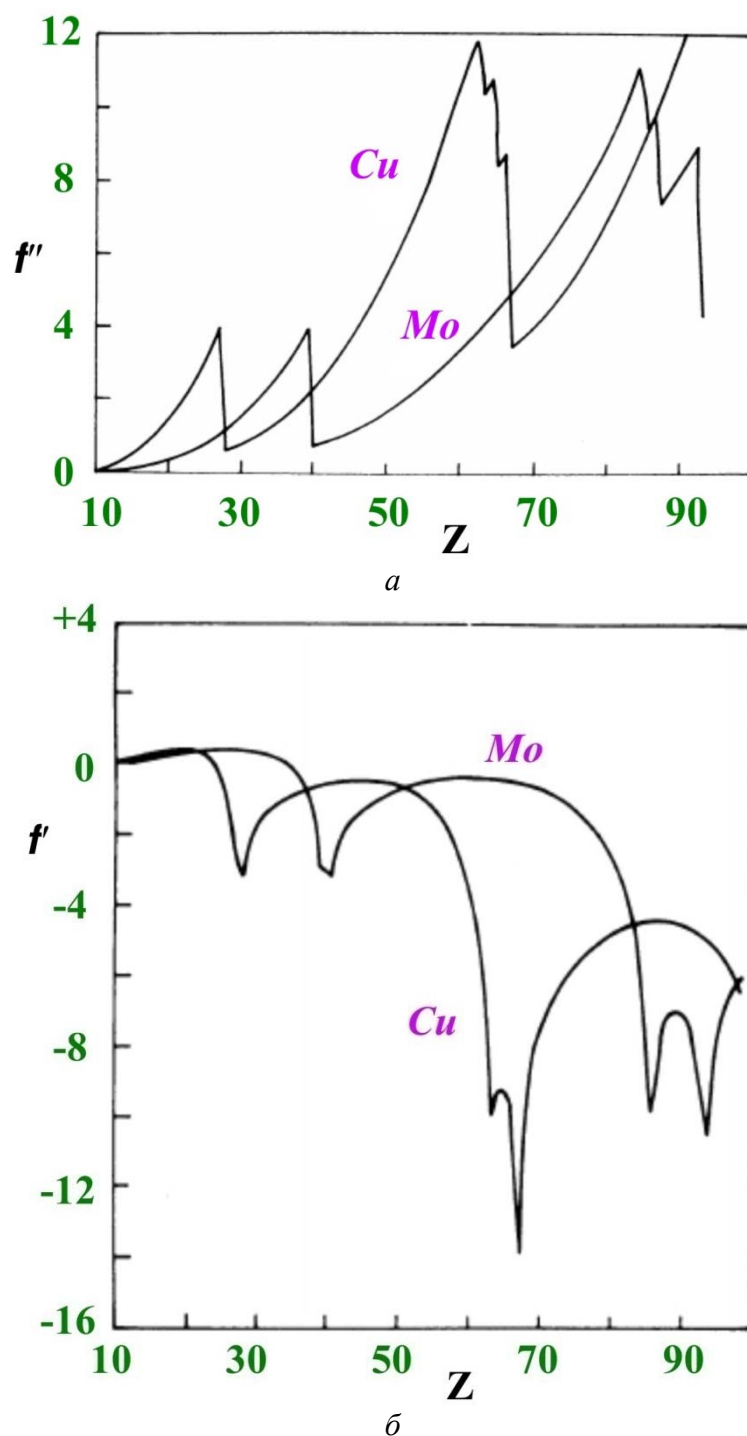


Рис. 51

На [рис. 51](#) представлена зависимость дисперсионной ($\Delta f'$) и абсорбционной ($\Delta f''$) составляющих функции атомного рассеяния от атомного номера (Z) для излучений CuK_α и MoK_α .

Контрольные вопросы

1. Что такое поляризационный фактор?
2. Что такое функция атомного рассеяния?
3. От чего зависит функция атомного рассеяния?
4. Что происходит с рентгеном, если его частота близка к краю полосы поглощения?
5. Почему $\Delta f'$ называется дисперсионной компонентой?

ЛЕКЦИЯ 13

СТРУКТУРНАЯ АМПЛИТУДА И КООРДИНАТЫ АТОМОВ

Рассеяние группой атомов. Структурный фактор

Пусть два атома разного сорта составляют группу, рассеивающую падающую на них волну. Амплитуда результирующей волны зависит от амплитуд волн рассеиваемых отдельными атомами и от начальных фаз этих волн. Поскольку атомные амплитуды f_1 и f_2 уменьшаются при увеличении угла рассеяния ϕ , то $E_{\text{рез}}$ также уменьшается, но уже не монотонно: там, где разность фаз составляет $2\pi n$, присутствуют максимумы (рис. 52).

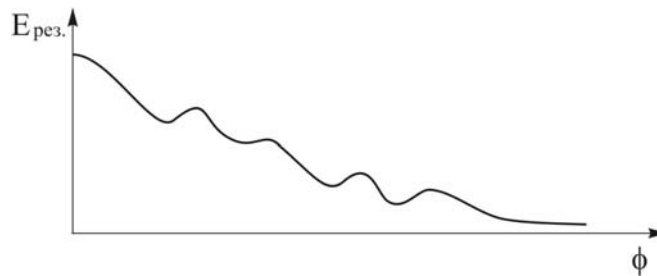


Рис. 52

Рассмотрим в деталях рассеяние синусоидальной волны группой атомов. Выберем в точке 0 начало координат. Пусть путь через j -й атом на ΔR_j меньше, чем через начало координат. Тогда все пути можно представить как $R_0 - \Delta R_j \equiv R_j$. Примем начальную фазу волны, рассеянной в начале координат, ϕ_0 , равной нулю. Тогда δ_j – отличие фазы волны, рассеянной j -м атомом,

от фазы ϕ_0 , т. е. δ_j являются начальными фазами. Результат сложения синусоид – синусоида с той же частотой и суммарная напряженность поля волны

в точке наблюдения:

$$\varepsilon_m = \sum_{j=1}^N E_j \cdot \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{R_o}{\lambda} \right) + \delta_j \right] = E_m \cdot \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{R_o}{\lambda} \right) + \phi_m \right],$$

где $\delta_j \equiv 2\pi \frac{\Delta R_j}{\lambda}$, а E_m и ϕ_m неизвестны. Разложим косинус суммы. Результат – тождество для любых моментов времени t , т. е. при любых

$$\cos\left[2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{R_o}{\lambda}\right)\right] \quad \text{и} \quad \sin\left[2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{R_o}{\lambda}\right)\right].$$

Это верно, лишь если коэффициенты, стоящие при этих переменных, попарно равны, а именно: $E_m \cdot \cos(\varphi_m) = \sum E_j \cdot \cos(\delta_j)$ и $E_m \cdot \sin(\varphi_m) = \sum E_j \cdot \sin(\delta_j)$. Возведя в квадрат и сложив, имеем:

$$E_m = \sqrt{\left(\sum E_j \cos \delta_j\right)^2 + \left(\sum E_j \sin \delta_j\right)^2}.$$

Используем электронные единицы, как и при получении атомной функции: $E_j = f_j \cdot E_{\text{эл}}$. Введем обозначения:

$$F_A = \sum f_j \cdot \cos(\delta_j); \quad F_B = \sum f_j \cdot \sin(\delta_j); \quad |F_m|^2 = F_A^2 + F_B^2. \quad (8)$$

Поскольку $I_m = \frac{c}{8\pi} E_m^2 \sqrt{a^2 + b^2}$, то $I = \frac{c}{8\pi} E_{\text{эл}}^2 (F_A^2 + F_B^2) = \frac{c}{8\pi} E_{\text{эл}}^2 F_m^2$.

Здесь F_m^2 – структурный фактор рассеяния. Он равен отношению интенсивности рассеяния группой атомов к интенсивности рассеяния одним электроном, т. е. интенсивности в электронных единицах. Итак,

$$E_m = E_{\text{эл}} |F_m|; \quad \text{tg}(\varphi) = F_B/F_A.$$

Окончательно

$$I_m = I_{\text{эл}} \cdot |F_m|^2 = \left(\frac{e^2}{Rmc^2}\right)^2 \cdot I_o \cdot P(\theta) \cdot |F_m|^2.$$

Сравнив это с I_a видим, что произошла замена f^2 на $|F_m|^2$, т. е. монотонно убывающей функции на функцию с экстремумами, положение которых зависит от координат атомов.

Интегральная интенсивность. Фактор интегральности

Рассмотрим рассеяние рентгеновских волн системой упорядоченных групп атомов, т. е. кристаллом. Пусть кристалл не бесконечен, но идеален по строению и состоит из одинаковых атомов. Пусть в некотором ряду M атомов и отклонение дифракционного направления от направления наблюдения составляет малый угол $\Delta\alpha$. Тогда волны, рассеянные отдельными атомами, немного не совпадают по фазе, а именно на δ . Для первого и последнего атомов несовпадение составляет $M \cdot \delta$. Если $M \cdot \delta < \pi$, то в ряду нет пар атомов,

рассеивающих в противофазе. Если $M \cdot \delta = \pi$, то первый и последний атомы рассеивают в противофазе и гасят вторичные волны друг друга: интенсивность рассеяния рядом атомов немного уменьшается. Если $(M-1)\delta = \pi$, то второй с последним и первый с предпоследним взаимно гасят рассеянные волны и т. д. Наконец, когда $M \cdot \delta = 2\pi$, все атомы попарно рассеивают в противофазе и суммарная интенсивность рассеянной волны равна нулю. Таким образом, полуширина рассеянного луча определяется этим максимальным отличием фаз $\delta = 2\pi/M$, интенсивность $I \sim M^2$, δ – фактически отклонение от значения $2\pi p$ в условии Лауэ. Перепишем условие Лауэ в виде $\cos(\alpha) - \cos(\alpha_0) = \frac{\lambda}{2\pi a} 2\pi p$.

Добавим и вычтем величину максимального несовпадения по фазе:

$$\cos(\alpha') - \cos(\alpha_0) = \frac{\lambda}{2\pi a} \left(2\pi p + \frac{2\pi}{M} \right); \quad \cos(\alpha'') - \cos(\alpha_0) = \frac{\lambda}{2\pi a} \left(2\pi p - \frac{2\pi}{M} \right).$$

Углы α' и α'' отвечают направлениям с нулевой интенсивностью сразу *перед* и *за* дифракционным максимумом соответственно, т. е. $\alpha' = \alpha - \Delta\alpha$, $\alpha'' = \alpha + \Delta\alpha$. Вычтя первое из второго, имеем: $\cos(\alpha'') - \cos(\alpha') = -\frac{2\lambda}{a \cdot M}$. В развернутом виде:

$$\begin{aligned} \cos(\alpha'') - \cos(\alpha') &= \cos(\alpha + \Delta\alpha) - \cos(\alpha - \Delta\alpha) = \\ &= \cos(\alpha) \cdot \cos(\Delta\alpha) - \sin(\alpha) \cdot \sin(\Delta\alpha) - \cos(\alpha) \cdot \cos(\Delta\alpha) - \sin(\alpha) \cdot \sin(\Delta\alpha) - 2\sin(\alpha) \cdot \sin(\Delta\alpha). \end{aligned}$$

Поскольку величина $\Delta\alpha$ мала, то $\sin(\Delta\alpha)$ можно заменить на $\Delta\alpha$. Тогда окончательно:

$$-2 \cdot \Delta\alpha \cdot \sin\alpha = -\frac{2\lambda}{a \cdot M}, \quad \text{и} \quad \Delta\alpha = \frac{\lambda}{a \cdot M \cdot \sin(\alpha)} = \frac{\lambda}{L \cdot \sin(\alpha)}.$$

Обычно для рентгеновских волн δ составляет несколько секунд. Чем меньше кристалл, тем больше $\Delta\alpha$.

Имея в виду условия Лауэ, $\cos(\alpha_p) - \cos(\alpha_0) = p\lambda/a$, можно изменение интенсивности при изменении углов описать с помощью некоторой непрерывной функции $|\Phi(\alpha, \beta, \gamma, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0)|$. Эта функция равна нулю везде, кроме дифракционных направлений, т. е. играет роль дельта-функции. Множитель (фактор) Φ^2 в формуле для интенсивности появляется при переходе от одной элементарной ячейки (группы атомов) к конечному по размерам кристаллу и называется интерференционным фактором. Теперь можно записать: $I_k = I_{эл} \cdot P(\theta) \cdot |F|^2 \cdot |\Phi|^2$.

Мозаичность кристалла, непараллельность падающего пучка, размер кристалла – все это уширяет рассеянный пучок, и интенсивность приходится измерять в некотором угловом интервале. Иначе говоря, узлы I -тела имеют размер и распределенную плотность. При повороте кристалла они пересекают сферу Эвальда не мгновенно, а в течение некоторого времени, за которое кристалл поворачивается на угол $\Delta\alpha$. В результате, в выражении для I_k должен появиться новый фактор L , который называется фактором Лоренца, или фактором интегральности. Он полностью учитывает угловую зависимость интенсивности. Иногда его называют кинематическим фактором. Это следует из того, что малоугловые узлы пересекают сферу Эвальда практически перпендикулярно, а дальние долго скользят по ней. Это и учитывает L . Обычно он для удобства объединяется с поляризационным фактором, так как оба выражаются через тригонометрические функции. Например, для порошковой рентгенограммы объединенный фактор $Lp = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta)$. Выражение для интегральной интенсивности принимает вид:

$$I_{\text{инт}} = I_0 \cdot V_{\text{крист}} \cdot |F|^2 \cdot Lp.$$

Теперь нам известен суммарный эффект рассеяния, создаваемый кристаллом, состоящим из неподвижных атомов. В результате интерференции волн, рассеянных отдельными ячейками, суммарные волны распространяются лишь в направлениях, где они совпадают по фазе. При этом амплитуда результирующей волны равна простой арифметической сумме амплитуд E_m , т. е. $M \cdot E_m$, где M – число элементарных ячеек в кристалле. Таким образом, $E_k = M \cdot E_m$; $I_k = M^2 \cdot I_m$. Остается найти связь между интенсивностями отражений и координатами атомов.

Подсчет начальных фаз

Любая структура представима в виде совокупности вложенных решеток из индивидуальных атомов, находящихся в узлах решеток. Величины и направления смещений решеток определяются координатами атомов. Дифрагированные кристаллом волны можно рассматривать как результат сложения волн, дифрагированных отдельными решетками, а разности фаз этих волн зависят от смещений решеток, т. е. от координат атомов в ячейке.

При отражении первого порядка разность фаз волн, отраженных плоскостями, находящимися на расстоянии d_{hkl} (рис. 53), равна 2π , а волн, отраженных плоскостями с расстояниями s_{hkl} , меньше и равна δ_{hkl} . Очевидно, что $\delta_{hkl} / 2\pi = s_{hkl} / d_{hkl}$, откуда для n -го порядка $\delta_{n(hkl)} = 2\pi n \cdot s_{hkl} / d_{hkl}$, следовательно, интенсивность отражения зависит от s_{hkl} . Если «белые» атомы находятся точно

посередине между «черными», т. е. $s = d/2$, то $\delta = n\pi$, и при четных порядках все волны имеют одинаковую фазу и отражения сильные, а при нечетных волны, отраженные от плоскостей с разными атомами, имеют противоположные фазы и отражения слабые. Если «белые» атомы идентичны «черным», то нечетные отражения уничтожаются полностью: центрировка ячейки.

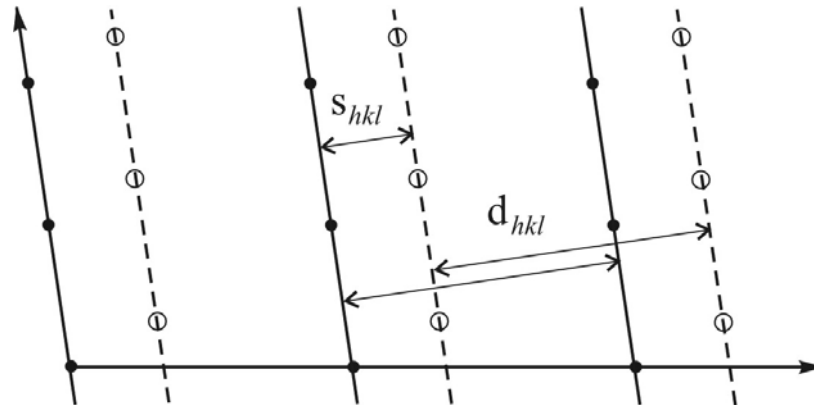


Рис. 53

Пусть начало координат находится в «черном» атоме, а координаты ближайшего «белого» x', y', z' . Ближайшая к началу координат «сплошная» плоскость отсекает на осях отрезки $a/h, b/k, c/l$, а «пунктирная» – отрезки, уменьшенные в s/d раз. Запишем уравнение этой плоскости в отрезках:

$$x' / \left(\frac{a}{h} \cdot \frac{s}{d} \right) + y' / \left(\frac{b}{k} \cdot \frac{s}{d} \right) + z' / \left(\frac{c}{l} \cdot \frac{s}{d} \right) = 1, \quad \text{т. е.} \quad h \cdot \frac{x'}{a} + k \cdot \frac{y'}{b} + l \cdot \frac{z'}{c} = \frac{s}{d}.$$

Подставим в выражение для δ :

$$\delta_{n(hkl)} = 2\pi n \cdot \left(h \cdot \frac{x'}{a} + k \cdot \frac{y'}{b} + l \cdot \frac{z'}{c} \right) \quad \text{или} \quad \delta_{pqr} = 2\pi \cdot \left(h \cdot \frac{x'}{a} + k \cdot \frac{y'}{b} + l \cdot \frac{z'}{c} \right),$$

здесь x', y', z' – координаты любой точки на пунктирной плоскости.

