

Л. М. КОВБА, В. К. ТРУНОВ

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Издание второе,
дополненное и переработанное

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1976

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ПОРОШКА В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

§ 1. ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ПОРОШКА

Экспериментальные данные, получаемые при использовании только метода порошка, далеко не всегда достаточны для определения кристаллической структуры вещества, даже если индифференцирование рентгенограммы выполнено правильно. Объясняется это тем, что интенсивность линий на рентгенограмме порошка в действительности представляет собой суммарную интенсивность всех линий с одинаковыми (в пределах разрешающей способности методики) значениями межплоскостных расстояний. Поэтому во многих случаях значения I_{hkl} , а следовательно, и $|F_{hkl}|^2$, определить нельзя¹. Наложение линий с разными индексами может быть систематическим или случайным. Систематические совпадения линий с разной интенсивностью имеют место в случае кубической, тетрагональной и гексагональной сингоний. В кубической сингонии, например, величина d определяется суммой квадратов индексов, поэтому число совпадений особенно велико: 221 и 300, 223 и 410 и т. д. В тетрагональной и гексагональной сингониях они реже. Более существенно то, что совпадают линии, различающиеся только порядком индексов, например hkl и khl . Это не дает возможности определить дифракционный класс в случае кубической и средних сингоний. Начиная с ромбической сингонии, систематических совпадений нет, но резко возрастает вероятность случайных совпадений, особенно по мере возрастания $1/d^2$. Это ограничивает число экспериментально определяемых $|F_g|^2$.

Во многих случаях нельзя достаточно надежно определить пространственную группу (даже если однозначно определяется дифракционный класс, т. е. в случае низких сингоний). Число

¹ Это не исключает возможности проверки той или иной модели структуры путем сопоставления $I_{\text{эксп}}$ и $I_{\text{выч}}$, но такой путь пригоден только для простых структур.

однозначно индифференцируемых линий сравнительно невелико (не больше 50—70). Большинство линий имеет индексы общего типа hkl (для которых наиболее благоприятен фактор повторяемости). Поэтому число линий типа $h0l$, $hk0$, $0kl$ и особенно $h00$, $0k0$ и $00l$ невелико, и вывод о тех или иных систематических погасаниях приходится делать по отсутствию двух-трех линий, относящихся к этим зонам¹.

Достоинством метода порошка является более высокая точность значений I_{hkl} , особенно для ярких линий. Напротив, при исследовании монокристаллов легче определяется интенсивность слабых линий.

В большинстве случаев интервал значений $\sin \theta/\lambda$, в котором находятся линии с однозначно определяемыми индексами, не превышает 0,3. Поэтому даже общий температурный фактор B определяется с низкой точностью, а учитывать индивидуальные температурные множители u_j не имеет смысла. Очень часто удается определить координаты тяжелых атомов и довольно грубую модель структуры. Однако и эти данные могут представлять ценность, если не удастся разработать метод синтеза монокристаллов. Если же имеются монокристаллы, то область применения метода порошка резко сужается, и он используется, главным образом, для учета влияния вторичной экстинкции.

Если для индифференцирования рентгенограммы был использован метод гомологии, то это обычно позволяет получить грубую модель структуры или субструктуры. Ниже нами будут рассмотрены некоторые вопросы, связанные с использованием принципа гомологии в рентгеноструктурном анализе.

§ 2. СУБСТРУКТУРА И СВЕРХСТРУКТУРА. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАТ ТОЧЕК ПРИ ПРЕОБРАЗОВАНИИ ВЕКТОРОВ ЯЧЕЙКИ

Под субструктурой имеют в виду идеализированную модель структуры, не учитывающую небольшие смещения атомов, а иногда и чередование атомов разного сорта по позициям, соответствующим одной правильной системе точек (в субъячейке). Основываясь на субъячейке, т. е. элементарной ячейке соответствующей субструктуре можно проиндифференцировать только часть линий рентгенограммы, обычно самых ярких. Дополнительные линии называются сверхструктурными, они появляются либо из-за смещений атомов по сравнению с идеализированной структурой, либо вследствие закономерного чередования атомов разного сорта (если для субструктуры предполагалось статистическое заполнение одной правильной системы точек атомами разного сорта). В первом случае интенсивность сверхструктурных линий зависит

¹ Погасания, вызванные дополнительными трансляциями, обнаруживаются достаточно легко.

от величины смещения атомов и, как правило, усиливается с увеличением $1/d^2$. Во втором случае интенсивность определяется относительной разницей в атомных номерах и обычно несколько уменьшается при увеличении $1/d^2$.

Индицирование методом гомологии связано с преобразованием векторов ячейки, и координаты точек, относящихся к одной правильной системе, при этом также меняются. В новой ячейке, обычно большего объема, они могут относиться уже не к одной, а к нескольким правильным системам. Это вызвано увеличением объема и понижением симметрии.

