

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Издание второе,
дополненное и переработанное

МЕТОДИКА РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

§ 1. ПРОМЕР И РАСЧЕТ РЕНТГЕНОГРАММЫ ПОРОШКА

Целью рентгенофазового анализа является идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний (d) и относительным интенсивностям (I) соответствующих линий на рентгенограмме. Для этого, согласно закону Брегга — Вульфа, необходимо определение углов отражения θ .

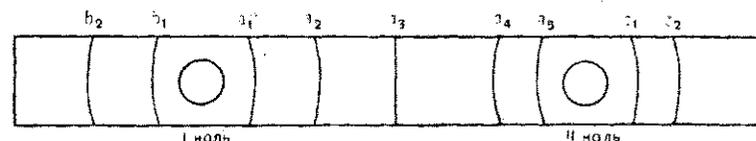


Рис. 25. Схема дебаеграммы

Определение θ различается для разных способов съемки. Мы кратко рассмотрим методы определения θ при съемке цилиндрических образцов в камерах типа РКД-57 и РКУ, фокусирующей камере-монокроматоре и в дифрактометре. Наиболее часто применяется съемка в камерах типа РКД-57 и РКУ.

Как уже указывалось, наиболее удачным способом закладки пленки в дебаевскую камеру является асимметрический способ, позволяющий легко ввести поправки на изменение длины пленки при проявлении, высушивании и т. д. (поправка на эффективный диаметр камеры). Мы рассмотрим процесс расчета пленки, снятой этим способом. Схематический вид соответствующей дебаеграммы показан на рис. 25; промер ведется по середине снимка («экватору»).

Для определения «экватора» измеряется ширина полосы поперенения и на ее середине делается отметка. Достаточно нанести две точки, соответствующие середине полосы поперенения. Их удобнее наносить либо на концах рентгенограммы, либо около отвер-

стей, пробитых в пленке, но ни в коем случае не на линиях. На рентгенограмме не следует проводить прямой, соответствующей экватору, так как это ухудшает качество промера. При промере визируется наиболее интенсивная часть линии. При передержке у наиболее ярких линий вследствие поляризации может наблюдаться уменьшение почернения на участках линий с максимальной интенсивностью. В таком случае визируется более светлая полоска.

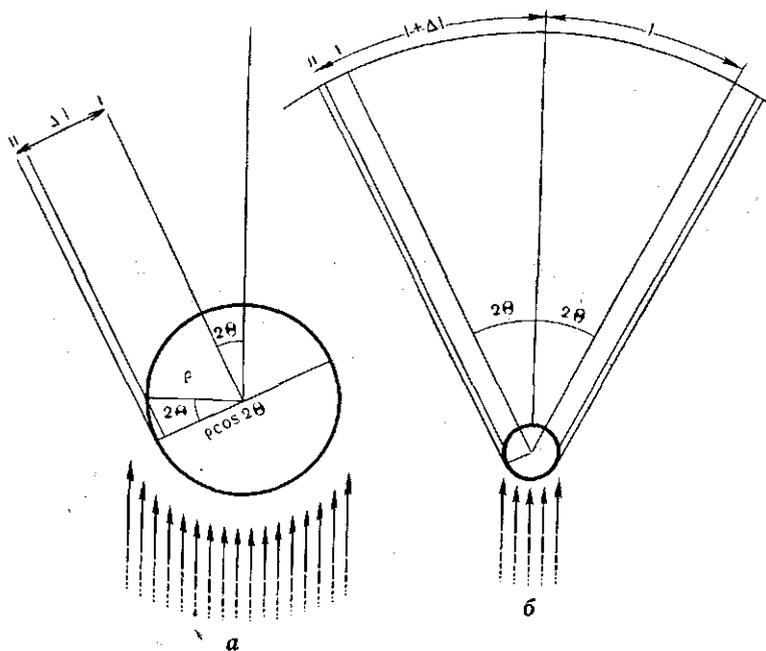


Рис. 26. К выводу поправки на поглощение

Центры отверстий, пробиваемых на пленке, соответствуют примерно $\theta=0$ («I ноль») и $\theta=90^\circ$ («II ноль»). Сначала промеряются линии между I и II нолями (a_n), затем все или часть симметричных им линий слева от I ноля (b_n) и справа от II ноля (c_n). При некотором навыке I ноль на рентгенограмме легко отличить от II ноля (линии более узкие, отсутствуют дубликаты $\alpha_1\alpha_2$ и т. д.), но во избежание путаницы название образца записывается на пленке у I ноля.

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

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

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

$$l_1 = a_1 - A; l_n = a_n - A; L = B - A; \theta_n = l_n \frac{90}{L}.$$

Диаметр рентгеновских камер (в мм) равен радиану (РКД-57) или кратен ему (РКУ-86 и РКУ-114). Поэтому при съемке в камерах РКД-57 ($L \approx 90$ мм): $L = 90 \pm \Delta L$, причем ΔL не превышает 0,5 мм. Для пересчета l в θ к значениям l надо прибавить (или отнять) величину Δl (поправка на эффективный диаметр камеры). Величины Δl удобнее всего вычислять графически; так как Δl линейно зависит от l , при $l=0$, $\Delta l=0$ и при $l=L$, $\Delta l=90-L$.