Всё справедливо, если рассматривать отражение от одной избранной системы плоскостей. Для любой другой серии (hkl) вместо x', y', z' надо подставить координаты единственной точки, которая лежит одновременно на пунктирах всех наклонов, т. е. координаты «белого» атома. Далее вместо pqr используем hkl и переобозначим:

$$x \equiv x'/a; \quad y \equiv y'/b; \quad z \equiv z'/c.$$

Если учитывать атомы многих сортов и начало координат поместить в иную точку, то начальная фаза воображаемой волны отражаемой плоскостью, проходящей через начало, может быть приравнена к нулю.

Тогда

$$\delta_{j(hkl)} = 2\pi \cdot (h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j) \quad (9)$$

есть начальные фазы волн, отраженных отдельными решетками, или (то же) рассеиваемых отдельными атомами в направлении $[hkl]$. Это и есть связь координат атомов с начальными фазами. Поскольку вектор обратного пространства \vec{H} имеет целочисленные координаты (hkl) , а (x_j, y_j, z_j) – компоненты атомного радиус-вектора \vec{r}_j , то можно записать:

$$\delta_{j(hkl)} = 2\pi \cdot (\vec{H} \cdot \vec{r}_j).$$

Вспомним выражение для структурного фактора:

$$|F_m|^2 = F_A^2 + F_B^2 = [\sum f_j \cos(\delta_j)]^2 + [\sum f_j \sin(\delta_j)]^2.$$

Заменяем δ_j на (9):

$$|F_m|^2 = \{\sum f_j \cos[2\pi \cdot (h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)]\}^2 + \{\sum f_j \sin[2\pi \cdot (h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)]\}^2.$$

Теперь стало ясно, что именно структурный фактор обеспечивает различие в интенсивностях отражений, связанное со строением кристалла. Зная координаты атомов, интенсивности отражений посчитать просто. Нам же интересуют обратная задача.

Группу атомов (молекулу) можно рассматривать двояко: во-первых, как непрерывно распределенное электронное облако. Тогда $\tilde{E}_m = E_{\text{эл}} \int \rho(\vec{r}) e^{i\delta} dV$ (интегрирование по объему молекулы). Однако из-за несферичности молекулы интеграл – комплексная величина. Во-вторых, как дискретную совокупность атомов; каждый характеризуется своей атомной функцией и положением центра тяжести электронного облака. Тогда $\tilde{E}_m = E_{\text{эл}} \sum f_j \exp(i\delta_j)$. Поскольку $E_m/E_{\text{эл}} \equiv F_m$, то

$$\tilde{F}_m \equiv |F_m| e^{i\alpha} = \int \rho(\vec{r}) \cdot \exp(i\delta) dV = \sum f_i \cdot \exp(i\delta_i).$$

Расписывая фазы, имеем:

$$\tilde{F}_m = \int \rho(\vec{r}) \cdot \exp[2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r})] dV = \sum f_i \cdot \exp[2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r}_i)].$$

Из этого выражения видно, что структурная амплитуда F есть не что иное, как трансформанта Фурье электронной плотности. В кристалле интерференционная функция Φ играет роль дельта-функции, т. е. она не равна нулю только при целочисленных h , k , l , поэтому обратное преобразование можно записать также через ряд Фурье:

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

где суммирование выполняется по всем отражениям с перебором индексов (hkl). Положение максимумов этой функции отвечает положениям атомов структуры. Если известны и модули структурных амплитуд $|F|$, и фазы α , то рассчитать $\rho(x, y, z)$ в любой точке кристаллической ячейки не составит труда. Но если модули можно вычислить из экспериментально измеренных интенсивностей рентгеновских отражений, то фазы экспериментально не определяются. В этом состоит суть фазовой проблемы структурного анализа.

Контрольные вопросы

1. Что такое структурный фактор?
2. Какой эффект оказывает на рассеяние рентгена замена группы атомов кристаллом?
3. Каковы фактические экспериментальные действия для учета эффектов, связанных с введением фактора Лоренца?
4. Что такое структурная амплитуда?
5. Как связаны структурная амплитуда и электронная плотность?
6. Какая информация добывается при первичной обработке эксперимента по рассеянию рентгена кристаллом?

ЛЕКЦИЯ 14

ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ АТОМОВ

Нам осталось рассмотреть вопрос влияния теплового движения в кристалле на интенсивности отражений. Частота тепловых колебаний атомов в кристалле значительно ниже частоты рентгеновских волн, и влияние колебаний на интенсивность усреднено. Если смещения малы по сравнению с d/n , которому соответствует разность фаз в 2π , то ослабление интенсивности невелико. Если же это значительная доля d/n , то влияние велико. Пример: для кристаллов NaCl при комнатной температуре среднеквадратичное отклонение иона натрия равно $0,242\text{\AA}$, хлора – $0,217\text{\AA}$. При этом в данном кристалле $d_{100} = 5,6\text{\AA}$; $d_{200} = 2,8\text{\AA}$; $d_{155} = 0,8\text{\AA}$. Ясно, что тепловое движение скажется сильнее на интенсивности отражения с индексами (155) и, например, (800) ($d_{800} = 0,7\text{\AA}$). Чем меньше d и больше порядок отражения, тем сильнее сказывается тепловое движение. Так как d обратно пропорционально $\sin\theta/\lambda$, то малым d отвечают большие θ , и влияние теплового движения увеличивается с углом, а при больших θ интенсивности вообще не измеряются. Однако при понижении температуры их можно измерить. Как правило, при комнатной температуре наблюдаются отражения до $d=0,7-0,5\text{\AA}$, что соответствует $\sin\theta/\lambda = 0,71-1,0$. Все это индивидуально для разных кристаллов. Если связи валентны (гомеополярны), то колебания незначительны, если Ван дер Ваальсовы, то велики. Таким образом, на периферии органических молекул колебания велики. О силах связей свидетельствует упругость кристаллов: чем она больше, тем меньше амплитуда колебаний. Температура плавления также зависит от сил связи.

Зависимость рассеивающей способности атома от его размеров и наличия тепловых колебаний представлена на [рис. 54](#).

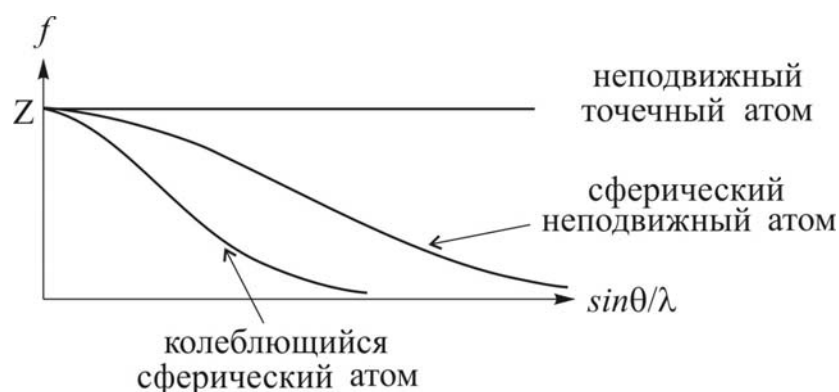


Рис. 54

Если обозначить рассеивающую способность колеблющегося атома g_j , то в выражение для структурного фактора надо вместо f_j подставить g_j . Если ввести $\tau_j \equiv g_j/f_j$, то вместо g_j можно вписать $f_j\tau_j$; τ_j – поправка, которая ответственна за тепловое движение.

Пусть кристалл содержит атомы одного сорта и только в узлах решетки. Если тепловых колебаний нет, то отражение составляют волны от отдельных атомов, рассеивающих в фазе: $E_k = E_{эл} \cdot M \cdot f$ и фаза = 0.

Пусть 1-й атом смещен из положения равновесия и величина смещения перпендикулярно отражающей плоскости есть ξ_j . Тогда начальная фаза рассеиваемой им волны отличается от фаз волн остальных атомов на величину $2\pi n \xi_j/d = 4\pi \xi_j \sin\theta/\lambda$ и $\tilde{E}_k = E_{эл} \cdot [(M-1) \cdot f + f \cdot \exp(4\pi i \xi_j \sin\theta/\lambda)]$.

На самом деле отклоняются все атомы и

$$\tilde{E}_k = E_{эл} \cdot f \sum \exp(4\pi i \xi_j \sin\theta/\lambda) = E_{эл} \cdot f \cdot M \frac{1}{M} \sum \exp(4\pi i \xi_j \sin\theta/\lambda).$$

Таким образом, мгновенное изменение температурного коэффициента (фактора Дебая – Уоллера) есть

$$\tau = \frac{1}{M} \sum \exp(4\pi i \xi_j \sin\theta/\lambda). \quad (10)$$

Это выражение можно рассматривать как среднее по атомам величины $\exp(4\pi i \xi_j \sin\theta/\lambda)$, т. е. $\tau = \overline{\sum \exp(4\pi i \xi_j \sin\theta/\lambda)}$. Для большого числа частиц, непрерывно меняющих свое положение, среднее по совокупности всегда равно среднему по времени и (10) можно считать средним значением температурного коэффициента для каждого атома за большой промежуток времени. Для нахождения экспоненты надо учесть вероятность отклонения атома из положения равновесия на величину ξ :

$$\tau = \int W(\xi) \cdot \exp(4\pi i \xi \cdot \sin\theta/\lambda) d\xi.$$

Вероятность эта – гаусс:

$$W(\xi) = (2\pi \cdot \overline{\xi^2})^{-1/2} \exp[-\xi^2/(2 \overline{\xi^2})].$$

Так как колебания изотропны, то начальная фаза и мнимая часть интеграла равны нулю, для вещественной части это табличный интеграл. В результате имеем

$$\tau = \exp[-8\pi^2 \overline{\xi^2} \cdot (\sin\theta/\lambda)^2] \equiv \exp[-B \cdot (\sin\theta/\lambda)^2].$$

Величина τ убывает с $\sin\theta/\lambda$ от 1 при $\theta = 0$ до $\exp[-B/\lambda^2]$ при $\theta = 90^\circ$. Скорость убывания характеризуется тепловым параметром B . Таким образом,

$$I_k = I_{\text{эл}} \cdot V_{\text{крист}} \cdot |F|^2 \cdot Lp \cdot \tau^2,$$

где τ^2 – тепловой фактор. Если учитывать индивидуальные колебания атомов, то $\tau_j = \exp[-B_j \cdot (\sin\theta/\lambda)^2]$, и он сомножителем входит под знак суммы в выражение для структурного фактора. Итак, разложение в ряд для структурной амплитуды с учетом теплового движения выглядит следующим образом:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp\left[-B(\sin\theta/\lambda)^2\right] \cdot \exp\left[2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)\right].$$

Еще в 1942 г. Вильсон показал, что если рассматривать подобное разложение в ряд для F_{hkl}^2 , то справедливо соотношение:

$$\langle F_{hkl}^2 \rangle_\theta = \left(\sum f_j^2\right)_\theta \cdot \exp\left[-2B \cdot \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right],$$

где присутствует усреднение по θ . Можно перейти к интенсивностям, домножив F^2 на Lp и шкальный фактор в виде K^2 :

$$\langle I_{hkl} \rangle_\theta = K^2 \cdot \left(Lp \cdot \sum f_j^2\right)_\theta \cdot \exp\left[-2B \cdot \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right].$$

Прологарифмируем это выражение:

$$\ln\left(\frac{\langle I_{hkl} \rangle}{Lp \cdot \sum f_j^2}\right)_\theta = 2 \ln K - 2B \cdot \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2.$$

Если набор экспериментально измеренных интенсивностей разбить на слои, в которых отражения имеют близкие значения θ , и определить средние интенсивности и средние $\sin^2\theta$ в каждом слое, то можно построить кривую зависимости $\ln\left(\frac{\langle I_{hkl} \rangle}{Lp \cdot \sum f_j^2}\right)_\theta$ от $[\sin(\theta)/\lambda]^2$. В идеале это прямая, которая на оси ординат отсекает отрезок $2\ln K$, а угол наклона α определяет тепловой параметр $B = [\text{tg}(\alpha)]/2$. На самом деле это не прямая линия, которая аппроксимируется прямой.

Индивидуальные тепловые параметры B_j вводятся на этапе уточнения структуры, и тогда присвоенное каждому атому значение теплового параметра уточняется индивидуально. Ясно, что скаляр B_j описывает колебания атома в изотропном приближении, т. е. отклонения атома из положения равновесия во все стороны одинаковы. Но колебания атома вдоль, например, ковалентной связи гораздо меньше по амплитуде, чем в поперечном направлении. Гораздо лучше такая анизотропия колебаний описывается с помощью введения анизотропных тепловых параметров. Учет анизотропии выполняется заменой скаляра B_j на тензор B_{ij} , компоненты которого также уточняются. Они определяют поверхность равной вероятности отклонения атома от положения равновесия в виде эллипсоида тепловых колебаний и его ориентацию относительно координатных осей, направленных вдоль параметров ячейки, всего 6 чисел:

$$\tau = \exp \left[-\frac{1}{4} \left(B_{11} h^2 a^{*2} + B_{22} k^2 b^{*2} + B_{33} l^2 c^{*2} + 2B_{12} hka^* b^* + 2B_{13} hla^* c^* + 2B_{23} klb^* c^* \right) \right].$$

При описании тепловых параметров используются и другие величины, b_{ij} и U_{ij} , которые связаны с B_{ij} следующими соотношениями:

$$b_{ij} = \frac{1}{4} B_{ij} a_i^* a_j^*; \quad U_{ij} = \frac{1}{8\pi^2} B_{ij}.$$

В настоящее время, в связи с повсеместным распространением кристаллографического комплекса программ SHELX, наибольшее распространение получило описание теплового движения атомов через U_{ij} . Изображение эллипсоида тепловых колебаний с выделением главных полуосей показано на [рис. 55](#). Величина полуосей практически пропорциональна температуре и обратно пропорциональна жесткости межатомной связи и массе атома. В научных публикациях в рисунке структуры атомы часто изображаются именно в виде таких эллипсоидов.

Как правило, вся информация о новой структуре должна быть передана автором в Международный банк данных до представления статьи в журнал. Поэтому в научных публикациях не приводятся значения анизотропных тепловых параметров, а только так называемые «эквивалентные тепловые параметры»: $U_{эkv} = \frac{1}{3} \sum_{i,j} U_{ij} a_i^* a_j^* (\vec{a}_i \vec{a}_j)$, которые фактически являются аналогом изотропного теплового параметра U_i .

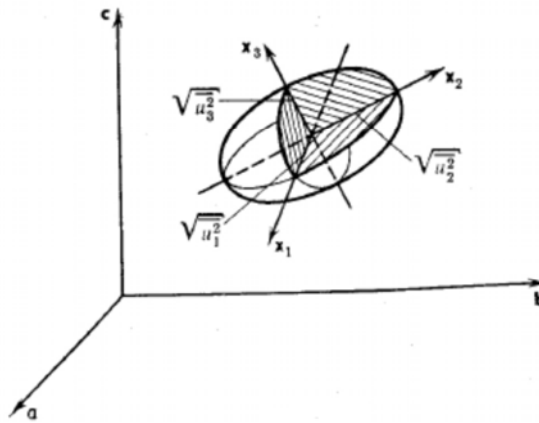


Рис. 55

Все это гармоническое приближение. В настоящее время существуют программы, способные рассчитать компоненты тензоров более высокого порядка, т. е. учесть ангармонизм тепловых колебаний. Однако интерпретация получаемых результатов часто сильно затруднена.

Контрольные вопросы

1. Как влияет амплитуда колебаний атомов на интенсивность отражений?
2. Как влияет тип межатомной связи на амплитуду колебаний атомов?
3. Как определить тепловой параметр из экспериментальных данных?
4. Что такое анизотропные тепловые параметры атома?
5. Что такое ангармонизм колебаний атомов?