Координаты точек в исходной пространственной группе и пространственной группе, соответствующей реальной структуре, должны быть совместимы друг с другом (при этом необходимо учитывать возможность различного выбора начала координат), что в некоторых случаях позволяет уточнить пространственную группу. Если векторы истинной ячейки a, b, c выражаются через векторы исходной субъячейки следующим образом:

$$\begin{matrix} & a_0 & b_0 & c_0 \\ & \times & \times & \times \\ \mathbf{a} = & \left\| \begin{matrix} u_1 & v_1 & w_1 \end{matrix} \right\| \\ \mathbf{b} = & \left\| \begin{matrix} u_2 & v_2 & w_2 \end{matrix} \right\| \\ \mathbf{c} = & \left\| \begin{matrix} u_3 & v_3 & w_3 \end{matrix} \right\| \end{matrix}$$

и величина определителя этой матрицы— D , то для расчета координат x, y, z в новой ячейке необходимо найти обратную матрицу перехода

$$\begin{matrix} & \mathbf{a} & \mathbf{b} & \mathbf{c} \\ & \times & \times & \times \\ \mathbf{a}_0 = & \left\| \begin{matrix} m_1 & m_2 & m_3 \end{matrix} \right\| \times x_0 \\ \mathbf{b}_0 = & \left\| \begin{matrix} n_1 & n_2 & n_3 \end{matrix} \right\| \times y_0 \\ \mathbf{c}_0 = & \left\| \begin{matrix} p_1 & p_2 & p_3 \end{matrix} \right\| \times z_0 \\ & \parallel & \parallel & \parallel \\ & x & y & z \end{matrix}$$

по которой можно рассчитать новые координаты по координатам x_0, y_0, z_0 в старой ячейке. Коэффициенты m_1, n_1 и т. д. равны алгебраическим дополнениям к аналогичным элементам исходной матрицы, деленным на ее определитель D , например:

$$m_1 = \frac{\begin{vmatrix} v_2 & w_2 \\ v_3 & w_3 \end{vmatrix}}{D}; \quad m_2 = -\frac{\begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_3 & w_3 \end{vmatrix}}{D}; \quad m_3 = \frac{\begin{vmatrix} u_1 & w_1 \\ u_3 & w_3 \end{vmatrix}}{D} \text{ и т. д.}$$

В качестве примера приведем расчет координат атомов титана в Ti_5O_9 , исходя из координат титана в рутиле. Для перехода к векторам ячейки Ti_5O_9 (a, b, c) используем матрицу

$$\begin{matrix} & a_0 & b_0 & c_0 \\ & \times & \times & \times \\ \mathbf{a} = & \left\| \begin{matrix} \bar{1} & 0 & 1 \end{matrix} \right\| \\ \mathbf{b} = & \left\| \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \end{matrix} \right\| \\ \mathbf{c} = & \left\| \begin{matrix} 1 & -\frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\| \end{matrix}, \quad D = -\frac{9}{2}.$$

Матрица обратного преобразования

$$\begin{matrix} & \mathbf{a} & \mathbf{b} & \mathbf{c} \\ & \times & \times & \times \\ \mathbf{a}_0 = & \left\| \begin{matrix} -\frac{4}{9} & \frac{1}{3} & \frac{2}{9} \end{matrix} \right\| \times x_0 \\ \mathbf{b}_0 = & \left\| \begin{matrix} -\frac{1}{9} & \frac{1}{3} & -\frac{4}{9} \end{matrix} \right\| \times y_0 \\ \mathbf{c}_0 = & \left\| \begin{matrix} \frac{5}{9} & \frac{1}{3} & \frac{2}{9} \end{matrix} \right\| \times z_0 \\ & \parallel & \parallel & \parallel \\ & x & y & z \end{matrix}$$

Ниже приведены координаты атомов титана в исходной структуре рутила (x_0, y_0, z_0) и в структуре Ti_5O_9 (x, y, z):

x_0	y_0	z_0	x	y	z
0,	0,	0	0,	0,	0
$\frac{1}{2}$,	$\frac{1}{2}$,	$\frac{1}{2}$	0,	$\frac{1}{2}$,	0
0,	$\bar{1}$,	0	$\frac{1}{9}$,	$\frac{2}{3}$,	$\frac{4}{9}$
0,	0,	1	$\frac{5}{9}$,	$\frac{1}{3}$,	$\frac{2}{9}$
$-\frac{1}{2}$,	$\frac{1}{2}$,	$\frac{1}{2}$	$\frac{4}{9}$,	$\frac{1}{6}$,	$\frac{7}{9}$
$\frac{1}{2}$,	$-\frac{1}{2}$,	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{9}$,	$\frac{1}{6}$,	$\frac{4}{9}$

Объем ячейки рутила при переходе к Ti_5O_9 увеличивается в 4,5 раза, так как при этом происходит внедрение одного атома титана в свободную октаэдрическую пустоту. Поэтому на элементарную ячейку Ti_5O_9 должно приходиться 10 атомов титана (9+1) и 18 атомов кислорода. Осей симметрии, параллельных

векторам ячейки Ti_5O_9 , или перпендикулярных им плоскостей симметрии нет, поэтому для Ti_5O_9 возможны только группы $P\bar{1}$ и $P1$, причем первая из них соответствует неискаженной структуре TiO_2 , описанной в ячейке Ti_5O_9 . Поэтому при преобразовании векторов ячейки должны получаться пары атомов, связанных центром симметрии.

