

Глава III

ПЕРВЫЙ ЭТАП АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ И СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛА

Как уже отмечалось (гл. II, § 3), полное структурное исследование кристалла можно разбить на два принципиально разных этапа. На первом из них решаются проблемы метрики решетки и симметрии кристалла: определяются размеры элементарной ячейки (а следовательно, и число формульных единиц, приходящихся на ячейку), точечная и пространственная группа кристалла. Для решения этих задач привлекаются лишь данные о геометрии дифракционной картины — о направлениях дифракционных лучей, симметрии в расположении пятен на рентгенограмме и наличии или отсутствии пятен, отвечающих лучам с определенными индексами (правила погасаний).

На втором этапе определяется конкретное размещение атомов по элементарной ячейке кристалла. Делается это на основе анализа интенсивности всех дифракционных лучей.

По своей относительной простоте и месту, занимаемому в общем исследовании, первый этап является предварительным по отношению ко второму, основному в структурном анализе кристалла.

§ 1. Параметры решетки и число формульных единиц в ячейке

Параметры элементарной ячейки a , b , c входят непосредственно в условия Лауэ, их легко определить по положению дифракционных рефлексов на рентгенограммах.

Наиболее простой метод решения задачи состоит в оценке параметра по слоевым линиям рентгенограммы вращения (см. гл. II, § 8). Положение слоевых линий на рентгенограмме определяет растворы дифракционных конусов, коаксиальных оси вращения кристалла, а следовательно (через соответствующее условие Лауэ),

и период повторяемости в узловых рядах, параллельных оси вращения. Если с осью вращения совмещена ось X кристалла, то по расстоянию между p -той и экваториальной слоевой линией l_p и радиусу кассеты R (см. рис. 33, a) можно определить угол раствора конуса: $l_p/R = \text{ctg } \varphi_1(p)$. Отсюда, используя условие Лауэ, находим параметр a :

$$a = \frac{p\lambda}{\cos \varphi_1(p)}.$$

Из трех рентгенограмм вращения (или вращательного качания) определяются все три линейных параметра решетки: a , b и c .

Точность определения этим методом периодов повторяемости невысока. Но его преимущество заключается в том, что для нахождения параметров не требуется знания всех трех индексов каждого рефлекса.

С другой стороны, даже грубая оценка параметров решетки существенно облегчает индицирование рентгенограмм (в особенности рентгенгонометрических снимков) или установку кристалла и счетчика дифрактометра в отражающее положение для разных отражений pqr . Затем можно уточнить параметры решетки, используя координаты (в случае дифрактометра — установочные углы) наиболее «дальних» рефлексов дифракционных лучей с высокими индексами pqr .

По геометрии размещения рефлексов на рентгенограммах можно оценить и угловые параметры решетки. Последнее существенно только при исследовании моноклинных и триклинных кристаллов.

Зная параметры решетки, нетрудно найти объем элементарной ячейки кристалла V_0 , а следовательно, и число формульных единиц соединения, приходящихся на ячейку. Это число определяется как отношение массы элементарной ячейки $V_0\rho$ (где ρ — плотность) к массе одной формульной единицы Mg (где M — молекулярная масса; $g = 1,66 \cdot 10^{-24}$ г — масса атома водорода). Поскольку плотность вещества измеряется в г/см³, а объем ячейки в Å³ и так как $1 \text{ Å}^3 = 10^{-24} \text{ см}^3$, окончательное уравнение имеет вид

$$N = \frac{V_0\rho}{1,66M}. \quad (22)$$

Экспериментально определяемая плотность (например, пикнометрическим или флотационным методом) отно-

сится к реальному кристаллу, имеющему трещины и другие дефекты. Обычно она несколько ниже плотности идеального кристалла, и поэтому формула (22), как правило, дает несколько заниженный (нецелочисленный) результат.

Подставляя затем вместо N целое число, по формуле (22) можно оценить $\rho_{\text{рент}}$ — плотность идеального монокристалла. Эта величина является важным параметром для ряда технических применений кристаллов, например для оценки эффективности энергоемких систем.

§ 2. Симметрия кристалла

Последовательно решаются две задачи: сначала устанавливается точечная группа, а затем пространственная группа симметрии кристалла.

Определение точечной группы. Закон centrosимметричности рентгеновской оптики. По Брэггу, каждый дифракционный луч можно рассматривать как отражение от одной из серий узловых сеток. Поэтому симметрия расположения таких сеток в кристалле должна непосредственно отражаться на симметрии размещения рефлексов на рентгенограммах.