ЛЕКЦИЯ 15

ВЕРоятностный подход к анализу структурных амплитуд. ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ

Статистика дифракционных отражений

Рассмотрим структурную амплитуду для двух случаев:

1. Нецентросимметричный кристалл (не ц. с.):

$$F_{hkl} = \sum f_j \cos[2\pi(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)] + i \cdot \sum f_j \sin[2\pi(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)] = A_{hkl} + iB_{hkl}, \quad (11)$$

$$A = \sum a_{j(hkl)}; \quad B = \sum b_{j(hkl)}; \quad I = |F_{hkl}|^2 = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* = A^2 + B^2,$$

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot \exp(i\alpha_{hkl}); \quad \operatorname{tg}\alpha = B/A. \quad (12)$$

2. Центросимметричный кристалл (ц. с.).

Если начало координат в центре симметрии, то для каждого атома с координатами (x, y, z) есть антипод $(-x, -y, -z)$ и $A = 2 \sum_{j=1}^{N/2} a_j$, так как \cos – четная функция; $B = 0$, так как \sin – нечетная. Таким образом, F – действительная величина, что возможно только в том случае, если $\alpha = 0, \pi$. Тогда $\exp(i\alpha) = \pm 1$, и вместо (12) можно записать $F = \pm |F|$.

Распределение структурной амплитуды

Рассматривая аргумент $2\pi(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)$ в (11) как случайную переменную, можно считать структурную амплитуду F суммой случайных переменных. Тогда в соответствии с центральной предельной теоремой распределение F должно быть нормальным, если члены суммы независимы и число их велико. Эти предположения можно принять и попытаться получить вероятностные распределения.

1. Пространственная группа $P1$.

Основная задача: найти вероятность $P(I)dI$ того, что интенсивность данного отражения I находится в интервале между I и $I+dI$. Удобно найти вероятность $P(A, B)dAdB$ того, что A находится в интервале $[A, A+dA]$, а B – в $[B, B+dB]$. Из центральной предельной теоремы следует, что среднее $\langle A \rangle = \sum \langle a_j \rangle$, а дисперсия $\sigma_A^2 = \sum \sigma_j^2$. При достаточно больших N косинусы как > 0 , так и < 0 , поэтому



$$\langle a_j \rangle = 0 \text{ и } \langle A \rangle = 0, \text{ а } \sigma_j^2 = \langle A^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum f_j^2 \equiv \frac{1}{2} \sigma_N^2,$$

и функция распределения (плотность вероятностей)

$$P(A) = (\pi \cdot \sigma_N^2)^{-1/2} \exp(-A^2 / \sigma_N^2).$$

Аналогично

$$P(B) = (\pi \cdot \sigma_N^2)^{-1/2} \exp(-B^2 / \sigma_N^2),$$

$$P(A, B) = (\pi \cdot \sigma_N^2)^{-1} \exp[-(A^2 + B^2) / \sigma_N^2].$$

Поскольку $A = |F| \cos(\alpha)$; $B = |F| \sin(\alpha)$, имеем

$$P(|F|, \alpha) = |F| / (\pi \cdot \sigma_N^2) \cdot \exp(-|F|^2 / \sigma_N^2), \text{ которое не зависит от } \alpha.$$

Проинтегрируем полученное распределение по всем α от 0 до 360°:

$$P(|F|) = 2|F| / \sigma_N^2 \cdot \exp(-|F|^2 / \sigma_N^2). \quad (13)$$

Наконец, $\langle I \rangle = \langle |F|^2 \rangle = \langle A^2 + B^2 \rangle = \sigma_N^2$.

Это можно было получить из (13) обычным вычислением среднего:

$$\langle I \rangle = \int P(|F|) \cdot |F|^2 d|F|.$$

Используя (13) имеем

$$P(|F|, \alpha) = |F| / (\pi \cdot \langle |F|^2 \rangle) \cdot \exp(-|F|^2 / \langle |F|^2 \rangle),$$

$$P(|F|) = 2|F| / \langle |F|^2 \rangle \cdot \exp(-|F|^2 / \langle |F|^2 \rangle), \quad P(I) = 1 / \langle I \rangle \exp(-I / \langle I \rangle).$$

2. Пространственная группа $P\bar{1}$.

В центросимметричных группах $B = 0$, поэтому

$$P(|F|) = \sqrt{2} (\pi \langle |F|^2 \rangle)^{-1/2} \cdot \exp[-|F|^2 / (2 \langle |F|^2 \rangle)],$$

$$P(I) = (2\pi \langle I \rangle)^{-1/2} \exp[-I / (2 \langle I \rangle)].$$

Таким образом, распределения для ц. с. и не ц. с. кристаллов различны, и их можно использовать для получения сведений о наличии центра симметрии. В качестве простого критерия можно брать отношение

$\langle |F|^2 \rangle / \langle |F|^2 \rangle$. Для не ц. с. случая это отношение равно $2/\pi = 0,637$, для ц. с. – $\pi/4 = 0,785$.

Полученные распределения выведены для конкретного отражения при случайных координатах атомов. В действительности, в структуре атомы фиксированы, а меняются только отражения. При варьировании координат атомов \vec{r}_j вероятность $P(F)dF$ равна части структурных амплитуд F_H (при $H = \text{const}$), которые попадают в интервал $(F, F+dF)$ для всевозможных структур с N атомами в ячейке. Во втором случае $P(F)dF$ равна части структурных амплитуд F_H , которые попадают в тот же интервал при переборе по H для фиксированной структуры. Можно показать, что два этих подхода приводят к одному и тому же распределению.

Если вместо $\langle I \rangle$, которое вычисляется по всем отражениям, в том числе и по систематически гаснущим, ввести $S \equiv \langle I \rangle$ по всем, кроме систематически гаснущих, то $Z = I/S$ будет называться нормализованной интенсивностью, а $|E| \equiv \sqrt{Z}$ есть модуль нормализованной амплитуды.

Нормализованная амплитуда определяется формулой

$$E_H = \sigma_2^{-1/2} \cdot \sum f_j \cdot \exp[2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)],$$

где $\sigma_n = \sum z_j^n = F_H / (\sum f_j^2)^{1/2}$, а z_j – атомный номер. Соответствующие распределения для центросимметричного случая:

$$P(Z) = (2\pi Z)^{-1/2} \cdot \exp(-Z/2),$$

$$P(|E|) = (2/\pi)^{1/2} \cdot \exp(-E^2/2);$$

для нецентросимметричного:

$$P(Z) = \exp(-Z);$$

$$P(|E|) = 2|E| \cdot \exp(-E^2).$$

На [рис. 56](#) графически представлены соответствующие распределения. Как видно из рисунка, эти распределения существенно отличаются для центросимметричного и нецентросимметричного случаев. Это может помочь при решении вопроса наличия или отсутствия центра симметрии у кристалла.

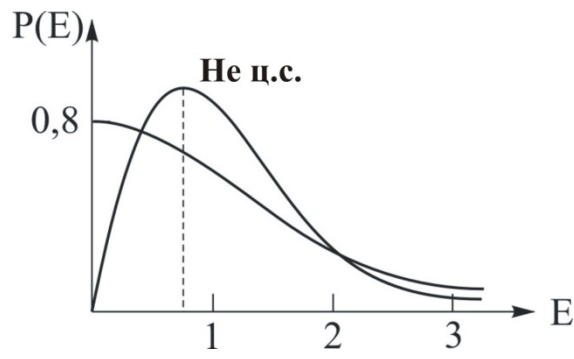


Рис. 56

Структурные инварианты

Пусть задано начало координат и относительно него координаты атомов x_j, y_j, z_j . Тогда $F_{hkl} = \sum f_j \cdot \exp[2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)] = |F_{hkl}| \cdot \exp(i\alpha_{hkl})$. Сдвинем начало координат на вектор $\vec{\Delta r} = \vec{a}\Delta x + \vec{b}\Delta y + \vec{c}\Delta z$. При этом координаты атомов станут равны $\vec{r}_j - \vec{\Delta r}$, а структурная амплитуда

$$F'_{hkl} = \sum f_j \cdot \exp\left[2\pi i\left(\vec{H}, \vec{r}_j - \vec{\Delta r}\right)\right] = F_{hkl} \cdot \exp\left[-2\pi i\left(\vec{H} \cdot \vec{\Delta r}\right)\right],$$

т. е. $\varphi' = \varphi - 2\pi(\vec{H} \cdot \vec{\Delta r}) = \varphi + \Delta\varphi$, где $\Delta\varphi = -2\pi(h\Delta x + k\Delta y + l\Delta z)$. Таким образом, при смене начала координат $|F_{hkl}|$ остается прежним, а фаза меняется. Однако есть некоторые комбинации структурных амплитуд, которые не меняются при таких преобразованиях. Рассмотрим произведение структурных амплитуд: $\prod F(H_j)$. Фаза произведения равна сумме фаз: $\varphi_{\text{рез}} = \sum \varphi_j$. Тогда при сдвиге начала координат имеем

$$\varphi'_{\text{рез}} = \varphi_1 - 2\pi(\vec{H}_1 \cdot \vec{\Delta r}) + \varphi_2 - 2\pi(\vec{H}_2 \cdot \vec{\Delta r}) + \dots = \sum \varphi_j - 2\pi(\vec{\Delta r} \cdot \sum \vec{H}_j).$$

Видно, что если $\sum \vec{H}_j = 0$, то $\varphi'_{\text{рез}} = \varphi_{\text{рез}}$, т. е. фаза произведения не зависит от выбора начала координат.

Произведение структурных амплитуд называется структурным инвариантом, а сумма их фаз – фазовым инвариантом, если $\sum \vec{H}_j = 0$.

Так, триплет $E_H E_K E_L$, где $H = (h_1, k_1, l_1)$; $K = (h_2, k_2, l_2)$; $L = (h_3, k_3, l_3)$, является инвариантом, если одновременно $h_1 + h_2 + h_3 = 0$; $k_1 + k_2 + k_3 = 0$ и $l_1 + l_2 + l_3 = 0$.

Можно подсчитать условную вероятность распределения фазового инварианта $\varphi_3 = \varphi_H + \varphi_K + \varphi_L$ при условии, что известны $|E_H|$, $|E_K|$ и $|E_L|$. Рассматривая h , k , l как случайные переменные можно считать и триплет случайной переменной. Однако здесь h , k , и l не независимы и распределение не просто гауссово, но близко к нему.

Для центросимметричного случая $P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tg}(A/2)$,

Для нецентросимметричного $P(\varphi_3 / |E_H|, |E_K|, |E_L|) = \frac{1}{2\pi \mathfrak{Z}_0 A} \exp[A \cdot \cos(\varphi_3 - \varphi)]$

где P_+ – вероятность положительности знака триплета;

$$A \equiv 2\sigma_3\sigma_2^{-3/2} |E_H E_K E_L|;$$

\mathfrak{Z}_0 – модифицированная функция Бесселя второго рода.

Распределение фазового инварианта $P(\varphi_3)$ – нормальное круговое (распределение фон Мисеса) с параметрами: $A \cdot \exp(i\varphi) = 2\langle E_H E_K E_L \rangle |E_H E_K E_L| / D$, где D – дисперсия. Из распределений следует важнейший вывод: фазовый инвариант (φ_3) имеет наиболее вероятное значение 0, причем вероятность этого события тем больше, чем больше произведение трех модулей структурных амплитуд (рис. 57).

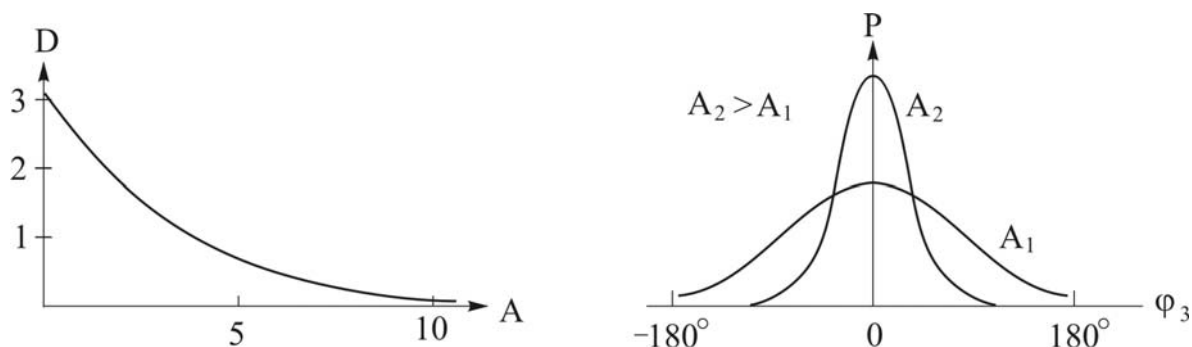


Рис. 57

Прямые методы определения структуры

На основе равенства нулю фазового инварианта можно предложить методы определения фаз отдельных отражений. Вначале рассчитывают нормированные модули структурных амплитуд $|E|$. Затем надо по набору наибольших $|E|$ (200–500 шт.) составить все возможные триплеты (которых может быть до 20 000). Далее создать «опорную группу» из нескольких отражений с большими значениями $|E|$ и задать им произвольные фазы (знаки). Поскольку для фазовых инвариантов наиболее вероятно $\varphi_H + \varphi_K + \varphi_L$

$= 0$, то через фазовые инварианты можно попытаться установить фазы некоторых других амплитуд, если в триплет входят две амплитуды из опорной группы, а третья неизвестна: $\varphi_{\text{неизв}} = -(\varphi_K + \varphi_L)$. Затем к процессу определения новых фаз следует подключать уже найденные и довести процесс до определения фаз всех отражений. Найденные фазы применить для построения электронной плотности и проанализировать результат. Если максимумы электронной плотности не дают разумной картины, то изменить фазы опорной группы и повторить процедуру. Это так называемый многовариантный метод. Он хорошо выполним с помощью ЭВМ, причем процесс повторяется до тех пор, пока не переберутся все возможные значения фаз опорной группы (обычный шаг перебора 90°). Анализ каждого набора фаз в программах выполняется до построения электронной плотности и несколько наиболее подходящих наборов запоминается для дальнейшего построения электронной плотности.

В свое время Сейр (1952) получил соотношение $F_H = \frac{1}{V} \cdot \delta \sum_K F_K F_{H-K}$, затем модифицированное в $E_H = N^{1/2} \langle E_K E_{H-K} \rangle_K$. Если взять отдельное соотношение, то $E_H = N^{1/2} E_K E_{H-K}$. Выделим действительную и мнимую части:

$$E_H \cos(\varphi_H) + E_H i \cdot \sin(\varphi_H) = N^{1/2} E_K E_{H-K} [\cos(\varphi_K + \varphi_{H-K}) + i \cdot \sin(\varphi_K + \varphi_{H-K})].$$

Приравняем их:

$$E_H \cos(\varphi_H) = N^{1/2} E_K E_{H-K} \cos(\varphi_K + \varphi_{H-K}),$$

$$E_H \sin(\varphi_H) = N^{1/2} E_K E_{H-K} \sin(\varphi_K + \varphi_{H-K}).$$

Поделим второе на первое:

$$\text{tg}(\varphi_H) = \sin(\varphi_K + \varphi_{H-K}) / \cos(\varphi_K + \varphi_{H-K}).$$

Более подходящим является соотношение (тангенс-формула) вида

$$\text{tg}\varphi_H = \frac{\sum_K A \cdot \sin(\varphi_K + \varphi_{H-K})}{\sum_K A \cdot \cos(\varphi_K + \varphi_{H-K})}.$$

Эта формула используется в программах вместо $\varphi_H + \varphi_K + \varphi_L = 0$ как более точная и чувствительная. Процесс определения фаз прокручивается через тангенс-формулу несколько раз, пока определяемые фазы не перестанут изменяться, и только после этого запускается новый набор значений опорных фаз.

Немного иной способ применяется в символьном методе, где фазы опорной группы заменяются символами ($a, b, c \dots$) и фазы всех других амплитуд в конце процесса определения их через триплеты выражаются

через эти символы. Как правило, численные значения символов (или их части) определяются в середине процесса, когда некая фаза, например, определяясь из нескольких фазовых инвариантов (число фаз \ll числа инвариантов), где-то примет численное значение. Например, $\varphi_n = a + b$ из одного определения, а из другого $\varphi_n = b$. Ясно, что $a = 0$. Подобная ситуация возникает часто для фаз частного типа, когда фаза может иметь значение 0° , 180° или 90° , 270° . Задача значительно проще в ц. с. случае, где значения всех фаз ограничены 0° и 180° . Получая конкретные фазы, мы должны иметь в виду, что они не являются инвариантами, и может случиться, что полученные значения части фаз верны, но относятся к другому началу координат. Поэтому неплохо было бы с самого начала привязывать все определяемые фазы к конкретному началу координат, т. е. есть необходимость в «фиксации» начала координат.