Если взять другие координаты атомов титана (в том числе включающие целые числа), то будут получаться координаты атомов титана, связанные с приведенными центром симметрии, либо те же самые. Например:

x_0	y_0	z_0	x	y	z	соответствует атому с координатами		
0	1	1	$\frac{4}{9}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{7}{9}$	$\frac{5}{9}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{9}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{5}{9}$	$\frac{1}{6}$	$-\frac{2}{9}$	$\frac{4}{9}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{7}{9}$

Однако необходимо иметь в виду, что из-за смещения блоков структуры рутила часть получающихся узлов ячейки оказывается в Ti_5O_9 вакантной, поэтому если брать узлы, лежащие вне ячейки Ti_5O_9 , то могут получаться координаты этих вакантных узлов. Этого не происходит, если узлы обеих ячеек совпадают.

В качестве второго примера рассмотрим переход от структуры шеелита к структуре вольфрамата европия; матрица преобразования следующая:

$$\begin{vmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ 1 & 2 & 0 \end{vmatrix}; D = 3.$$

Матрица обратного преобразования:

$$\begin{vmatrix} \frac{2}{3} & 0 & \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & 0 & \frac{1}{3} \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{vmatrix}.$$

Координаты атомов вольфрама в исходной ячейке $0, 0, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$ и $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$. Пространственная группа для шеелита $I4_1/a$, после преобразования векторов группа с максимально возможной симметрией— $C2/c$. В ячейке вольфрамата европия должно содержаться 12 атомов вольфрама.

Начало координат в группах $I4_1/a$ и $C2/c$ выбирается в разных точках (при переходе к группе $C2/c$ начало координат пере-

носится в центр симметрии, для этого из всех значений координат вычитаются координаты центра симметрии $0, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}$). В группе $C2/c$ атомы W занимают две правильные системы точек 4 (e): $\pm (0, y_1, \frac{1}{4})$ и 8 (f): $\pm (x_2, y_2, z_2; x_2, \bar{y}_2, \frac{1}{2} + z_2)$

Исходные координаты W	Координаты после преобразования	Координаты после переноса начала координат
0, 0, 0	0, 0, 0	0, $\frac{7}{8}$, $\frac{3}{4}$ 4(e)
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$	$\frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{12}$ 8(f)
0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$\frac{5}{6}, \frac{3}{4}, \frac{1}{6}$	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{11}{12}$ 8(f)
$\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{1}{6}$	$\frac{2}{8}, \frac{1}{8}, \frac{11}{12}$ 8(f)

и т. д. Если исходить из координат атомов вольфрама, связанных с исходными целыми трансляциями, то будут получаться координаты тех же правильных систем точек (если исключить целые трансляции). Так, из координат $1, 0, 0$ и $\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{4}$ получаются координаты $\frac{4}{6}, \frac{7}{8}, \frac{1}{12}$ и $0, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}$ соответственно, принадлежащие к системам 4 (e) и 8 (f). Значения координат y_1 и x_2, y_2, z_2 , полученные таким способом ($y_1=0,125$; $x_2=0,167$; $y_2=0,375$; $z_2=0,083$), оказались близкими к найденным после уточнения структуры: $y_1=0,1318$; $x_2=0,1452$; $y_2=0,3935$; $z_2=0,0507$ ¹.

§ 3. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ ПОРОШКА

Кратко рассмотрим несколько типичных примеров определения структур по данным, полученным методом порошка.

Определение структуры скандата бария. Индексирование рентгенограммы $Ba_3Ti_4O_9$ изоструктурного скандату бария было приведено в гл. V. На ромбоэдрическую ячейку приходится одна формульная единица, т. е. три атома Ba, четыре Sc и девять атомов кислорода. Однозначно определить пространственную группу нельзя, поэтому приходится рассматривать группы $R\bar{3}$, $R\bar{3}$, $R\bar{3}m$, $R3m$, $R32$. Замена скандия на титий сопровождается сильным ослаблением всех линий, кроме тех, у которых $l=7n$ (в гексагональной установке). Из этого можно сделать вывод, что все атомы металла занимают позиции $00z$ с z кратными $\frac{1}{7}$. Если исключить эквивалентные варианты чередования Ba и Sc по этим позициям, то оказываются возможными только четыре варианта: Ba Ba Sc Sc Sc Sc Ba Ba, Ba Sc Sc Ba Ba Sc Sc Ba, Ba Sc Ba Sc Sc Ba Sc Ba, Ba Sc Ba Ba Sc Sc Sc Ba, причем четвертый возможен только в группах $R\bar{3}$ и $R\bar{3}m$. Сравнение интенсивностей линий hkl , рассчитанных только с учетом атомов металла для всех четырех вариантов, позволяет однозначно выбрать второй вариант (для этого достаточно рассчитать семь значений F_T , поскольку величина F_T зависит от l и для $l=m$ и $l=7n+m$ F_T одинаковы, если пренебречь изменением атомных амплитуд). Та-

¹ D. H. Templeton, A. Zalkin. «Acta Cryst.», 16, 762, 1963.

кое чередование возможно во всех пяти пространственных группах, но поскольку оно включает атомы одного сорта, связанные центром симметрии или осью второго порядка, группы $R\bar{3}$, $R32$ и $R\bar{3}m$ представляются более вероятными, чем $R3$ и $R3m$.