Взаимная ориентация симметрически связанных узловых сеток не зависит от того, включает ли соответствующая операция симметрии трансляционный перенос. В этом смысле узловые сетки нечувствительны к замене операции зеркального отражения на операцию скользящего отражения или простого поворота на аналогичный винтовой поворот. Поэтому по симметрии рентгенограмм можно судить лишь о точечной, но не пространственной группе симметрии кристалла.

Кроме того, возникает еще одно весьма существенное ограничение. Дифракционные лучи с индексами pqr и $\bar{p}\bar{q}\bar{r}$ по физическому смыслу представляют собой отражения от одной и той же серии плоскостей, но с противоположных сторон (рис. 36). Естественно, что их направления определяются одним и тем же уравнением Брэгга (одно и то же d_{hkl}), и углы ϑ_{pqr} и $\vartheta_{\bar{p}\bar{q}\bar{r}}$ оказываются одинаковыми. Ниже будет показано, что и интенсивности лучей I_{pqr} и $I_{\bar{p}\bar{q}\bar{r}}$ также всегда одинаковы*.

* Это правило нарушается, если некоторые из атомов, входящих в состав кристалла, попадают в область аномального рассеяния используемого излучения (см. гл. IV, конец § 2).

Сказанное означает, что дифракционная картина, даваемая любым кристаллом, всегда центросимметрична, независимо от того, содержится ли в действительности операция инверсии в точечной группе симметрии кристалла. Это общее правило называется законом центросимметричности рентгеновской оптики (закон Фриделя).

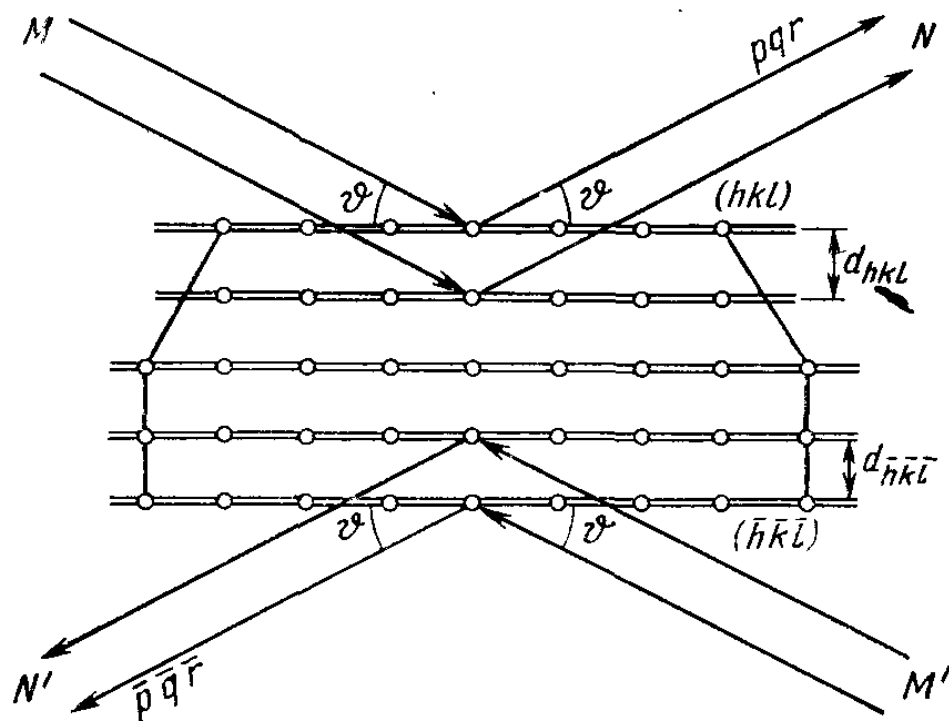


Рис. 36. Иллюстрация закона центросимметричности дифракционного эффекта

Таким образом, точечная группа определяется по симметрии рентгенограмм лишь с точностью до центра инверсии (и равнодействующих элементов симметрии). Например, кристаллы с симметрией 2 , m и $2/m$ дадут рентгенограммы с одинаковой симметрией $2/m$. Из 32 кристаллографических групп 11 содержат операцию инверсии. Следовательно, рентгенографически (по симметрии рентгенограмм) все точечные группы распределяются по 11 семействам — так называемым классам Лауэ*.

Определение пространственной группы симметрии. Правила погасания. В табл. 3 были приведены правила, определяющие значения индексов h , k и l в символах се-

* Закон Фриделя можно рассматривать как частный случай принципа Неймана; всякое физическое явление обладает определенной собственной симметрией, которая накладывается («умножается») на симметрию кристалла. В данном случае собственная симметрия рентгеновской оптики — операция инверсии.