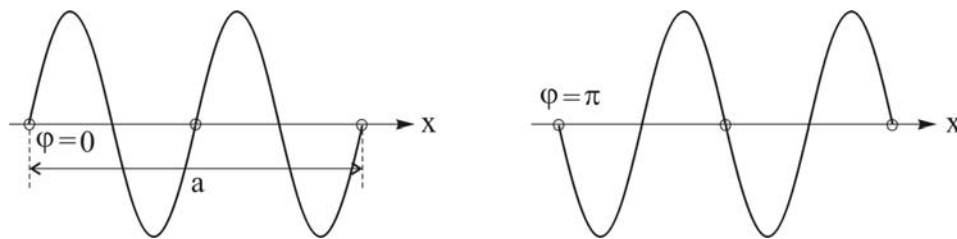


Рис. 58

Вспомним, что в ц. с. случае $\rho(\vec{r}) = \sum [|F_H| \cdot \cos(\vec{H}, \vec{r})]$. Для любой структуры $\cos(\vec{H}, \vec{r})$ один и тот же, а \vec{H} задает частоту этой гармоника.

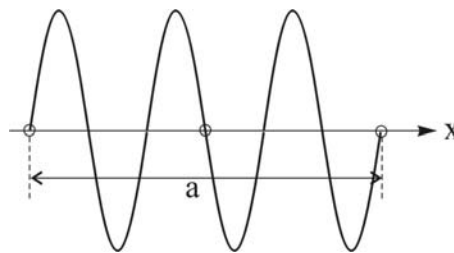


Рис. 59

Четная гармоника (член ряда) во всех центрах симметрии имеет одну и ту же фазу 0 или π . Действительно, для $\vec{H} = (2,0,0)$ имеем $F_{200} = \cos(2\pi \cdot 2x)$, (рис. 58). Нечетная же, например, $F_{300} = \cos(2\pi \cdot 3x)$ от центра к центру меняет фазу на π (рис. 59). Таким образом, выбрав конкретные фазы для трех нечетных гармоник, имеем конкретное начало координат, а также и три известные фазы, которые включаются в группу опорных. Если теперь строго держать фазы выбранных координатных отражений, согласуя с ними все другие, то набор фаз будет самосогласован и относится к одному началу координат. Вообще в трехмерном случае критерий отбора отражений, фиксирующих начало, в группе $P1$ таков:

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = \pm 1.$$

В настоящее время наиболее прогрессивным и применяемым является метод Монте-Карло. Здесь опорная группа обычно содержит половину от всех сильнейших отражений и исходные фазы присваиваются им случайно из допустимых значений, при этом фиксация начала координат не нужна. В конце процесса поиска остальных фаз (с помощью тангенс-формулы) всем фазам дается возможность дополнительно утрястись до самосогласования с помощью математически смоделированного «отжига». Это значительно повышает вероятность получения верных фаз.

Описанные три метода имеют общее название «прямые методы». Надо помнить, что фазовые соотношения выполняются с некой вероятностью и верный результат может просто не получиться из-за накопления ошибки на первых шагах определения фаз.

К прямым методам относится также метод максимизации детерминанта связи структурных амплитуд.

Пусть $E_i \equiv E_{L+H_i}$; L – переменная, H_i – фиксирован. Обозначим $k \equiv L+H_i$, $h \equiv H_i-H_j$ и из уравнения Сейра $\langle E_k E_{h-k} \rangle_k = U_h$ (где $U_h \equiv F/\sum f_j$ – единичная структурная амплитуда) имеем:

$$\langle E_{L+H_i} E_{-L-H_i} \rangle = \langle E_i E_j^* \rangle = U_{H_i-H_j} \equiv U_{ij},$$

и U_{ij} , по определению, является корреляционным коэффициентом между случайными переменными E_i и E_j . Матрица, составленная из $n(n-1)/2$ корреляционных коэффициентов, эрмитова и имеет определитель, который называется детерминантом связи структурных амплитуд, D_n :

$$D_n = \begin{vmatrix} 1 & U(h_1) & \dots & U(h_n) \\ U(-h_1) & 1 & \dots & U(h_n - h_1) \\ U(-h_2) & U(h_1 - h_2) & \dots & U(h_n - h_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ U(-h_n) & U(h_1 - h_n) & \dots & 1 \end{vmatrix}.$$

Из неотрицательности электронной плотности следует, что $D_n \geq 0$. Если в нем все U_{ij} известны, то можно добавить строку и столбец из неизвестных и посчитать вероятностное распределение. Оказывается, что вероятность максимальна, когда максимален D_n . В общем, это есть следствие максимума энтропии. Поскольку модули неизвестных структурных амплитуд известны из эксперимента, отыскивая максимум D_n , можно варьировать только их

фазы. В итоге максимуму детерминанта связи отвечает наиболее вероятный набор фаз неизвестных амплитуд.

Контрольные вопросы

1. Почему возможен вероятностный подход к рассмотрению картины рассеяния рентгена кристаллом?
2. Как реагирует структурная амплитуда на сдвиг начала координат?
3. Что называется структурным инвариантом?
4. Что такое фазовый инвариант?
5. Какие методы определения структуры кристалла называются прямыми?
6. Какая основная формула работает в прямых методах?

ЛЕКЦИЯ 16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ НЕВЕРОЯТНОСТНЫМИ МЕТОДАМИ

Метод функции Паттерсона

Как метод, позволяющий исключить начальные фазы из соотношений, связывающих интенсивности отражений с координатами атомов, Паттерсон предложил использовать функцию самосвертки: $P(u) = \int f(x) \cdot f(x + u) dx$.

Если в качестве $f(x)$ взять электронную плотность, то под интегралом будет произведение электронных плотностей в точках \vec{r} и $\vec{r} + \vec{u}$, разделенных вектором $\vec{u} = (u, v, w)$. Интегрирование проводится по всей ячейке, т. е. перемещая \vec{u} параллельно самому себе из точки в точку. Результат, конечно, зависит от выбора \vec{u} . Представив электронную плотность в виде ряда Фурье, имеем

$$P(uvw) = \frac{1}{V^2} \sum_{h'k'l'} \sum_{hkl} F(h'k'l') \cdot F(hkl) \cdot \exp[-2\pi i(hu + kv + lw)] \times \\ \times \int_V \exp\{-2\pi i[(h+h')x + (k+k')y + (l+l')z]\} dV.$$

Интегралы от периодических функций типа $\int \exp(-2\pi i n \xi) d\xi$ по полному периоду не равны 0 только при $n = 0$, т. е. в нашем случае, если $h' = -h$, $k' = -k$, $l' = -l$, интеграл равен V . Кроме того,

$$F(\overline{hkl}) = F(hkl)^*, \text{ следовательно } F(\overline{hkl}) \cdot F(hkl) = |F(hkl)|^2,$$

и интеграл имеет вид

$$P(uvw) = V^{-1} \cdot \sum_{hkl} \{|F(hkl)|^2 \cdot \exp[-2\pi i(hu + kv + lw)]\},$$

который не зависит от фаз. Так как структурный фактор величина вещественная и суммирование от $-\infty$ до $+\infty$, то получим центросимметричную функцию Паттерсона:

$$P(uvw) = V^{-1} \cdot \sum_{hkl} \{|F(hkl)|^2 \cdot \cos[2\pi(hu + kv + lw)]\}.$$

Расчет функции Паттерсона позволяет выделить систему межатомных векторов, т. е. максимумы этой функции будут присутствовать в тех точках,



которые отвечают концам векторов \vec{u}_i , соединяющих атомы в ячейке, причем векторы отложены от общего начала координат. Величина максимума пропорциональна произведению значений электронной плотности на концах вектора. Поэтому если два атома содержат много электронов (имеют большие номера), то максимум, отвечающий вектору связи этих атомов, велик, и можно выделить систему тяжелых атомов. Симметрия кристалла отражается и на функции Паттерсона; есть способы выделения отдельных элементов симметрии и, следовательно, установления начала координат, т. е. правильного размещения выделенного тяжелоатомного фрагмента.

К недостаткам паттерсоновского метода следует отнести размытость и наложенность максимумов. Поэтому если структура содержит только атомы с близкими номерами и число их велико, то все тонет в общем фоне и отдельных максимумов не выделить. Зато если в структуре есть малое число тяжелых атомов на фоне большого числа легких либо атомов вообще немного, то данный метод работает надежно.

Метод изоморфного замещения

Этот метод применим в случае, когда имеется органический кристалл с большим числом примерно равных атомов в ячейке.

Рассмотрим ситуацию, которая возникает при работе с белковыми кристаллами. Отобранный для исследования кристалл белка помещается на дифрактометр, где измеряются интенсивности всех отражений. Такой кристалл и эксперимент назовем «нативным». Ни прямые, ни паттерсоновские методы не справляются с задачей поиска модели структуры.

Кристалл белка опускают в раствор соли тяжелого элемента, скажем UO_2 . Поскольку молекулы растворителя, из которого кристаллизовался белок, неупорядоченно занимают примерно половину объема кристалла белка, молекулы соли проникают в кристалл и легко размещаются среди молекул растворителя в пропорции $\sim 1-2$ молекулы соли на 1 молекулу белка. Однако это размещение упорядочено и не искажает решетки кристалла и его симметрии, т. е. произошло изоморфное проникновение. Это проникновение сказывается на интенсивностях отражений, что легко фиксируется на фотоснимках. Получившийся кристалл называют тяжелоатомной производной. Паттерсоновские (или прямые) методы легко устанавливают положение молекулы соли в ячейке. Выражение для структурной амплитуды тяжелоатомной производной можно разбить на две части:

$$F_{PH}(hkl) = \sum_{j=1}^N \{f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]\} = \sum_{j=1}^{N-k} \{f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]\} + \\ + \sum_{j=1}^k \{f_j^H \cdot \exp[2\pi i(hx_j^H + ky_j^H + lz_j^H)]\} = F_P + F_H,$$

где первое суммирование выполняется только по координатам атомов белка, а второе – по координатам k тяжелых атомов. F_P – структурная амплитуда нативного кристалла, F_H – структурная амплитуда кристалла с теми же параметрами ячейки, в котором присутствовали бы только тяжелоатомные молекулы. В векторном виде это изображено на [рис. 60](#) (если бы были известны все модули и фазы). Из эксперимента известны значения $|F_P|$ и $|F_{PH}|$, а после определения положения тяжелых атомов модуль $|F_H|$ и фаза φ_H их вклада в амплитуду F_{PH} .

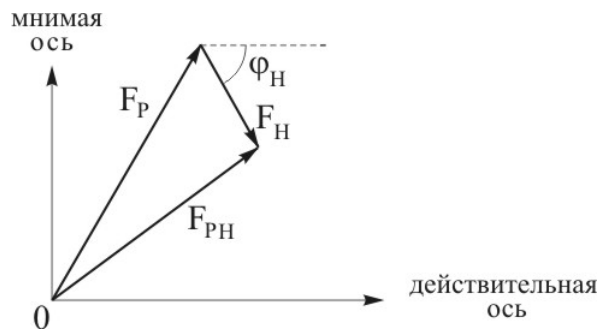


Рис. 60

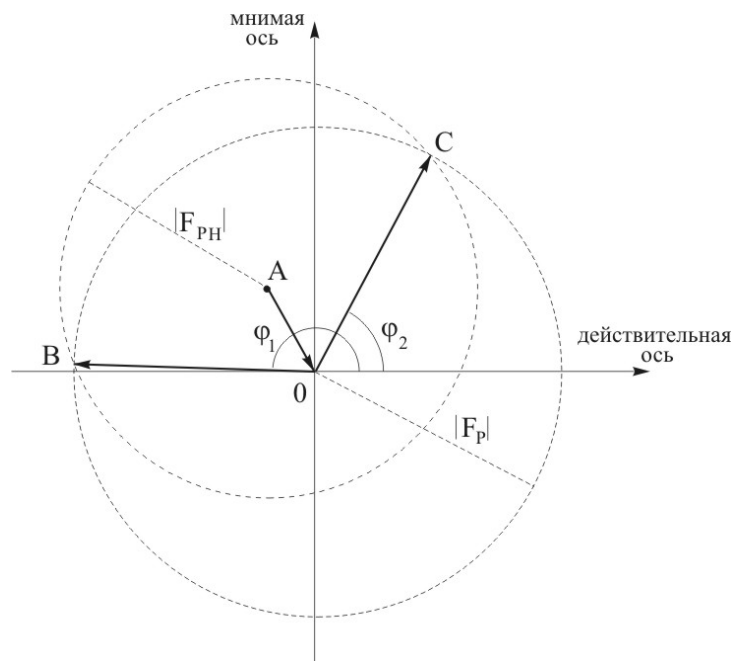


Рис. 61

Построение Харкера ([рис. 61](#)) помогает понять пользу этих манипуляций. На рисунке вектор AO представляет \vec{F}_H ; окружности радиусом $|F_P|$ и $|F_{PH}|$ построены с центрами в точках O и A соответственно. Видно, что существуют две возможности для проведения вектора \vec{F}_P : в точку B и в

точку C . Два возможных вектора – две возможные фазы; эта двусмысленность устраняется при использовании второй тяжелоатомной производной с другой тяжелой молекулой. OC и φ_2 , если обратиться к [рис. 61](#), – верная ориентация и фаза для структурной амплитуды нативного кристалла. Координаты белковых атомов тяжелоатомной производной используются для уточнения структуры исходного кристалла по его экспериментальным данным.

Изоморфным замещением можно воспользоваться в ином виде при поиске структуры в низкомолекулярных (небелковых) кристаллах, если структура не поддается расшифровке иными методами. В этом случае можно один из атомов водорода при химическом синтезе заменить на атом, например, брома. Если полученный кристалл полностью изоморфен исходному, то эксперимент и определение положения тяжелого брома дают зацепку для развития структуры.

Метод аномального рассеяния

При использовании синхротронного излучения легко выбрать любую длину волны рентгена. Можно также легко настроиться на край полосы поглощения атомов любого сорта, содержащихся в кристалле. В этом случае интенсивности отражений могут сильно отличаться от измеренных при другой длине волны. Все отличие определяется только положением аномально рассеивающих атомов.

Вспомнив, что функция атомного рассеяния в присутствии аномально рассеивающих атомов состоит из вещественной и мнимой частей:

$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \equiv f' + if''$, запишем структурную амплитуду в виде

$$F_H = \sum f_j' \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) + i \sum f_j'' \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \equiv A + iB + i(a + ib) = (A - b) + i(B - a).$$

Следовательно, $|F_H|^2 = (A - b)^2 + (a - B)^2$, а $|F_{-H}|^2 = (A + b)^2 + (a - B)^2$, т. е. в присутствии аномально рассеивающих атомов закон Фриделя нарушается (но только для кристаллов без центра симметрии). Обычно частота падающего на образец рентгена много больше частот переходов в атоме, поэтому электроны ведут себя практически как свободные, а их распределение в атоме предполагается сферически симметричным. Когда эти предположения верны, f – действительное положительное число, которое уменьшается при увеличении угла рассеяния. Но как только энергия связи электрона с ядром становится заметной на фоне энергии рентгеновских квантов, функция атомного рассеяния становится комплексной. При этом мнимая часть f'' , для любого атома отличается от действительной $f_0 + f'$ по фазе на 90° в большую сторону.