Из таблицы 36 видно, что факторы повторяемости для линий с индексами $h0l$, $h00$ и $00l$ одинаковы в обоих дифракционных классах $\bar{3}$ и $3m$. Поэтому для определения координат атомов могут быть использованы проекции межатомной функции и электронной плотности на плоскость xOz . В ромбоэдрической сингонии при $h \neq 3n$ для одной из линий $h0l$ или $h0\bar{l}$ $F_0 = 0$ (так как $h-k+l \neq 3n$). Это дает возможность определить $|F_0|^2$ для линий $h0l$ при $h \neq 3n$.

Наличие отчетливо выраженной субструктуры и небольшое количество вариантов чередования атомов металла разного сорта делало излишним построение проекции $P(u, 0, w)$. Однако координаты более тяжелых атомов Ba можно было бы определить из проекции межатомной функции, построенной только по сверхструктурным $|F_0|^2$ (на такой проекции отсутствовали бы векторы $Ba-Sc$ и $Sc-Sc$). Поскольку координаты Ba и Sc известны, координаты атомов кислорода можно определить из проекции электронной плотности или из разностной проекции, используя в качестве коэффициентов рядов Фурье $F_0 - F_{Ba, Sc}$, где $F_{Ba, Sc}$ — структурные амплитуды, рассчитанные по координатам атомов бария и скандия. Во всех centrosимметричных пространственных группах для проекции xOz одна и та же группа симметрии — $p2$.

Использование разностной проекции позволяет в некоторой степени устранить влияние обрыва ряда (что имеет существенное значение в методе порошка из-за ограниченного числа F_0). В результате было установлено, что атомы кислорода занимают в группе $R\bar{3}m$ позиции 9 (e) и 18 (h) с $x = 1/6$ и $z = 1/9$ (везде для описания структуры использовалась гексагональная установка).

Определение структуры $K_2U_7O_{22}$. При индцировании рентгенограммы $K_2U_7O_{22}$ был использован метод гомологии, в связи с тем, что для многих полиурганатов (гидратированных и безводных) может быть выделена гексагональная субъядейка с параметрами $a = 3,4-4,0 \text{ \AA}$, $c = 7,0-7,2 \text{ \AA}$. Самые яркие линии на рентгенограммах этих веществ индцируются в этой субъядейке. При ромбическом искажении происходит расщепление линий на рентгенограмме. Ромбическая субъядейка связана с гексагональной следующим образом:

$$a_p = a_r - b_r; \quad b_p = a_r + b_r; \quad c_p = c_r.$$

Индцирование линий соответствующих субъядейке (в табл. 41 они отмечены звездочками) в случае $K_2U_7O_{22}$ несколько затруднено тем, что относительная интенсивность линий в группах, образующихся при гексагональном искажении, не соответствует

соотношениям факторов повторяемости. Впоследствии это нашло объяснение, но при индцировании вызывало недоумение несоответствие факторам повторяемости $I_{200}/I_{110} = 9:85$ и $I_{201}/I_{111} = 1:1$ вместо $1:2$ в обоих случаях¹. Определение параметров истинной ячейки облегчалось тем, что в ромбической сингонии направления векторов истинной ячейки и субъядейки совпадают, меняется только их величина (в целое число раз). Для определения типа сверхструктуры проверялись соотношения между величинами Q типа

$$Q_n = Q_m + \frac{n_1^2}{n_2^2} C; \quad Q_n = Q_m + \frac{n_1^2}{n_2^2} B; \quad Q_n = Q_m + \frac{n_1^2}{n_2^2} A.$$

Такие соотношения должны существовать, например, между линиями с индексами типа $hk0$ и hkl . Они позволяют выяснить, во сколько раз (n_2) соответствующий параметр истинной ячейки больше параметра субъядейки. В результате было установлено, что параметры a и c не изменяются, а параметр b увеличивается в 5 раз: $a = 6,945 \pm 0,002$; $b = 19,533 \pm 0,005$; $c = 7,215 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

На такую ячейку приходится две формульные единицы $K_2U_7O_{22}$; $\rho_a = 7,1$; $\rho_b = 7,11$.

При определении пространственной группы необходимо иметь в виду, что нет линий с индексами 100 , 010 , но есть 001 , т. е. можно предполагать, что разрешены линии $h00$ и $0k0$ с h и $k = 2n$. Отражения типа $hk0$ могут быть любыми (есть линии 120 и 130), среди $0kl$ и $h0l$ есть только линии с четными h и k . Для отражений общего типа запретов нет. Таким образом, наиболее вероятны пространственные группы $Pbam$ и $Pba2$. Хотя некоторая неоднозначность в их определении остается, она невелика, так как отражений типа $h0l$ и особенно $0kl$ довольно много. Эти группы согласуются и с элементами симметрии, имевшимися в субъядейке (пространственная группа $Cmmm$ или производные от нее). Наиболее полное соответствие наблюдается для группы $Pbam$, которая и была выбрана.

Из-за большого объема ячейки есть несколько групп линий, которые не разрешаются на рентгенограмме (12 линиям из 46 можно приписать по 2—3 индекса). При этом целесообразно различать два случая: 1) одна из этих линий индцируется в субъядейке и на первой стадии определения структуры вся интенсивность приписывается этой линии, а остальным линиям приписывается нулевая интенсивность; 2) все линии сверхструктурные, и интенсивность делится пропорционально факторам повторяемости (т. е. $|F_0|^2$ для всех линий принимаются равными). На каждой последующей стадии определения структуры величины $|F_0|^2$ совпадающих линий необходимо пересчитать пропорционально $|F_T|^2$.