рий узловых сеток в решетках разного типа: в примитивной решетке h, k, l — целые числа, не имеющие общего множителя; в непримитивных решетках соблюдаются дополнительные правила кратности. Поскольку порядок отражения n может быть любым целым числом, а дифракционные индексы p, q, r равны соответственно nh, nk и nl , то правила, установленные для h, k, l , легко преобразуются в правила, действующие в отношении индексов p, q, r . Эти правила приведены в последнем столбце табл. 3.

В литературе по рентгеноструктурному анализу дифракционные индексы принято обозначать теми же буквами h, k, l , что и индексы серий плоскостей. Поэтому в табл. 3 и далее в тексте обозначения pqr заменены на hkl [символ дифракционного луча hkl записывается без скобок в отличие от символа узловых сеток (hkl)].

Физический смысл правил, приведенных в табл. 3, поясняют рис. 15, а и б, изображающие две решетки с одинаковыми параметрами a, b, c ; одна из них примитивная; вторая — С-центрированная. Проведем в первой серию сеток (210) и установим кристалл так, чтобы он давал отражение первого порядка от этой серии, т. е. чтобы $2d_{210} \sin \vartheta = 1\lambda$. Это означает, что лучи, отраженные соседними плоскостями, имеют разность хода в одну длину волны.

Установим С-центрированный кристалл в то же положение. Поскольку аналогичные плоскости проходят в этой решетке вдвое гуще*, при такой ориентации кристалла разность хода лучей, отраженных соседними плоскостями, составит только половину длины волны, т. е. эти лучи будут иметь противоположные фазы и взаимно погасят друг друга. То же, естественно, произойдет при ориентации, отвечающей отражению любого другого нечетного порядка от плоскостей (210). В С-центрированной решетке соответствующие лучи оказываются «погашенными». Таким образом, сформулированные выше ограничения в значениях индексов hkl можно интерпретировать как *правила погасания* (точнее, правила непогасания) лучей, дифрагированных решетками, имеющими дополнительные (центрирующие) трансляции.

* Их индексы уже не (210), а (420).

Аналогичное действие — погасание части дифракционных лучей — вызывают также те операции симметрии, которые содержат перенос в качестве одной из компонент операции. Имеются в виду скользящее отражение и винтовое вращение. Однако если понятие центрировки относится к решетке в целом, то понятие скользящего отражения относится лишь к определенной плоскости, а винтового вращение — к определенному направлению. Соответственно этому они вызывают погасания не среди отражений hkl общего типа, а лишь среди отражений определенного частного типа. Так, плоскости скользящего отражения, параллельные координатным плоскостям XU , XZ или YZ , вызывают пога-

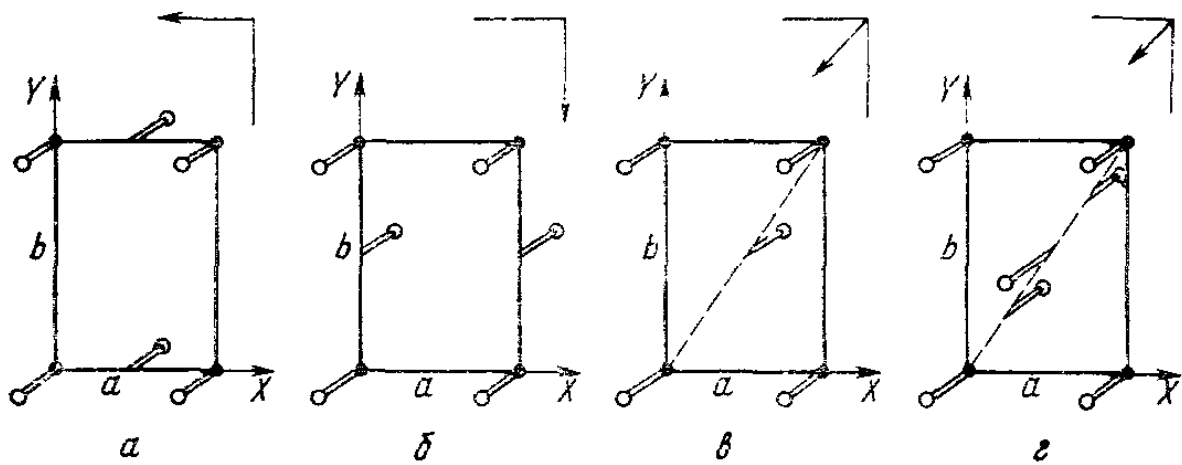


Рис. 37. Скользящие отражения, приводящие к погасаниям среди отражений типа $hk0$

сания лишь среди соответствующих «зональных» отражений: $hk0$, $h0l$ и $0kl$, а винтовые оси, параллельные координатным осям X , Y или Z , — лишь среди отражений типа $h00$, $0k0$ и $00l$ соответственно. Сам характер погасаний зависит от направления и величины трансляционного переноса. Так, например, плоскость скользящего отражения, параллельная плоскости XU , с переносом, равным $1/2$ полной трансляции (рис. 37), вызывает погасания среди отражений $hk0$ по следующим правилам.