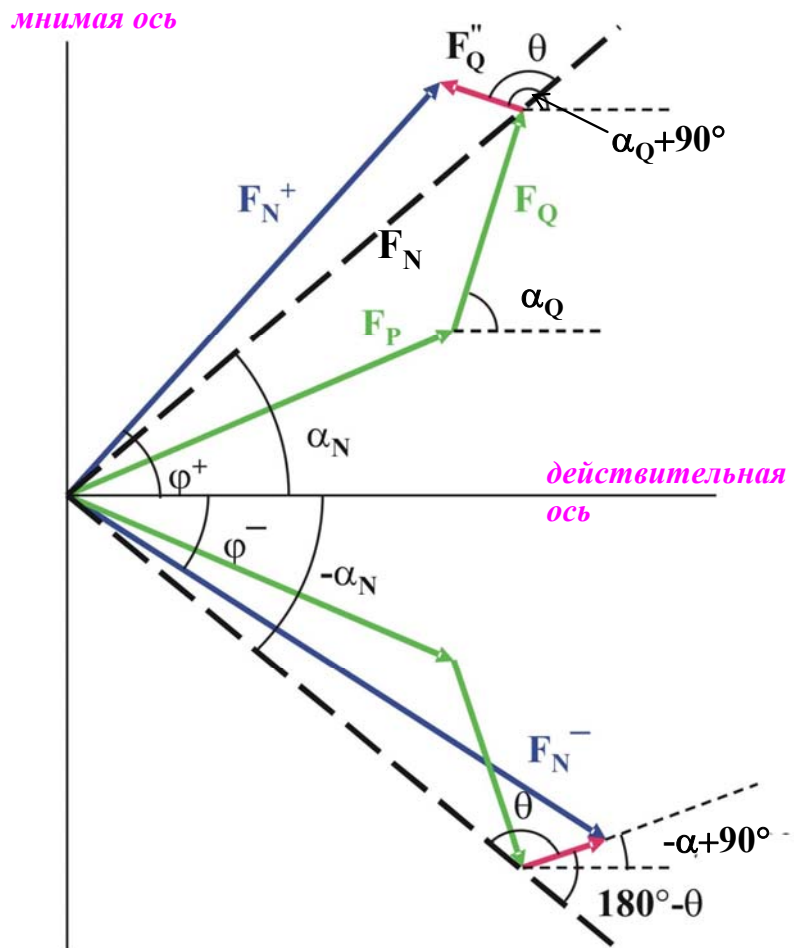


Рис. 62

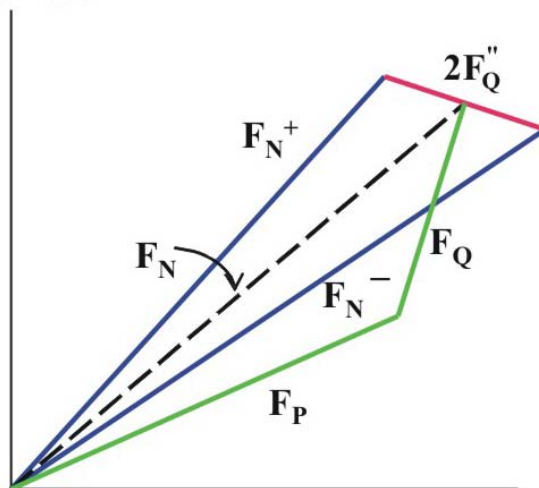


Рис. 63

Рассмотрим ситуацию, когда в структуре P атомов рассеивают без аномальности, а Q атомов имеют аномальную составляющую ($P+Q=N$). Далее обозначения с (+) относятся к индексам hkl , а с (-) к индексам $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$. Обозначим $F_Q = \sum (f_0 + f') \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j)$ и $F_Q'' = \sum f'' \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j)$. Из

[рис. 62](#) видно, что $|F_N^+| \neq |F_N^-|$ и $\varphi^+ \neq \varphi^-$. В случае centrosymmetricного кристалла F_P и F_Q параллельны действительной оси, а F_Q'' перпендикулярна ей, и векторная сумма $F_P + F_Q + F_Q''$ одинакова для F_N^+ и F_N^- . Однако фаза теперь не равна ни 0° , ни 180° .

Если отразить векторы, отвечающие индексам \overline{hkl} , относительно действительной оси, то можно получить [рис. 63](#) и из [рис. 62](#), [рис. 63](#) записать следующие соотношения (теорема косинусов):

$$F_N^{2+} = F_N^2 + F_Q''^2 + 2F_N F_Q'' \cos \theta \quad \text{и} \quad F_N^{2-} = F_N^2 + F_Q''^2 - 2F_N F_Q'' \cos \theta.$$

Из второго равенства имеем $F_N^2 + F_Q''^2 = F_N^{2-} + 2F_N F_Q'' \cos \theta$. Подставим в первое, откуда $\cos \theta = (F_N^{2+} - F_N^{2-}) / 4F_N F_Q''$. F_N хорошо аппроксимируется полусуммой $(F_N^+ + F_N^-) / 2$, поэтому $\cos \theta = (F_N^+ - F_N^-) / 2F_Q''$, и, пользуясь [рис. 62](#) можно получить значение θ с точностью до знака: $\alpha_N = \alpha_Q + 90^\circ \pm \theta$.

Ситуация подобна экспериментам, полученным от нативного кристалла и тяжелоатомной производной. Но здесь не надо создавать тяжелоатомную производную, все делается на одном кристалле. Поскольку аномально рассеивающие атомы имеют большие атомные номера, их положение можно определить через функцию Паттерсона, а затем, вычислив α_Q , получить два возможных значения α_N . Функция Паттерсона с коэффициентами $(|F_N^+| - |F_N^-|)^2$ эквивалентна функции с коэффициентами $|F_Q''|^2$, которые пропорциональны $|F_N|^2$. Эта функция Паттерсона будет иметь векторы между всеми аномальными атомами со значениями максимумов, пропорциональными числу аномальных электронов. Такая функция с «аномальным рассеянием» может быть использована для определения координат аномальных атомов.

Перестроившись на другой аномально рассеивающий сорт атомов, можно повторить процедуру и окончательно определить α_N . Поскольку перестройка требует изменения длины волны, то это особенно удобно делать на источнике СИ.

Контрольные вопросы

1. Какой математический смысл имеет функция Паттерсона?
2. О чем свидетельствует расстояние от начала координат до максимума в распределении функции Паттерсона?
3. Что изоморфно можно заменить в низкомолекулярном соединении?
4. На чем базируется метод аномального рассеяния?
5. Какое устройство наиболее подходит для сбора данных к методу аномального рассеяния?
6. Какой из методов определения структуры наиболее продуктивен в структурных исследованиях?

ЛЕКЦИЯ 17

ЗАВЕРШЕНИЕ СТРУКТУРНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Развитие фрагмента структуры

Методы определения структуры, как правило, дают только фрагмент структуры. После выделения верного фрагмента по координатам его атомов рассчитываются фазы. Конечно, фазы ошибочны, так как не учтены координаты недостающих атомов, но при достаточно большом вкладе фрагмента эти ошибки невелики. Рассчитанные фазы присваиваются экспериментальным отражениям, и строится синтез Фурье (распределение электронной плотности). Информация о положении атомов в ячейке содержится не только в фазах, но и в модулях структурных амплитуд. Поэтому на синтезе, кроме максимумов, отвечающих заданным атомам, можно заметить новые, которые, исходя из кристаллохимических соображений, идентифицируются с недостающими атомами. Синтез Фурье, построенный с учетом всех атомов структуры и их теплового движения, не содержит заметных экстремумов, если экспериментальные данные достаточно надежны и уточнение модели структуры доведено до конца.

Определение положения всех атомов в ячейке кристалла дает довольно грубую модель структуры, поэтому всегда полученная модель «уточняется». Для этого по найденным координатам и сортам атомов рассчитываются модули структурных амплитуд $|F_{\text{выч}}|$. Затем с помощью метода наименьших квадратов (МНК) рассчитываются такие поправки к координатам атомов и параметрам тепловых колебаний атомов, которые понижают величину R -фактора:

$$R = \left[\frac{\sum w |F_{\text{эксп}}^2 - F_{\text{выч}}^2|}{\sum w F_{\text{эксп}}^2} \right]^{1/2}$$

Здесь w – вес отражения (достоверность значения F^2); $F_{\text{эксп}}^2$ – экспериментальное значение структурного фактора; $F_{\text{выч}}^2$ – вычисленное значение структурного фактора.

Суммирование по всем измеренным отражениям.

После внесения поправок процесс повторяется до тех пор, пока R -фактор не перестанет изменяться. Обычно в случае неорганических кристаллов он достигает значения 0,03–0,05, но бывают случаи и с уточнением до величины меньше 0,01. Одновременно вычисляются и стандартные отклонения уточняемых параметров.

Анализ результатов уточнения не ограничивается R -фактором. Важными критериями качества уточнения являются отсутствие заметных максимумов на разностной электронной плотности и несуразностей в кристаллохи-

мическом аспекте. Всегда важно проверить данные на возможные свидетельства о двойниковании кристалла, которое может быть весьма специфическим, и конкуренцию атомов в одной кристаллографической позиции. Для нецентросимметричных кристаллов необходимым является установление абсолютной структуры, т. е. определение того, к какому энантиоморфу принадлежит данный кристалл. Это возможно только если в соединение входит элемент с достаточно заметным вкладом аномальной составляющей рассеяния.

Более тонкие особенности строения кристаллов позволяют выделить: а) высококачественный образец-кристалл, б) высококачественный эксперимент и в) анализ распределения деформационной электронной плотности. Функция атомного рассеяния употребляется в сферически симметричном виде. Однако внешние электроны атома, участвуя в межатомных взаимодействиях, перераспределяются далеко не так симметрично. И хотя основное рассеяние рентгена происходит на внутренних электронах, вклад внешних можно выделить, учитывая вышеуказанные условия. После вычета сферически симметричного вклада всех атомов структуры в вычисляемую электронную плотность, остается вклад именно внешних электронов. На [рис. 64](#) приведены результаты подобного вычитания (деформационная электронная плотность структуры $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$).

Данный метод является основным способом уточнения модели структуры по полному профилю рентгенограммы от порошка, подгоняя к нему вычисленный по модели профиль, т. е. это только метод уточнения. Здесь не рассчитываются значения структурных фактов, поэтому можно обрабатывать рентгенограмму с перекрывающимися пиками-отражениями. Конечно, этот метод дает менее качественные результаты по сравнению с монокристалльными исследованиями, так как трехмерная картина рассеянной кристаллом волны свернута здесь в одномерную.

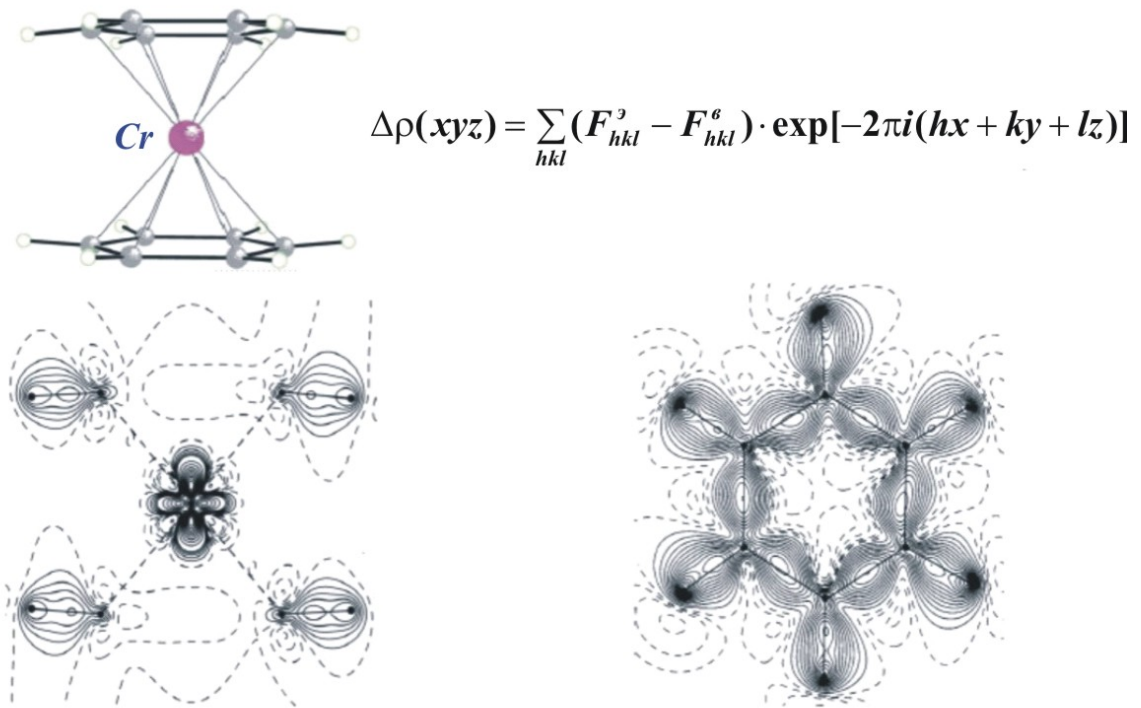


Рис. 64

Метод Ритвельда

Однако часто невозможно вырастить кристаллы достаточного размера, и структуры многих соединений были успешно исследованы на порошковых образцах и уточнены именно этим методом. Для такого сорта исследований эксперимент по регистрации порошковой рентгенограммы выполняется в пошаговом режиме, когда детектор, перемещаясь по дуге окружности, останавливается, совершив малый заданный поворот, и измеряет в течение заданного промежутка времени интенсивность рассеянного рентгена. Совершив N шагов, прибор соберет данные в $N+1$ точках. Обычная величина шага 0.02° .

Модель структуры уточняется путем минимизации функционала:

$$\Delta Y = \sum_i w_i [y_i^o - y_i^c]^2,$$

где y_i^o – экспериментальное значение интенсивности рентгенограммы в точке с координатой θ_i после вычета значения фона в точке; y_i^c – вычисленное значение интенсивности в той же точке; w_i – вес (иначе говоря, достоверность измерения). Если фон в точке равен нулю, а ошибка измерения интенсивности получается только за счет текущей статистики, то $w_i = (y_i^o)^{-1}$. Суммирование по всем точкам измерений.

Вычисленная интенсивность определяется из уравнения

$$y_i^e = s \sum_{k=k_1}^{k_2} m_k L_k |F_k|^2 G_{ik},$$

где s – шкальный фактор; m_k – фактор кратности k -го рефлекса (количество наложенных отражений); L_k – Lp -фактор; $|F_k|$ – модуль структурной амплитуды; G_{ik} – функция формы рефлекса. Суммирование ведется по всем ближайшим рефлексам, от k_1 до k_2 , дающим вклад в интенсивность в точке i . Главная проблема метода Ритвельда – выбор подходящей функции формы. Обычно в программах заложено до десятка аналитических видов функций, начиная от функции Гаусса.

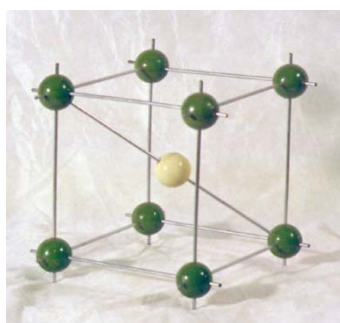
В отличие от уточнения структуры по монокристалльным данным, где уточняются только структурные параметры, в методе Ритвельда уточняются еще и профильные параметры и параметры кристаллической ячейки.

К главным трудностям метода относятся: корректное индексирование отражений, выбор функции профиля, правильность учета фона и нередкая текстурированность образца.

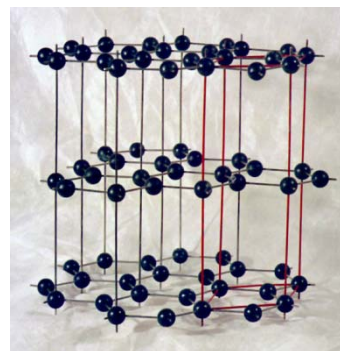
Способы моделирования и представления кристаллических структур

Для описания структуры и в целях публикации результатов структурного исследования есть необходимость в наглядном графическом представлении строения кристалла. Для этих целей существует достаточное количество программ как для проверки полноты и согласованности результатов, так и для изображения структур.

Простые и основополагающие структуры изготавливаются в виде вещественных моделей из шариков-атомов разного цвета, скрепленных стержнями (рис. 65: *a* – модель хлористого цезия; *б* – модель графита). Для сложных молекулярных кристаллов промышленностью выпускаются пластиковые компоненты-блоки для сборки разнообразных больших молекул; например, блоки-аминокислоты для сборки молекул белков.



a



б

Рис. 65

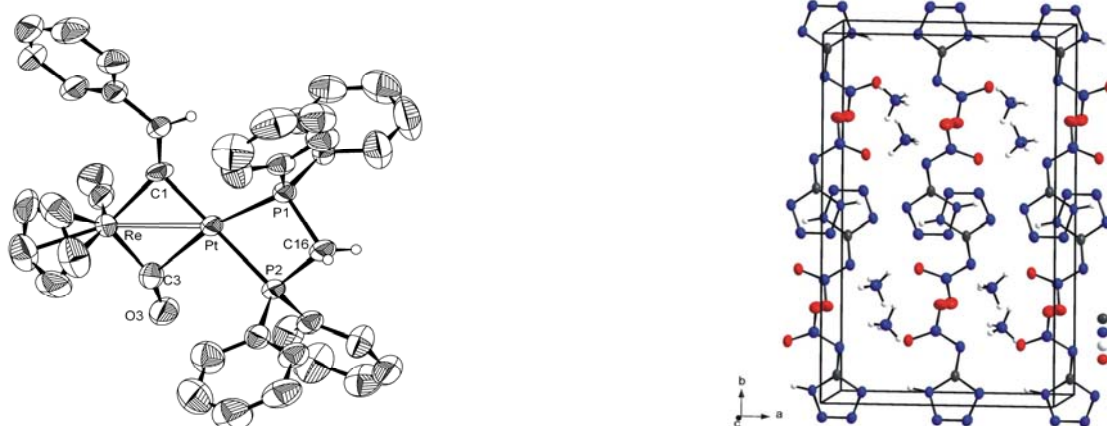


Рис. 66

В графическом представлении есть два основных способа. Первый основан на изображении атомов в виде эллипсоидов или шариков, соединяемых друг с другом там, где есть ковалентная или водородная связь. Этот способ наиболее подходит к описанию молекулярных структур ([рис. 66](#): *a* – строение молекулы металлоорганического комплекса, *b* – упаковка органических молекул в кристалле).