¹ В приводимой таблице индексы k увеличены в 5 раз.

Индексирование дебаграммы $K_2U_7O_{22}$

I	$10^4/d_3^2$	hkl	$10^4/d_B^2$	I	$10^4/d_3^2$	hkl	$10^4/d_B^2$
23	104	020	105	2	1596	202*	1598
60	191	001*	192	23	1630	152*	1631
20	295	021	297	2	1676	{ 251 080	1676 1677
13	312	120	312	3	1700	222	1703
9	419	{ 040 111	419 425	3	1729	003*	1729
2	441	130	443				
2	508	121	504	2	1776	260	1773
1	612	041	611	3	1834	{ 023 232	1833 1834
28	627	{ 140 031	627 635	4	1868	081	1869
85	767	002*	768	2	1915	{ 310 162	1892 1920
5	819	141	819	2	1915	{ 162 113	1920 1962
9	827	200*	829	4	1967	{ 261 181	1965 2076
85	864	{ 210 150*	855 863	5	2079	{ 311 270	2084 2113
5	934	022	873	4	2114	270	2113
2	943	220	934	4	2114	321	2163
100	1021	060	944	5	2159	{ 133 331	2172 2294
100	1056	201*	1021	4	2329	{ 190 143	2330 2355
4	1080	230	1065	2	2352	143	2355
3	1126	122	1081	10	2475	341	2475
1	1135	221	1126	20	2520	{ 350* 191	2521 2522
4	1187	061	1136	20	2556	203*	2558
4	1256	042	1188	20	2556	153*	2591
4	1256	231	1257	20	2556	203*	2558
11	1344	161	1343	25	2590	153*	2591
13	1395	142	1395	3	2622	0100*	2621
				20	2710	351*	2713
				30	2812	0101*	2813

Разделение линий на субструктурные и сверхструктурные целесообразно и по следующей причине. Интенсивность субструктурных линий в основном определяется расположением атомов в субъячейке и относительно мало зависит от отклонений в расположении атомов от идеального (особенно при небольших hkl). Этим линиям соответствуют наибольшие значения $|F_0|^2$.

Поэтому распределение межатомной функции $P(u, v, w)$ в основном задается именно этими $|F_0|^2$ и соответствует такой идеализированной структуре, а отклонения от нее обнаруживаются с трудом. Если же для синтеза Патерсона использовать толь-

ко $|F_0|^2$ сверхструктурных линий, то обнаруживаются именно эти отклонения.

В частности, синтеза $P(u, v, w)$ по сверхструктуре позволяют определить координаты дополнительных (по сравнению с субструктурой) атомов, а в случае чередования атомов с разными атомными номерами — координаты атома с большим атомным номером. Весь комплекс межатомных векторов, характерный для субструктуры, при этом отсутствует. Этим распределение $P(u, v, w)$ по сверхструктуре отличается от $P(u, v, w)$, построенного по разностям $|F_0|^2$ для двух изоморфных соединений, когда максимумы, соответствующие одинаковым межатомным векторам, уменьшаются, но не исчезают.

В рассматриваемом случае субструктура соответствует псевдогексагональным слоям U_nO_m , причем атомы урана располагаются по узлам субъячейки. Таким образом, координаты этих атомов урана приближенно известны (их можно рассчитать, используя матрицу преобразования векторов). Поскольку на гексагональную субъячейку приходится один атом урана, координаты десяти атомов в истинной ячейке известны. Построение сечения $P(u, v, 0)$ подтвердило предположение о расположении этих десяти атомов урана.

В пространственной группе $Pbam$ они занимают позиции 2 (a): 0, 0, 0 и 4 (g): $x, y, 0$ с x_2 и $x_3 \approx 0$, $y_2 \approx 0,2$, $y_3 \approx 0,4$. Для четырех оставшихся атомов урана возможна только позиция 4 (h): $x, y, 1/2$ (в остальных случаях получаются слишком короткие расстояния U—U). Это согласуется с тем, что в трехмерном распределении межатомной функции основные максимумы расположены в плоскостях с $z=0$ и $1/2$. Дополнительные атомы урана в 4 (h) в основном и вызывают появление сверхструктурных линий. Им должны соответствовать наиболее мощные максимумы на проекции $P(u, v)$, построенной только по сверхструктурным $|F_0|_{h \neq 0}^2$, так как остальные атомы — K и O, отсутствовавшие в субструктуре, имеют значительно меньшие атомные номера. На проекции $P(u, v)$ должны были присутствовать максимумы с координатами (плоская группа ptm): $2x, 2y$ (1); $1/2 - 2x, 1/2$ (2) и $1/2 1/2 - 2y$ (2). В скобках указаны их относительные высоты. В действительности максимумов было меньше, так как из-за $x \approx 0,25$ часть из них совпадала. Максимум с координатами $1/2; 0,14$ был более размыт, чем $1/2; 0,36$, т. е. он представляет собой сумму максимумов $2x, 2y$ и $2x, 2y$. Следовательно, $x_4 \approx 0,25$; $y_4 \approx 0,07$.