Если скольжение направлено вдоль оси X (a -скольжение), сохраняются отражения $hk0$ лишь с $h=2n$ (рис. 37, a); если скольжение направлено вдоль оси Y (b -скольжение), сохраняются $hk0$ с $k=2n$ (рис. 37, $б$); если скольжение направлено вдоль диагонали XU (n -скольжение), сохраняются $hk0$ лишь с $h+k=2n$ (рис.

37, в)*. Если в последнем случае величина скольжения равна не $1/2$, а $1/4$ трансляции (d -скольжение), то сохраняются лишь отражения с $h+k=4n$ (рис. 37, г). Правила погасаний для плоскостей скользящего отражения, параллельных другим координатным плоскостям, естественно, аналогичны с соответствующей перестановкой индексов.

Характер погасаний, вызываемых присутствием винтовой оси, также зависит от величины переноса вдоль оси вращения. Пусть ось n -го порядка параллельна оси Z . При переносе, равном $1/2, 1/3, 1/4, 1/6$ трансляции c , присутствуют отражения $00l$ лишь с $l=2n, 3n, 4n, 6n$ соответственно.

Правила погасаний дают сведения о центрированности решетки и о присутствии плоскостей скользящего отражения и винтовых осей. При отсутствии регулярных погасаний сохраняется известная неопределенность: остается неясным, заменяется ли в рамках данного класса Лауэ скользящее отражение на зеркальное, а винтовой поворот на простой поворот, или таких операций вообще в кристалле нет.

Если, например, в классе Лауэ $2/m$ (точечные группы $2, m$ или $2/m$) среди отражений hkl погасаний нет, среди $hk0$ присутствуют лишь отражения с $h=2n$, а среди $00l$ — лишь с $l=2n$, то пространственная группа определяется однозначно как $P2_1/a$ (примитивная решетка, плоскость скольжения, винтовая ось). Но если срабатывает только правило: среди $hk0$ $h=2n$, — то возможны как $P2/a$, так и Pa . Аналогично, если действует только правило: среди $00l$ $l=2n$, — то возможны группы $P2_1/m$ или $P2_1$. И, наконец, если нет никаких регулярных погасаний, то возможны три группы: $P2/m, Pm$ и $P2$.

С учетом симметрии рентгенограмм возможны всего 122 различные комбинации правил погасания. Их называют *дифракционными группами*. В 61 из них простран-

* Легко проследить аналогию между случаем n -скольжения в плоскости XU (рис. 37, в) и C -центрированностью решетки. В проекции на плоскость XU атомы, связанные скользящим отражением, образуют мотив, центрированный по грани ячейки ab . Естественно, что они вызывают погасания по аналогичному правилу $h+k=2n$, но лишь среди отражений $hk0$, коль скоро речь идет только о проекции на плоскость XU . Это сопоставление позволяет понять, почему плоскости скользящего отражения вызывают погасания только среди отражений зонального типа (с одним нулевым индексом).

ственная группа определяется однозначно*, в остальных — с точностью до двух—четырех возможных групп.

Дополнительные возможности для уточнения пространственной группы дает систематический анализ интенсивности дифракционных лучей. Суть дела в следующем. Понятно, что интенсивность любого дифракционного луча зависит от структуры кристалла и в принципе индивидуальна для каждого вещества. Однако статистическое распределение дифракционных лучей по их интенсивности, т. е. относительное количество дифракционных лучей $\Delta N/N_{\text{общ}}$ с интенсивностью в заданном интервале $\Delta I/I_{\text{max}}$, подчиняется некоторым общим закономерностям, которые не зависят от индивидуальности исследуемого вещества, но определяются его симметрией. В частности, это распределение различно для centrosимметричных и неcentrosимметричных кристаллов. Поэтому, анализируя статистическое распределение по интенсивности лучей, дифрагированных исследуемым кристаллом, можно судить, содержит ли его пространственная группа центры инверсии. К сожалению, этот критерий срабатывает не во всех случаях, так как разница в распределении отражений по интенсивности у centrosимметричных кристаллов не столь уж велика.

Если пространственная группа определяется неоднозначно, дальнейшее структурное исследование придется проводить, учитывая варианты, основанные на каждой из возможных групп симметрии.

* Включая сюда и энантиоморфные пары.