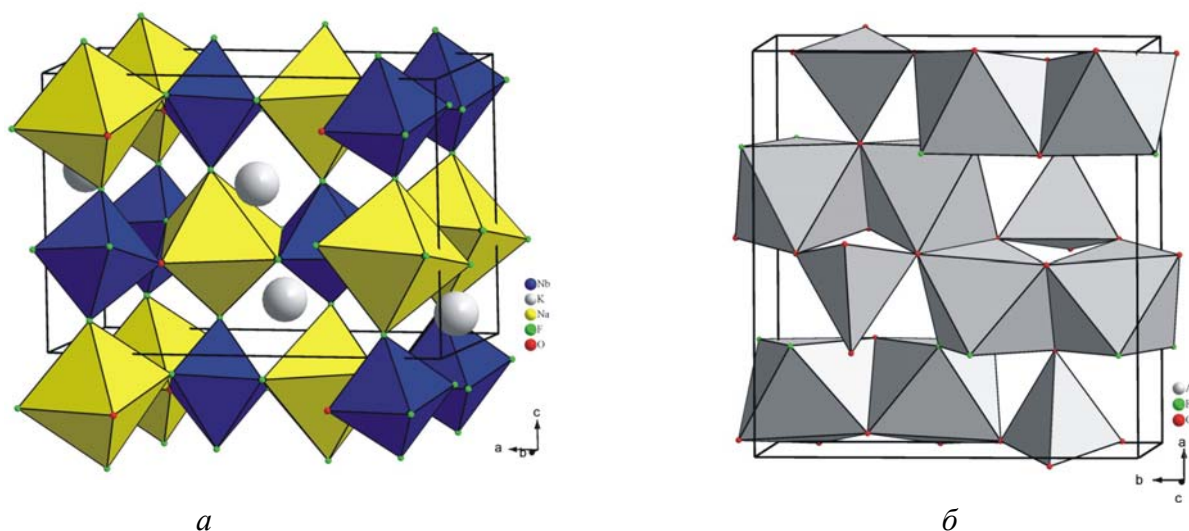


Рис. 67

Второй способ более подходит для неорганических структур, поскольку в этом случае преобладающая локально не направленная ионная (или металлическая) составляющая межатомного взаимодействия окружает атомы довольно упорядоченно организованными соседями. Особенно это хорошо выполняется в оксидах и галогенидах металлов. В результате эти атомы-соседи располагаются в вершинах полиэдров, а в середине располагаются

атомы металлов. Полиэдры либо каждый сам по себе, либо имеют общие вершины, ребра или грани. Строение таких кристаллов с привлечением полиэдров описывать наиболее просто. На [рис. 67](#) приведены примеры такого способа изображения структур: *a* – структура KNaNbOF_5 ; *b* – структура AlOF .

Современные дифрактометры для рентгеновских исследований кристаллов

Приборов для исследования кристаллов существует много. Они отличаются друг от друга предназначением и видом исследуемых образцов. Это порошковые, монокристалльные, малоугловые дифрактометры и камеры разного типа. Наиболее используемыми из них являются монокристалльные и порошковые дифрактометры. Основной отличительной частью дифрактометра является его гониометр. На [рис. 68](#) представлен гониометр порошкового дифрактометра D8ADVANCE с детектором Vantec, который ускоряет съемку на два порядка.

На [рис. 70](#) показан гониометр монокристалльного дифрактометра SMART APEX II с двухкоординатным CCD-детектором, на [рис. 71](#) – данные с экрана дисплея.

Плоская кювета

Детектор

*Кожух
трубки*

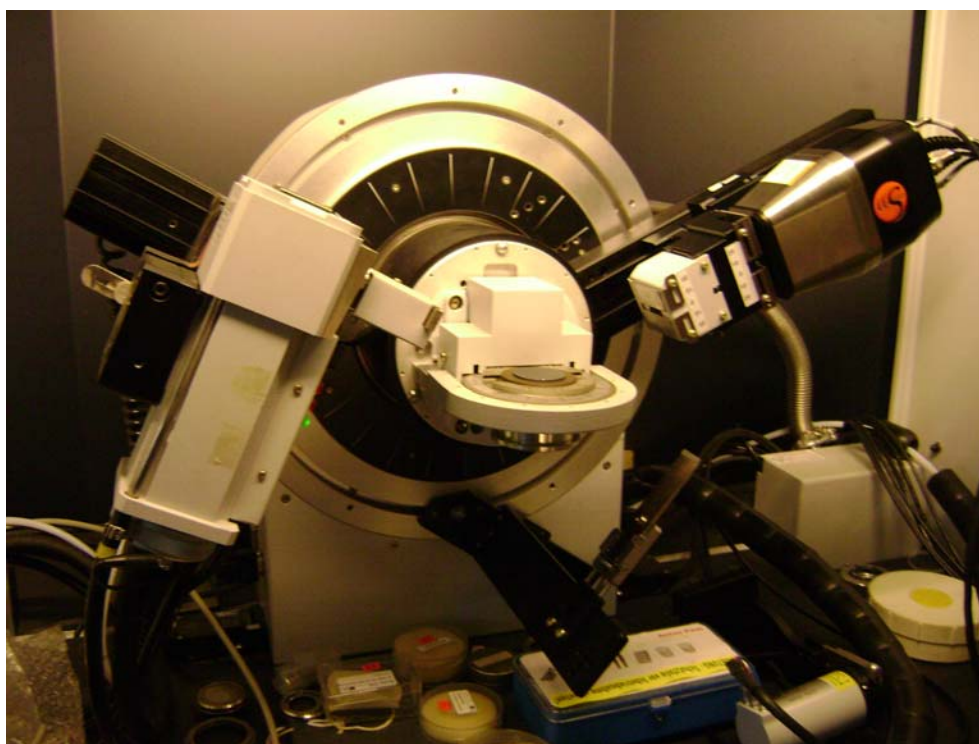


Рис. 68

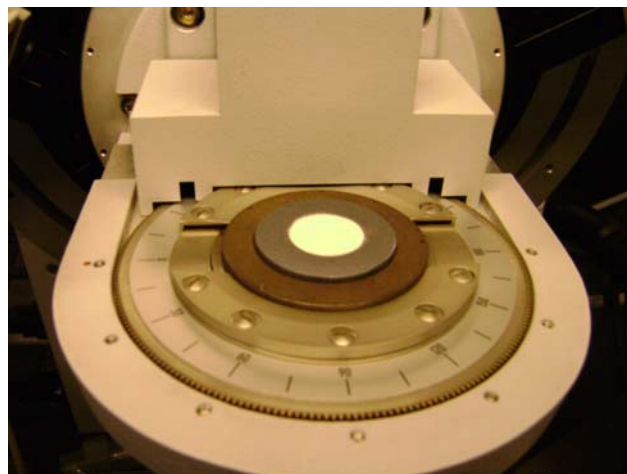


Рис. 69

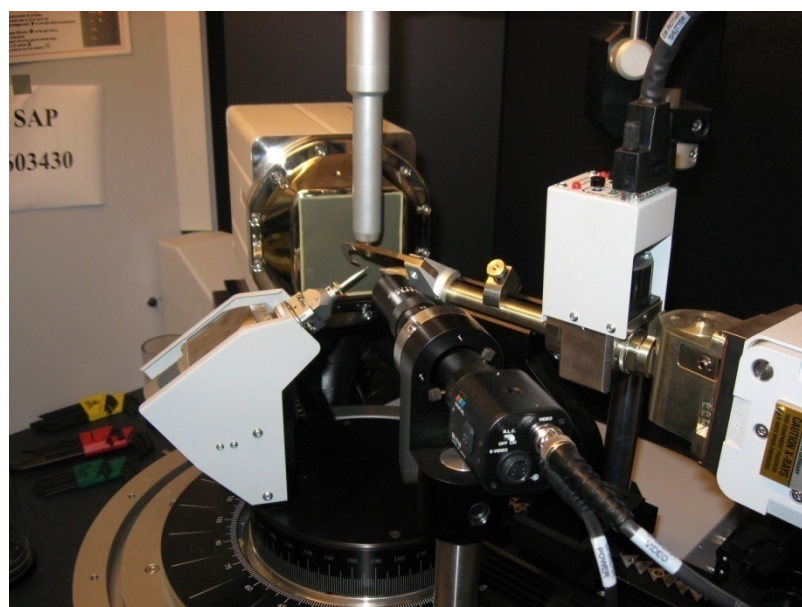
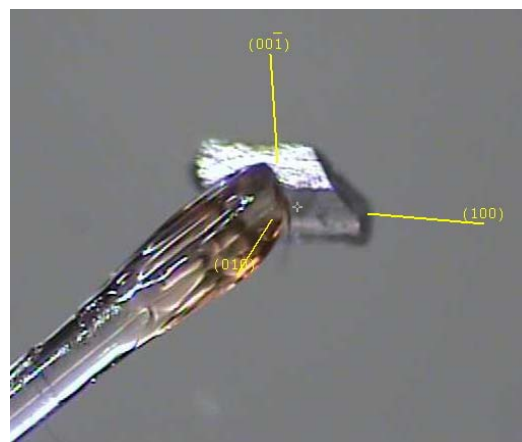


Рис. 70



a



б

Рис. 71

Сбор дифракционных данных с помощью дифрактометра SMART APEX II состоит в пошаговом фотографировании сечений I -тела в заданном интервале углов θ . Обычно это около 1000 снимков, которые затем суммируются.

Контрольные вопросы

1. Каким образом развивается фрагмент структуры?
2. Что такое синтез разностной электронной плотности?
3. Что такое фактор недоверности?
4. Что такое деформационная плотность?
5. В чем суть метода Ритвельда?
6. Из каких частей состоит дифрактометр?

ЛЕКЦИЯ 18

ОСОБЕННОСТИ ДИФРАКЦИОННОГО СТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ НЕЙТРОНОВ И ЭЛЕКТРОНОВ. РАСШИРЕНИЕ ПОНЯТИЯ ТЕЛА С ДАЛЬНИМ ПОРЯДКОМ

Нейтроннография

Нейтроны – неустойчивые в свободном состоянии элементарные частицы, период полураспада которых составляет 600–700 с. В результате распада образуются протон, электрон и нейтрино. Дебройлевская длина волны зависит от энергии: $\lambda = h/mv = h/p = h/\sqrt{2mE}$. Подставив значения h и m , имеем:

$$\lambda(\text{Å}) = 6,6262 \cdot 10^{-24} / \sqrt{5,36710 \cdot 10^{-46} \cdot E} = 0,286 / \sqrt{E} \quad (\text{энергия в эВ})$$

Источники нейтронов – ядерные реакторы. В них ^{235}U делится в результате поглощения нейтрона ядром. ^{238}U поглощая нейтроны не делится, но после ряда радиоактивных превращений переходит в ^{239}Pu , который является ядерным горючим. Чем выше содержание ^{235}U в смеси изотопов, тем большей радиоактивностью обладает реактор.

Реакторы со стационарным потоком

В таких реакторах тепловая мощность, а, следовательно, и поток нейтронов поддерживается на постоянном уровне. При делении ^{235}U наиболее вероятен распад ядра на две части, несколько γ – квантов с высокой энергией и 2,5 (в среднем) быстрых нейтронов. Для эффективного захвата получившихся нейтронов они должны быть замедлены с помощью замедлителей. При этом часть нейтронов поглощается замедлителем, конструкционными материалами и вообще покидает активную зону реактора. Число делений, вызванное одним предыдущим делением, называется коэффициентом размножения (k). Цепная реакция возможна только при $k > 1$ (надкритические системы). При $k = 1$ система критическая, при $k < 1$ – подкритическая. Стационарные реакторы работают в критическом режиме ($k \geq 1$).

Для снижения утечки активная зона окружена отражателем. При использовании в качестве замедлителя вещества с ядрами, массовые числа которых A , имеем уменьшение энергии нейтронов

$$\Delta E = E_0 \cdot \left(1 - \frac{(A-1)^2}{(A+1)^2} \right),$$

откуда видно, что чем легче вещество замедлителя, тем он эффективнее. Это вещества либо с большим содержанием водорода (вода) либо графит. Простая вода обладает большим сечением захвата нейтронов из-за сильного некогерентного рассеяния на водороде, и подходит тогда, когда допустима большая их потеря. Поэтому преимущество имеет тяжелая вода. Отражателем служит вещество, близкое по свойствам к замедлителю: тяжелая вода, бериллий, графит. Все окружено биологической защитой (бетон).

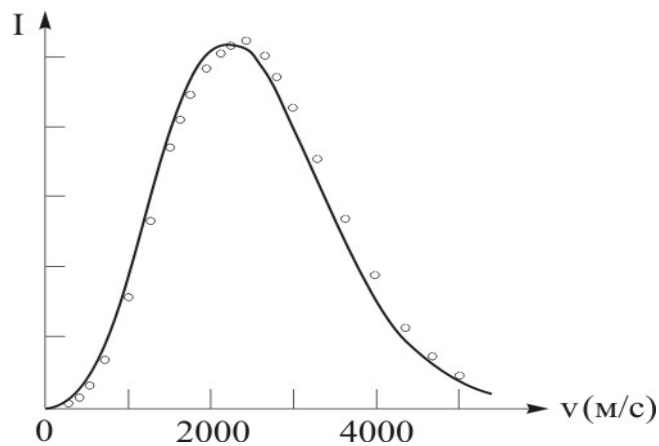


Рис. 72

Энергия выведенных по каналам в защите нейтронов около 15 Мэв ($\lambda = 0,000074\text{Å}$). Нейтроны с энергией меньше 0,1 Мэв ($\lambda = 0,0009\text{Å}$) относятся к медленным нейтронам. Особо важны тепловые нейтроны, т. е. те, которые в результате движения в замедлителе пришли в тепловое равновесие с молекулами замедлителя. Тогда их распределение по скоростям будет, как и у молекулы замедлителя, максвелловским ([рис. 72](#)):

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{4\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv$$

При варьировании T распределение по скоростям действительно хорошо подгоняется под максвелловское. Это эффективное значение T можно считать температурой нейтронов. Оказывается, что она на 90–150° больше температуры замедлителя. Температуру можно просто связать с положением максимума распределения Максвелла. Наиболее вероятная скорость, соответствующая максимуму распределения, $v_n = \sqrt{2kT/m}$, и если подставить ее в формулу для длины волны, то получим $\lambda_{\max} = h/\sqrt{2mkT}$. Средняя длина волны тепловых нейтронов около 1,3Å. Если через n обозначить плотность нейтронов, а через v их скорость, то плотность потока

$\Phi = nv$. Важной характеристикой нейтронного пучка является его спектральный состав. Если канал смотрит прямо в центр активной зоны, то, кроме тепловых нейтронов, по нему пройдут γ -кванты и быстрые нейтроны. При этом возникают трудности с защитой и увеличивается фон. Тем не менее, большинство многофункциональных реакторов именно так и построены. Но есть и специализированные реакторы с нерадиальными каналами и на два порядка уменьшенным вкладом быстрых нейтронов и γ -квантов при той же интенсивности тепловых нейтронов. Сами каналы бывают в виде вакуумных труб или с полным внутренним отражением нейтронов. Установлено, что показатель преломления нейтронов с длиной волны λ в моноатомной среде есть $n = \sqrt{1 - (\lambda^2 Nb / \pi)}$, где N – число ядер в 1 см^3 среды; b – амплитуда когерентного упругого рассеяния. При положительном b показатель преломления меньше единицы, поэтому при падении нейтронов из воздуха (вакуума) на такую среду возможно их полное внутреннее отражение. Исходя из выражения для n , угол полного внутреннего отражения Θ_c равен $\lambda \sqrt{Nb / \pi}$. Например, для меди и $\lambda = 1 \text{ \AA}$ $\Theta_c = 4.8'$.

Импульсные реакторы

При периодическом движении части активной зоны или отражателя происходит внешняя модуляция реактивности и мощность реактора меняется периодически достигая надкритичности.

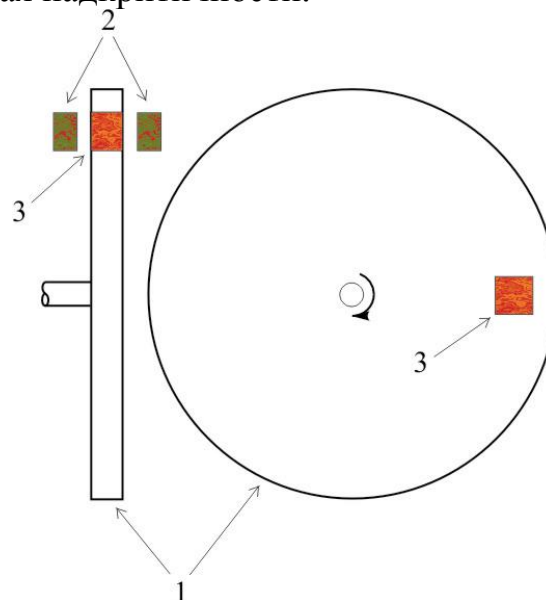


Рис. 73

Конструктивно это выглядит, как на [рис. 73](#): 1 – подвижный диск диаметром около 1,5 м; 2 – закрепленные неподвижно и охлаждаемые воздухом плутониевые стержни; 3 – впрессованный в диск вкладыш из металлического

^{235}U (около 4 кг). При скорости вращения диска до 5000 об/мин периодически происходит переход реактора в надкритическое состояние; при этом полуширина длительности импульса составляет 30 мкс.