По координатам атомов урана были рассчитаны знаки F_0 , что позволило построить трехмерное распределение электронной плотности и уточнить координаты атомов урана (сечение $\rho(x, y, 0)$ приведено на рис. 51). После исправления $|F_0|^2$ для совпадающих линий координаты атомов урана уточнялись методом наименьших квадратов. Затем был просчитан трехмерный разностный синтез,

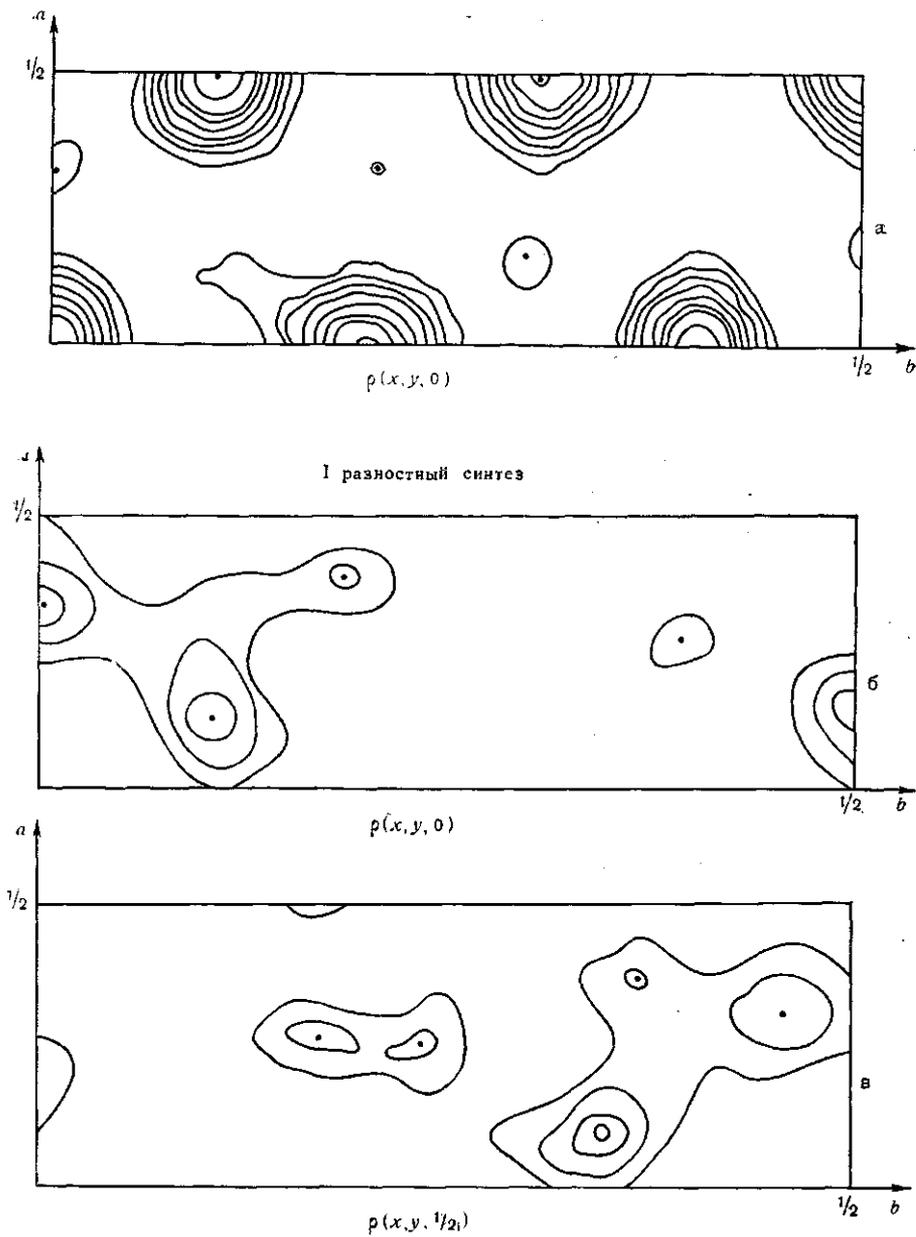


Рис. 51. Сечение $\rho(x, y, 0)$ для $K_2U_7O_{22}$ (а) и разностный синтез, даны сечения при $z=0$ (б) и $1/2$ (в)

сечения которого с $z=0$ и $z=1/2$ приведены на рис. 51. Более высокий максимум на сечении $\rho(x, y, 1/2)$ отвечает атому калия, остальные — атомам кислорода (часть атомов кислорода находится на высоте $z \approx 1/4$). Таким образом, уже из первого разностного синтеза удалось определить координаты всех легких атомов. После предварительного пересчета $|F_0|^2$ для совпадающих линий координаты атомов урана уточнялись методом наименьших квадратов и был еще раз построен разностный синтез, который позволил локализовать легкие атомы более уверенно (рис. 52).

Таблица 42

Координаты атомов в $K_2U_7O_{22}$

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
U_1	0	0	0	O_3	0	0	0,26
U_2	-0,036	0,1992	0	O_4	0,33	-0,008	0
U_3	-0,028	0,4002	0	O_5	0,11	0,100	0
U_4	0,195	0,0572	$1/2$	O_6	0,32	0,200	0
K	0,117	0,300	$1/2$	O_7	0,18	0,323	0
O_1	-0,04	0,199	0,27	O_8	0,26	0,150	$1/2$
O_2	-0,03	0,400	0,27	O_9	0,34	0,460	$1/2$

Таблица 43

Значения F_T и F_0 для $K_2U_7O_{22}$

hkl	$ F_0 $	F_T	hkl	$ F_0 $	F_T	hkl	$ F_0 $	F_T
020	211	+ 219	122	204	+179	{ 181	170	+146
001	445	+ 483	221	177	+220	{ 311	322	+276
021	227	- 212	061	177	+173	{ 270	187	-153
120	194	- 242	042	171	+ 53	{ 330	177	-145
{ 040	68	+ 56	231	118	+106	{ 321	294	-189
{ 111	128	- 104	161	294	+259	{ 133	138	- 88
{ 130	100	+ 105	142	362	-358	{ 190	106	-109
{ 121	85	+ 175	202	231	+326	{ 331	180	+182
{ 041	67	- 52	152	547	+519	{ 143	141	+166
{ 140	386	- 446	080	178	-351	{ 341	320	-346
{ 131	79	- 97	251	85	+169	{ 350	957	+769
002	1266	+1203	{ 222	164	-142	{ 191	138	+111
141	145	+ 198	{ 062	103	- 90	{ 203	932	+878
200	382	+ 509	003	354	+467	{ 153	765	+725
{ 210	113	+ 112	260	213	114	0100	517	+612
{ 150	775	+ 774	023	205	-192	{ 351	558	+571
{ 022	203	+ 200	232	162	-152	0101	1074	+961
220	189	- 162	081	341	+308			
060	133	- 86	{ 310	138	-154			
201	922	+ 947	{ 162	71	- 94			
{ 211	235	+ 287	{ 113	102	- 92			
{ 151	621	+ 758	261	144	-128			
{ 230	82	- 100						

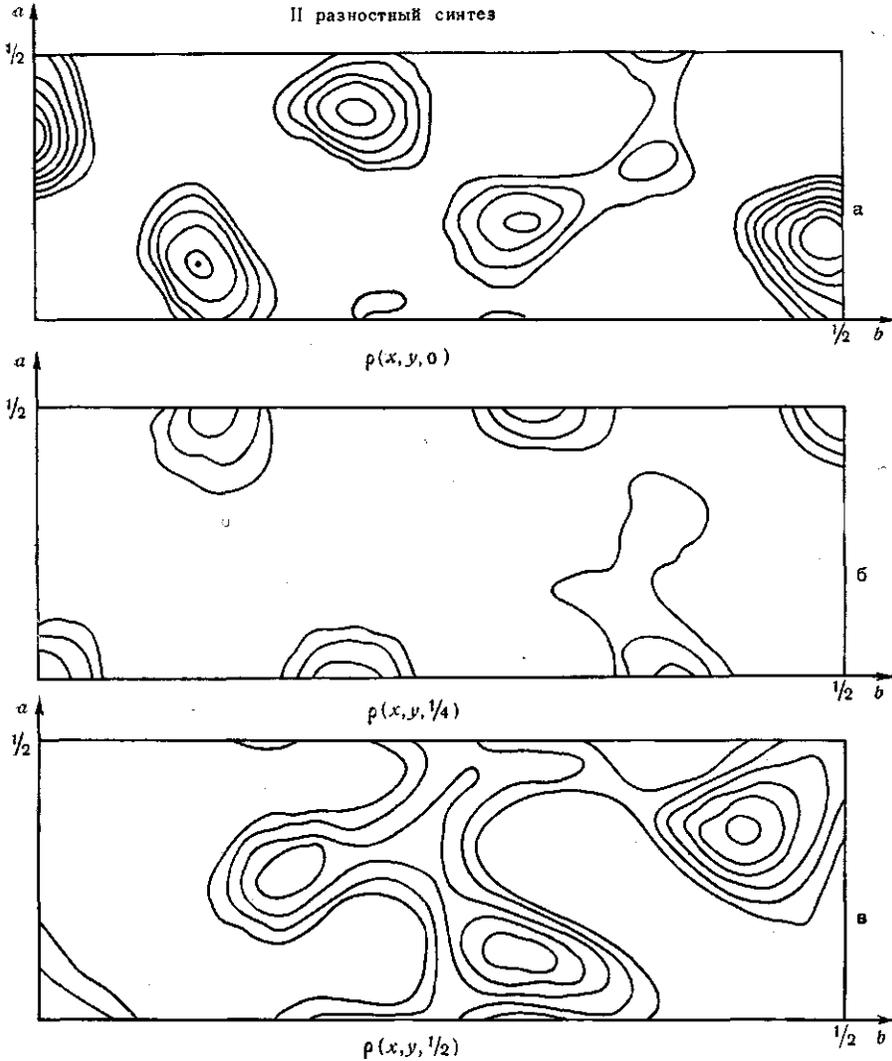


Рис. 52. Сечения трехмерного разностного синтеза с $z=0$ (а), $1/4$ (б) и $1/2$ (в)

Уточнение координат легких атомов методом наименьших квадратов не имело смысла из-за малого объема массива $|F_0|^2$ (61 ненулевое значение). В табл. 42 приведены координаты атомов, а в табл. 43 сопоставлены $|F_0|$ и F_T , $R=14\%$. Температурный фактор не учитывался.