Импульсные источники

Импульсные источники можно изготовить с использованием потока частиц, которые бомбардируют особую мишень. Так, электроны, разогнанные в ускорителе, при попадании на мишень вызывают жесткое тормозное рентгеновское излучение, которое, в свою очередь, вызывает фотоядерные реакции с испусканием нейтронов. Мишенью при этом должен быть элемент с большим атомным номером, чтобы выход γ -квантов был наибольшим. Это, например, уран, охлаждаемый водой. Использование потока протонов для выбивания нейтронов из тяжелых ядер гораздо выгоднее из-за значительных потерь на тепло при использовании электронов.

Монохроматорами для нейтронов служат крупные монокристаллы Cu, Zn, Pb и C. Детекторы – пропорциональные газонаполненные счетчики с ^3He или $^{10}\text{BF}_3$. Если необходимы большие длины волн, то весь спектр может быть сдвинут по энергиям после пропускания нейтронов через фильтры-замедлители. Это могут быть камеры с жидким гелием, водородом или бериллием, охлажденными до гелиевых температур. Из-за малой интенсивности и малого сечения рассеяния нейтронов веществом, исследуемые образцы должны иметь линейные размеры в несколько миллиметров.

Рассеяние нейтронов спиновое и происходит на ядрах атомов; радиус действия сил 10^{-13} см. Так как длина волны тепловых нейтронов на несколько порядков больше этого значения, то ядро для нейтронов является точкой, и амплитуда рассеяния не зависит от угла рассеяния. Амплитуда когерентного рассеяния нейтронов сложным образом зависит от параметров ядра и случайным образом зависит от Z . Для некоторых атомов она может быть отрицательной, для легких может быть большей, чем для тяжелых. Изо-топы одного элемента имеют разные амплитуды рассеяния. Так, для ^{62}Ni она равна $-9 \cdot 10^{-3}$ см, а для ^{58}Ni равна $13 \cdot 10^{-3}$ см.

Если ядра обладают отличным от нуля спином и (или) атомы орбитальным магнитным моментом, то обнаруживается добавочное взаимодействие со спином нейтронов, которое по величине того же порядка, что и ядерное. Атомная амплитуда магнитного рассеяния b_m зависит от формы электронной оболочки и уменьшается с $\sin\theta/\lambda$. Имеют место эффекты поглощения, неупругого когерентного и некогерентного рассеяния. Амплитуда когерентного упругого рассеяния нейтронов кристаллом имеет вид:

$$F_H^n = \sum_{j=1}^N \{ [b_j b_T(\vec{H}) + b_{j m T}(\vec{H})] \cdot \exp[2\pi i(\vec{r}_j, \vec{H})] \},$$

$b_{j'mT}$ относится только к магнитно рассеивающим атомам; b_T – температурный параметр.

В большинстве случаев нейтронография используется как метод уточнения или получения дополнительных сведений о структурах, которые изучены рентгенографически, поэтому сведения о ячейке и координатах атомов уже имеются. Распределение ядерной плотности строится аналогично известному:

$$n(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum \{ F_H^n \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \}.$$

Экстремумы распределения при отсутствии магнитного рассеяния отвечают положениям ядер атомов. При $b < 0$ в месте расположения этого атома на распределении присутствует не пик, а провал ядерной плотности. Использование анизотропных тепловых параметров здесь точнее, чем в случае рентгеновского рассеяния, описывает колебания атомов, так как спад интенсивностей с углом обусловлен только тепловыми эффектами.

С помощью нейтронов удобно исследовать структуры с атомами примерно равных номеров и ионзамещенные структуры. Изучение магнитного спинового упорядочения вообще уникально.

Энергии тепловых нейтронов и фононов близки, поэтому происходит обмен энергией нейтронов с решеткой, т. е. неупругое рассеяние. Исследование углового и энергетического распределения рассеянных нейтронов называется нейтронной спектроскопией. Когерентное неупругое рассеяние нейтронов является средством изучения фононного спектра кристаллов, а, следовательно, и сил межатомного взаимодействия, ответственных за этот спектр.

Электроннография

Движение электрона описывается уравнением Шредингера:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot (E - U) \Psi = 0.$$

Если V – ускоряющее напряжение, то $E = eV$ и $\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \sqrt{\frac{150}{V}}$,

где V – в вольтах; λ – в ангстремах.

Различают дифракцию быстрых и медленных электронов:

быстрые электроны	$V \approx 50-100$ кВ;	$\lambda = 0,05 \text{ \AA}$;
медленные	$V \approx 10-300$ В;	$\lambda = 4-1 \text{ \AA}$.

Электроны рассеиваются на электростатическом потенциале $\phi(\vec{r})$, который играет роль электронной плотности для рентгена. $U(\vec{r}) = e\phi(\vec{r})$. Волна, падающая на кристалл, $\Psi_0 = a \cdot \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r})]$, рассеивается на потенциале

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_H \Phi_H \cdot \exp[-2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r})],$$

где Φ_H – структурная амплитуда рассеяния электронов:

$$\Phi_H = \sum_j \{f_j^e \cdot \exp[2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)]\},$$

здесь f_j^e – атомная функция рассеяния электронов j -м атомом. Она связана с рентгеновской атомной функцией соотношением

$$f^e = \frac{8\pi^2 m e^2 \lambda^2}{h^2} \cdot \frac{(Z - f^r)}{\sin^2 \theta}.$$

Поскольку электроны взаимодействуют с веществом сильнее рентгена, то дифракция их происходит в слоях 10^{-7} – 10^{-5} см. Из-за относительно слабой зависимости f^e от атомного номера Z хорошо определяются положения легких атомов на фоне тяжелых.

В вакууме сфокусированный до сечения $\sim 0,2$ мм пучок быстрых электронов рассеивается кристаллом; углы рассеяния до 3 – 5° . Из-за малой длины волны радиус сферы Эвальда очень велик, поэтому только одна узловая сетка обратного изображения, перпендикулярная первичному пучку и проходящая через начало координат, может быть сфотографирована. Если R – расстояние пятна от центра на снимке, то $R \cdot d_{hkl} = L \cdot \lambda$, где L – расстояние кристалл – пленка.

Электроннографические исследования на быстрых электронах применяются при изучении аморфных, слоистых, мелкодисперсных твердых веществ и жидкостей. В этом случае образец – тонкая пластина, облучаемая на просвет. Картина рассеяния регистрируется на флюоресцентном кристалле или фотопластинке, расположенными на расстоянии 50 – 70 см от образца. Угол рассеяния составляет 3 – 5° . Низкоэнергетичные электроны используются для изучения тонких особенностей строения поверхности, поскольку они поглощаются уже на глубине в 2 – 3 параметра ячейки.

На [рис. 74](#) в сравнении приведены функции атомного рассеяния рентгена (f^r), электронов (f^e) и нейтронов (b).

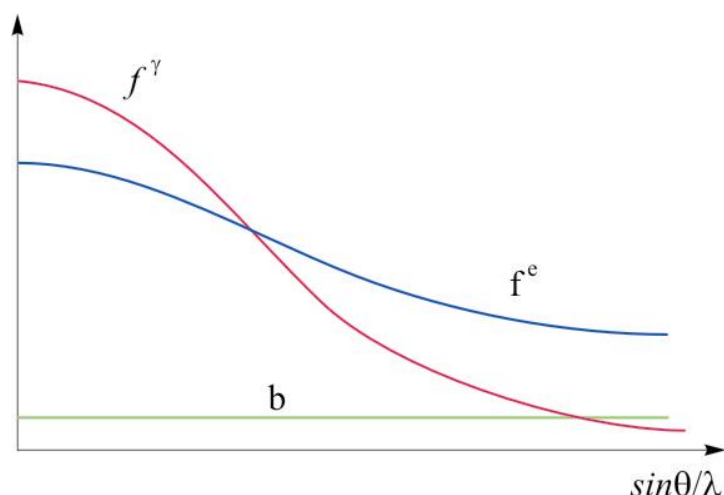


Рис. 74

Расширение понятия тела с дальним порядком

Для полноты описания строения конденсированных твердых тел следует дополнить картину структурами со сложным строением, дающими четкую дифракционную картину, которая, как и сама структура, интерпретируется только при обращении к пространствам с числом измерений больше трех.

Модулированные структуры

Рассмотрим простейшие варианты, которые дают представление о существе. Пусть твердое тело состоит из атомов одного химического элемента. В нем одни атомы (A) формируют стандартную кристаллическую решетку, а другие (A^*) расположены так, что от ячейки к ячейке смещаются по синусоидальному закону (рис. 75, а). Здесь возможны два случая. В первом длина волны синусоиды равна целому числу параметров ячейки; здесь можно просто увеличить параметр в это целое число раз и проблема будет разрешена. Такой случай называется соразмерной модуляцией. Во втором случае, длина волны модуляции отлична от целого числа периодов ячейки; это – несоразмерная модуляция.

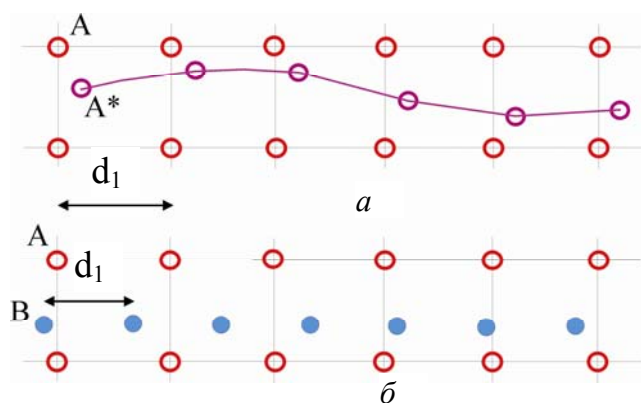


Рис. 75

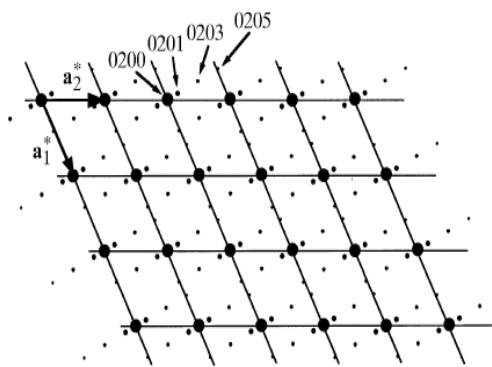


Рис. 76

К модулированным структурам следует отнести и несоразмерные композиты, простейший из которых состоит из двух сортов атомов; каждый сорт расположен в своей решетке, со своими параметрами (рис.75, б).

Наличие модуляции в структуре проявляется в дифракционной картине появлением сателлитов – рефлексов, сопровождающих основные рефлексы, (рис. 76). Для интерпретации и описания таких структур используют представление о проекции многомерной (до шести измерений) конструкции на трехмерное пространство. Часто успех в решении структуры зависит от выбора подходящей проекции. Симметрия модулированных структур также усложнена дополнительными особенностями.

Квазикристаллы

В 1984 г. при исследовании строение кристаллов сплава Al-Mn, полученных при сверхбыстром (10^6 градуса/мин) охлаждении из расплава, было обнаружено на электронограмме сенсационное изображение дифракционной картины: симметрия оси 5-го порядка (рис. 77). Было также обнаружено, что строение сплава подчиняется икосаэдрической симметрии. Четкая дифракционная картина требует существования дальнего порядка, в то время как симметрия оси 5-го порядка невозможна для трансляционной симметрии.

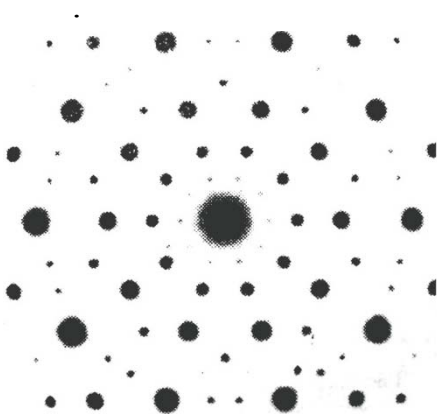


Рис. 77

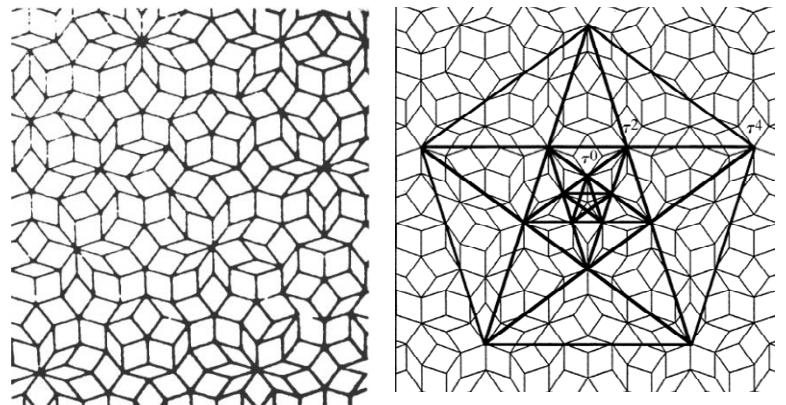


Рис. 78

В первых попытках расшифровать структуру использовалась модель разбиения пространства на основе плоских покрытий Пенроуза, использующих ромбы с углами 72° и 36° (рис. 78). Эти углы напрямую связаны с осью 5-го порядка и золотым сечением, которое, например, является отношением сторон треугольников при разбиении правильного пятиугольника (рис. 79). Подобных объектов к настоящему времени обнаружено около сотни; они получили название квазикристаллов. Задача расшифровки их структуры сложна и требует привлечения шестимерных пространств. В этой области исследования остается много неясного, но исследование физических свойств квазик-

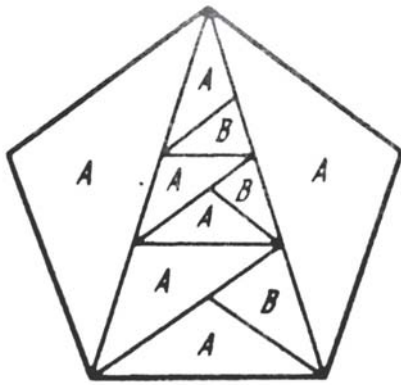


Рис. 79

ристаллов продолжается и обнаружены заметные их отличия от свойств кристаллических сплавов.

Контрольные вопросы

1. Какие виды атомных реакторов существуют?
2. Что называется спектральным составом пучка нейтронов?
3. На чем рассеиваются нейтроны?
4. Какая часть обратного изображения фотографируется с помощью рассеяния электронов?
5. В чем суть несоразмерной модуляции?
6. В чем состоит главное отличие квазикристаллов от кристаллов?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данный курс лекций является только базовым для желающего стать специалистом по структурным исследованиям. В нем не рассмотрены некоторые важные профессиональные детали структурного исследования, например, способы отбора и подготовки кристаллов для исследования, работа с двойникованными кристаллами, экспериментальные методы учета поглощения рентгеновского излучения в образце, критерии выбора уточняемых параметров, работа с разупорядоченными структурами и т. д. Однако автор старался дать последовательную картину метода, опираясь на современные данные, и с надеждой увлечь читателя дальнейшим, более глубоким теоретическим и практическим изучением метода с решением структурных задач на профессиональном уровне.

Инструментальная база для структурных исследований в 2008 г. пополнилась новыми источниками рентгеновского излучения на основе рентгеновской трубки со встроенным элементом, имеющим поверхность сложной формы со специфическим, многослойным покрытием. Это позволяет направить все излучение с фокуса устройства в коллиматор, т. е. добиться многократного повышения интенсивности пучка с одновременным многократным уменьшением мощности источника.

В перспективе самым ожидаемым источником излучения является строящийся в ФРГ рентгеновский лазер на свободных электронах (длинный, в несколько сотен метров, ондулятор с вспомогательным оборудованием). В дорогостоящем строительстве прибора Россия принимает участие, направляя специалистов и финансов. Ожидания от запуска прибора – самые фантастические.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Абсолютная структура – структура нецентросимметричного кристалла с точным установлением ее принадлежности к одной из двух возможных энантиоморфных модификаций.

Абсорбционная компонента аномального рассеяния – мнимая составляющая амплитуды атомного рассеяния, возникающая из-за резонансного взаимодействия электронов с падающей волной.

Активная зона реактора – место протекания ядерной реакции в реакторе.

Аморфные тела – твердые тела с полным отсутствием дальнего порядка в расположении атомов

Аномальное когерентное рассеяние – рассеяние излучения без изменения частоты, но с преобразованием фазы за счет резонансного взаимодействия электронов с падающей волной.