В приведенных примерах производилось предварительное индцирование рентгенограмм порошка. Это позволяет использовать для структурного анализа обычные методы. Причем, несмотря на ограниченный объем экспериментального материала, всегда имеет смысл использовать трехмерные распределения межатомной функции и электронной плотности, так как основная масса отражений обычно имеет индексы общего типа.

Если индцирование провести не удастся, то можно получить некоторые сведения о структуре, рассчитывая кривые радиального распределения. Поскольку исходные данные представляют собой одномерную дифракционную картину, то и на кривой радиального распределения мы получаем одномерную картину межатомной функции. Этот метод по необходимости широко используется при отсутствии дальнего порядка, так как позволяет получить сведения о структуре аморфных, газообразных и жидких веществ (обычно простого состава).

При использовании такого метода для кристаллических веществ исходная информация обедняется, так как не используются соотношения между межплоскостными расстояниями. Интерпретация кривых радиального распределения обычно сложна и неоднозначна, исключая простые случаи. Разрешающая способность невелика, так как вероятность совпадения максимумов межатомной функции неизмеримо больше, чем при использовании трехмерных данных. Более подробные сведения можно найти в [3, 4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. II. Изд-во МГУ, 1960.
2. Липсон Г., Стилл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., «Мир», 1972.
3. Шишаков Н. А. Основные понятия структурного анализа. М., Изд-во АН СССР, 1961.
4. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.—Л., Гостехтеориздат, 1952.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Значения длин волн краев полос поглощения К-и L-серий*

Таблица 1
Длины волн наиболее употребительных излучений
(в Å* и Å)

Анод	U ₀ , кВ	λ _{α₁}	λ _{α₂}	λ _{α_{ср}}	λ _{β₁}
Cr	6,0	2,28970	2,293606	2,291002	2,08487
		2,28962	2,29351	2,29092	2,08480
Fe	7,1	1,936042	1,939980	1,937355	1,75661
		1,93597	1,93991	1,93728	1,75653
Co	7,7	1,788965	1,792850	1,790260	1,62079
		1,78892	1,79278	1,79021	1,62075
Ni	8,3	1,657910	1,661747	1,659189	1,500135
		1,65784	1,66169	1,65912	1,50010
Cu	8,9	1,540562	1,544398	1,541841	1,392218
		1,54051	1,54433	1,54178	1,39217
Mo	20,0	0,709300	0,713590	0,710730	0,632288
		0,70926	0,71354	0,71069	0,63225

* Первые строчки—длины волн выражены в уточненных ангстремах, Å*; вторые строчки—в Å. В таблицах Гиллера [d] рассчитаны [в Å; $1/\text{нX} = 1,00202\text{Å}$]. Данные, опубликованные до 1948 г. приведены в кX, а не в Å. Для прецизионных исследований рекомендуется использовать Å*. Коэффициент пересчета Å в Å* зависит от типа используемого излучения.

Таблица 2

Длины волн для WL-серии*

Излучение	Относительная интенсивность	λ, Å	Излучение	Относительная интенсивность	λ, Å
ν ₁	12	1,09851	β ₄	4,5	1,30141
β ₂	28	1,24454	α ₁	100	1,47634
β ₃	9	1,26247	α ₂	11	1,48738
β ₁	58	1,28175	l	2,8	1,6784

* Излучение WL-серии появляется при длительной эксплуатации рентгеновских трубок, вследствие распыления вольфрамовой нити. «Паразитное» излучение WL-серии может привести к появлению дополнительных слабых линий на рентгенограмме.

λ К-края полосы поглощения

Элемент	λ, Å	Элемент	λ, Å	Элемент	λ, Å
Ca	3,070	Cr	2,070	Ni	1,488
Sc	2,758	Mn	1,896	Cu	1,380
Ti	2,497	Fe	1,743	Zn	1,283
V	2,269	Co	1,608		

λ L-краев полос поглощения, Å

Элемент	L _I	L _{II}	L _{III}	Элемент	L _I	L _{II}	L _{III}
Cd	3,084	3,326	3,503	Sm	1,599	1,703	1,845
In	2,925	3,146	3,322	Eu	1,536	1,626	1,775
Sn	2,775	2,978	3,156	Gd	1,477	1,562	1,710
Sb	2,637	2,828	2,997	Tb	1,421	1,501	1,649
Tl	2,509	2,685	2,851	Dy	1,368	1,444	1,590
I	2,389	2,553	2,719	Ho	1,317	1,390	1,535
Cs	2,165	2,312	2,472	Er	1,268	1,338	1,482
Ba	2,066	2,204	2,362	Tm	1,222	1,288	1,433
La	1,973	2,103	2,258	Yb	1,179	1,241	1,385
Ce	1,889	2,011	2,164	Lu	1,139	1,196	1,340
Pr	1,811	1,924	2,077	Hf	1,098	1,154	1,296
Nd	1,735	1,843	1,995	Ta	1,059	1,112	1,254

* Приведены элементы с краями полос поглощения от 3,1 до 1,25 Å.