Асимметрия – всякое нарушение симметрии, вплоть до полного ее отсутствия.

Атомная амплитуда – *функция атомного рассеяния*, функция, описывающая рассеяние излучения атомом и равная отношению амплитуды волны, рассеянной атомом, к амплитуде волны, рассеянной свободным электроном в данном направлении.

Базоцентрированная ячейка – кристаллическая ячейка с дополнительными узлами в центрах двух противоположных граней.

Биологическая защита – защита научного и технического персонала, работающего с излучением ядерного реактора, при помощи непроницаемых для излучения щитов.

Брэгговский угол – половина угла между направлением первичного луча и направлением дифракционного максимума (отражения).

Виглер – устройство управления движением релятивистских электронов с помощью сильного периодического магнитного поля (*ондуляторная постоянная* много больше единицы).

Вид симметрии – синоним понятий *класс симметрии* и *точечная группа симметрии*.

Винтовая ось – геометрический образ операции преобразования пространства, при котором происходит поворот на характерный угол и сдвиг вдоль оси вращения.

Гномостереографическая проекция построение, позволяющее проинтерпретировать лауэграмму с определением угловых характеристик кристаллической решетки.

Гранецентрированная ячейка – кристаллическая ячейка с дополнительными узлами в центрах всех граней.

Граничная сфера – область обратного пространства, содержащая все узлы I-тела, которые, в принципе, можно вывести на сферу Эвальда.

Группа – множество элементов, подчиняющееся особым требованиям – групповым аксиомам.

Деформационная электронная плотность – характерные особенности электронной плотности, вычисленной с вычетом сферически симметричного вклада всех атомов.

Дифракционная группа – набор элементов симметрии, которые определяются сингонией и правилами погасания отражений.

Дифракционные индексы – целые числа, координаты узлов обратного изображения кристалла.

Дифракционный эффект – зависимость амплитуды (интенсивности) рассеянной волны от направления.

Дискретная векторная группа – звезда всевозможных векторов, подчиняющаяся групповым аксиомам, и при этом ни один из векторов по длине не меньше заданного минимума.

Дисперсионная компонента аномального рассеяния – действительная (в отличие от мнимой) составляющая функции атомного рассеяния, возникающая из-за резонансного взаимодействия электронов с падающей волной.

Замедлитель реактора – вещество, поглощающее часть энергии нейтронов.

Зеркальная плоскость – геометрический образ операции отражения пространства относительно плоскости.

Зеркально-поворотная ось – геометрический образ операции, которая состоит в повороте пространства вокруг оси с обязательным следующим отражением в перпендикулярной плоскости.

Зона – совокупность узловых плоскостей, пересекающихся вдоль одного ряда. Термин применяется при исследовании лауэграмм и индцировании порошковых рентгенограмм.

Золотое сечение – разбиение целого на две неравные части (a и b) в пропорции $a/b = b/(a+b)$.

Зональная линия – на лауэграмме – совокупность пятен-отражений от плоскостей одной зоны.

Инверсионная ось – геометрический образ операции, которая состоит в повороте пространства вокруг оси и последующем отражении в точке на оси.

Индексы Миллера – *индексы плоскости*, тройка целых чисел, hkl , характеризующая пакет параллельных узловых плоскостей решетки. Изначально служили для обозначения граней кристалла.

Индексы плоскости – *индексы Миллера*, три целых числа, hkl , каждое из которых равно числу отрезков, на которые разрезается соответствующее ребро ячейки пакетом плоскостей, к которому принадлежит данная плоскость.

Индексы ряда – координаты ближайшего к началу координат узла из ряда в относительных числах, когда осевыми единицами являются параметры ячейки.

Индексы узла – координаты узла в относительных числах, когда осевыми единицами являются параметры ячейки.

Интерференционное уравнение – уравнение, связывающее направления единичных векторов первичной и отраженной волн с вектором обратной решетки.

Интерференционный фактор – сомножитель в выражении для интенсивности рассеянных волн; определяет избирательность рассеяния, т. е. условия, которые обеспечивают возникновение дифракционного максимума.

Квазикристаллические тела – твердые тела, строение которых описывается дальним порядком при отсутствии трансляционной периодичности. Характерным элементом симметрии квазикристалла является ось пятого порядка.

Кинематический фактор – *фактор Лоренца*, *фактор интегральности*, сомножитель в выражении для интенсивности рассеянных волн, ответственный за учет уширения рефлекса с углом рассеяния.

Класс симметрии – синоним понятий *вид симметрии* и *точечная группа симметрии*.

Клиноплоскость – плоскость скользящего отражения со скольжением по диагонали ячейки.

Когерентное рассеяние – рассеяние волны без изменения ее частоты.

Конформация – конкретная конфигурация во взаимном расположении атомов в молекуле. Например, для шестичленного цикла из атомов: конформация кресла, конформация ванны и т. д.

Коэффициент размножения – число, указывающее сколько свободных нейтронов возникает в среднем при одном ядерном делении.

Кристаллическая решетка – совокупность эквивалентных по свойствам точек (узлов) в кристалле. Другое определение – совокупность трансляций, свойственных данному кристаллу.

Кристаллические тела – тела, строение которых характеризуется в первую очередь наличием трансляционной периодичности.

Кристаллография – наука, изучающая рост, строение и свойства кристаллов.

Кратность положения – суммарное число положений, получаемых из данного при обработке его всеми операциями симметрии.

Кристалл монохроматор – кристалл, используемый для выделения из спектра излучения с конкретной длиной волны.

Критическая система – состояние ядерного реактора, при котором каждое ядерное деление в среднем порождает один свободный нейтрон.

Матрица Зейтца – матрица, содержащая унитарную матрицу преобразования координат и вектор сдвига.

Медленные нейтроны – нейтроны с энергией меньше 0,1 МэВ.

Межплоскостное расстояние – расстояние между узловыми плоскостями в данном пакете.

Метод Брега–Брентано – метод получения порошковой рентгенограммы на отражение.

Метод Дебая–Шеррера – метод получения порошковой рентгенограммы на просвет.

Метод Лауэ – получение и исследование дифракционной картины от монокристалла при использовании белого излучения.

Метод Ритвельда – метод уточнения структуры по полному профилю порошковой рентгенограммы.

Многовариантный метод – вероятностный метод определения фаз. В этом методе опорному набору рефлексов приписываются конкретные допустимые фазы, на основе которых определяются фазы всех остальных рефлексов. Затем выбирается новый вариант опорных фаз, и все повторяется. Из полученного множества наборов фаз по специальным критериям выбирается лучший.

Монохроматическое излучение – излучение с одной длиной волны

Надкритическая система – состояние ядерного реактора, при котором каждое ядерное деление в среднем порождает более одного свободного нейтрона.

Непримитивная ячейка – ячейка кристалла, содержащая узлы не только в вершинах.

Нормализованная амплитуда – структурная амплитуда, чей модуль определяет *нормализованную интенсивность*.

Нормализованная интенсивность – отношение интенсивности рефлекса к средней интенсивности по всем рефлексам без систематически гаснущих.

Обратная решетка – искусственное построение, помогающее наглядно описывать геометрию рассеяния. Имеет аналитическую связь своих параметров с параметрами кристаллической решетки.

Обратное изображение кристалла – искусственное построение, связывающее геометрию дифракционного эффекта с систематическими погасаниями отражений. Если в обратной решетке убрать все узлы, которые имеют индексы систематически гаснущих отражений, то получится обратное изображение.

Объемноцентрированная ячейка – кристаллическая ячейка с дополнительным узлом в центре.

Ондулятор – устройство управления движением релятивистских электронов с помощью периодического магнитного поля (*ондуляторная постоянная* много меньше единицы).

Ондуляторная постоянная – константа, характеризующая величину отклонения электрона от прямолинейной траектории под воздействием магнитного поля.

Операции второго рода – операции симметрии, содержащие отражения.

Операции первого рода – операции симметрии, не содержащие отражений.

Ось зоны – узловой ряд, вдоль которого пересекаются плоскости *зоны*.

Ось симметрии – геометрический образ преобразования симметрии пространства, состоящего в повороте на характерный угол без изменения.

Отражатель реактора – конструкция из материала, возвращающего нейтроны в активную зону.

Параметры ячейки – данные, описывающие форму и размеры ячейки.

Плоскость скользящего отражения – элемент симметрии, соответствующий операции зеркального отражения с последующим сдвигом вдоль плоскости.

Плотность потока нейтронов – произведение плотности нейтронов (число нейтронов в единице объема пучка) на скорость их движения.

Подкритическая система – состояние ядерного реактора, при котором каждое ядерное деление в среднем порождает менее одного свободного нейтрона.

Полуширина рефлекса – угловая ширина рефлекса на половине его высоты.

Поляризационный фактор – коэффициент в выражении для интенсивности рассеянных волн, описывающий зависимость интенсивности хаотически поляризованных волн от угла рассеяния.

Порошковый метод – метод исследования строения кристалла на порошкообразном образце.

Порядок оси – целое число, показывающее сколько раз объект совпадет сам с собой при повороте вокруг оси на 360° .

Порядок отражения – целое число, равное числу длин волн, составляющему разность хода двух волн, отраженных от соседних плоскостей пакета.

Построение Харкера – искусственное построение, помогающее определить две возможные фазы для отражения из эксперимента с нативным белком.

Правила погасания – требования к индексам отражений, которые в принципе можно наблюдать.

Примитивная ячейка – кристаллическая ячейка с узлами только в вершинах.

Пространственные группы – наборы операций симметрии, которые полностью описывают симметрию атомного строения кристалла.

Прямые методы – методы определения фаз отражений используя вероятностный подход к анализу структурных инвариантов.

Равнозначные оси – оси симметрии, получаемые размножением какой-либо иной операцией симметрии.

Рентгеновская трубка – вакуумированное устройство для получения рентгеновского излучения.

Рефлекс – отражение, дифракционный максимум.

Ромбоэдрическая ячейка – примитивная ячейка в некоторых группах тригональной сингонии, представляющая собой сжатый или растянутый вдоль одной из пространственных диагоналей куб.

Символьный метод – разновидность прямых методов, в которой набору опорных фаз приписываются символьные значения, которые в процессе определения новых фаз устанавливаются по повторным определениям.

Симметрия – свойство объекта оставаться неизменным (инвариантным) при каких-либо его преобразованиях.

Сингония – одно из объединений групп симметрии. Характеризуется точечной группой с определенным набором старших операций симметрии.

Синхротронное излучение – излучение, возникающее при движении релятивистских электронов по криволинейной траектории.

Систематические погасания – отсутствие в экспериментальных данных отражений с индексами, подчиняющимися одному правилу.

Слоевая линия – отражения, зафиксированные на рентгенограмме вращения и расположенные в одном прямом ряду. Линия пересечения конуса Лауэ с фотопленкой.

Спектральный состав пучка – перечень видов излучений составляющих пучок, и их характеристики.

Спектр – 1) зависимость интенсивности излучения от длины волны (частоты);
2) совокупность гармоник, составляющих сложный сигнал.

Структура – атомное строение объекта.

Структурная амплитуда – коэффициент ряда Фурье в разложении электронной плотности.

Структурный анализ – определение структуры образца.

Структурный инвариант – комбинация структурных амплитуд, которая инвариантна относительно сдвигов начала координат.

Структурный фактор – квадрат модуля структурной амплитуды, множитель в выражении для интенсивности рассеянной волны.

Сфера отражений – *сфера Эвальда*, синоним.

Сфера Эвальда – построение в обратном пространстве, помогающее легко представить и описать геометрию возникновения отражений от кристалла.

Тепловой параметр – величина под экспонентой в выражении для фактора Дебая–Уоллера; прямо пропорционален среднему квадрату теплового смещения атомов.

Тепловой фактор – квадрат фактора Дебая–Уоллера; множитель в выражении для интенсивности рассеянных волн.

Тепловые нейтроны – нейтроны, пришедшие в тепловое равновесие с веществом замедлителя.

Точечная группа симметрии – *вид симметрии, класс симметрии*. Набор операций, которые полностью описывают симметрию фигуры.

Трансляция – операция симметрии, состоящая в смещении пространства на характерный вектор без изменения.

Тяжелоатомная производная – кристалл белка с внедренными в полости между молекулами белка простыми молекулами, содержащими атом с большим номером.

Узел – опорная точка при построении решетки. Узлы связаны трансляциями.

Узловая плоскость – *узловая сетка*, синоним.

Узловая сетка – плоская сетка из узлов решетки.

Узловой ряд – ряд узлов.

Уравнение Вульфа – Брэггов – уравнение, связывающее угол между первичным и отраженным от кристалла лучом с длиной волны и межплоскостным расстоянием.

Условия Лауэ – выражения, устанавливающие связь между углами падения и отражения с параметрами ячейки и длиной волны.

Фаза – в фазовом анализе – одно из кристаллических соединений, входящее в смесь. В оптике – одна из характеристик волны.

Фазовая проблема – невозможность экспериментально определить фазы отражений.

Фазовый анализ – распознавание кристаллических соединений, входящих в смесь.

Фазовый инвариант – фаза структурного инварианта.

Фактор Дебая-Уоллера – температурный коэффициент, экспоненциально связанный со средним квадратом теплового смещения атомов. Его квадрат – тепловой фактор в выражении для интенсивности рассеянных волн.

Фактор интегральности – *кинематический фактор, фактор Лоренца*, множитель в выражении для интенсивности рассеянных волн, ответственный за учет уширения рефлекса с углом рассеяния.

Фактор Лоренца – *кинематический фактор, фактор интегральности*, множитель в выражении для интенсивности рассеянных волн, ответственный за учет уширения рефлекса с углом рассеяния.

Фактор достоверности (R-фактор) – число, характеризующее качество установленной модели структуры. Прямо пропорционален среднему модулю разности между экспериментальными и вычисленными по модели структурными факторами.

Функция атомного рассеяния – *атомная амплитуда*, функция, описывающая рассеяние излучения атомом и равная отношению амплитуды волны, рассеянной атомом, к амплитуде волны, рассеянной свободным электроном в данном направлении.

Функция Патерсона – функция самосвертки электронной плотности.

Характеристическое излучение – рентгеновское излучение мишени при переходах электронов с высоких уровней на низкие после выбивания электронов с низких уровней электронами, бомбардирующими мишень.

Центрированная ячейка – ячейка кристалла с узлами, дополнительно расположенными где-либо, кроме вершин.

Центр симметрии – геометрический образ операции симметрии, которая преобразует пространство отражением в точке.

Электронная плотность – распределение по кристаллической ячейке вероятностей нахождения электронов.

Элементарная ячейка – параллелепипед, в вершинах которого расположены узлы решетки.

Элемент симметрии – геометрический образ операции симметрии.

Ядерный реактор – техническое сооружение для получения энергии от ядерного распада.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бокий, Г. Б. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1 / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц. – М. : Изд-во МГУ, 1964.
2. Порай-Кошиц, М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа / М. А. Порай-Кошиц. – М. : Изд-во МГУ, 1960.
3. Пинес, Б. Я. Лекции по структурному анализу / Б. Я. Пинес. – Харьков : Изд-во Харьковского ун-та, 1967.
4. Вайнштейн, Б. К. Современная кристаллография. Т. 1 / Б. К. Вайнштейн. – М. : Наука, 1978.
5. Мильбурн, Г. Рентгеновская кристаллография / Г. Мильбурн. – М. : Мир, 1975.
6. Порай-Кошиц, М. А. Основы структурного анализа химических соединений / М. А. Порай-Кошиц. – М. : Высш. шк., 1982.
7. Гласкер, Д. Анализ кристаллической структуры / Д. Гласкер, К. Трублад. – М. : Мир, 1974.
8. Китайгородский, А. И. Рентгеноструктурный анализ. А. И. Китайгородский. – М. : МГУ, 1976.
9. Бюргер, М. Структура кристаллов и векторное пространство / М. Бюргер. – М. : Иностран. лит., 1961.
10. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – М. : МГУ, 1976.
11. Нозик, Ю. З. Структурная нейтронография. Т. 1 / Ю. З. Нозик, Р. П. Озеров, К. Хенниг. – М. : Атомиздат, 1979.
12. Лэдд, М. Прямые методы в рентгеновской кристаллографии / М. Лэдд, Р. Палмер. – М. : Мир, 1983.
13. International Tables for Crystallography. v.A. Space-Group Symmetry. Edited by Theo Hahn. Dordrecht: Springer, 2005
14. International Tables for Crystallography. v.B. Reciprocal Space. Edited by U.Shmueli. Dordrecht/Boston/London, Kluwer Academic Publishers: 2001.
15. International Tables for Crystallography. v.C. Mathematical, Physical and Chemical Tables. Edited by E.Prince. Dordrecht/Boston/London, Kluwer Academic Publishers: 2004
16. Massa W. // Crystal Structure Determination. 2nd edn. New York: Springer, 2004.