Пример записи результатов промера дан в табл. 2. После определения углов θ в их значения вносится поправка на поглощение. Необходимость введения поправки на поглощение и зависимость ее величины от угла θ ясны из рис. 26.

Как видно из рис. 26, б, поглощение в образце вызывает сдвиг линии: если бы поглощения в образце не было, середина линии отвечала бы точке I, в случае же поглощения — точке II. Линия смещается в сторону больших углов и поправка на поглощение всегда вычитается. Смещение линии Δl равно l (как показано на рис. 26, а)

$$\Delta l = \frac{\rho}{2} (1 + \cos 2\theta).$$

Таблица 2

Запись результатов промера пленки
Название образца, диаметр, излучение, дата съемки

Интенсивность	a_n	b_m, c_m	$\frac{a_n + b_n}{a_n + c_m}$	l_n	θ_n	d_n	...
I_1	a_1	b_1	$a_1 + b_1$	l_1	θ_1	d_1	
I_2	a_2	b_2	$a_2 + b_2$	l_2	θ_2	d_2	
...	
I_n	a_n	—	—	l_n	θ_n	d_n	
I_{n+1}	a_{n+1}	—	—	l_{n+1}	θ_{n+1}	d_{n+1}	
...	
I_{n+m}	a_{n+m}	c_1	$a_{n+m} + c_1$	l_{n+m}	θ_{n-m}	d_{n+m}	

Для камер диаметром 57,3 мм $\Delta l = \Delta \theta$. Линейное смещение линии не зависит от диаметра камеры и $\Delta \theta = 2/3 \Delta l$, если диаметр

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

камеры 86 мм. Диаметр образца (для введения поправки на поглощение) достаточно измерять с точностью 0,05 мм.

При съемке в камерах РКД-57 обе поправки (на эффективный диаметр камеры и на поглощение) невелики и целесообразно считать суммарную поправку Δl . Кривую $\frac{\rho}{2}(1 + \cos 2\theta)$ можно заменить тремя прямолинейными отрезками: 0—30°, 30—60° и 60—90°. Погрешность, вносимая при этой замене, мала. Для расчета суммарной поправки Δl достаточно знать ее значения при $\theta=0^\circ$, 30, 60 и 90°. Например:

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

По этим четырем точкам и строится график суммарной поправки.

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

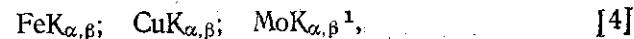
В случае хорошо отъюстированной камеры-монохроматора достаточно учесть изменение длины пленки при обработке. Очень часто применяется съемка со стандартом, что позволяет рассчитать значение коэффициента пересчета длин дуг l_n в углы θ .

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

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

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

Для сопоставления результатов промера с литературными данными и для проведения фазового анализа в общем случае необходим пересчет от углов к межплоскостным расстояниям. Опубликованы таблицы пересчета θ в d для излучений



Во всех таблицах d даны в кХ, что необходимо учитывать при сопоставлении d , найденных по указанным таблицам, с данными, приводимыми, например, в картотеке ASTM (A). Таблицы Толкачева удобны при использовании излучения K_{α_1} (например, при съемке с фильтром). Для точных расчетов в той области углов, где дублет $\alpha_1\alpha_2$ не разрешается, можно перевести $\theta_{\alpha_{\text{cp}}}$ в θ_{α_1} , вычтя из $\theta_{\alpha_{\text{cp}}}$ треть угловой разницы между α_1 - и α_2 -линиями. Для большинства же работ разницей между d_{α_1} и $d_{\alpha_{\text{cp}}}$ можно пренебречь: до $\theta=30^\circ$ ошибка, вносимая при этом, того же порядка, что и ошибка промера.

Наиболее удобны таблицы Гиллера [6], в которых значения d приведены в Å и для всех используемых на практике типов излучения.

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

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

При отсутствии марок почернения можно использовать соотношение интенсивностей α - и β -линий или α_1 - и α_2 -линий. Соотношение интенсивностей трех линий остается приблизительно постоянным для всех анодов. Вследствие различного поглощения α - и β -линий в окошках трубок, воздухе, образце и несколько различ-

¹ При расчете d в этих таблицах были использованы значения $\lambda_{\alpha_{\text{cp}}} = \frac{1}{2}(\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2})$, хотя правильнее считать $\lambda_{\alpha_{\text{cp}}} = \frac{1}{3}(2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2})$. Разница для фазового анализа незначительна.

ной чувствительности рентгеновской пленки соотношение интенсивностей α - и β -линий на рентгенограммах несколько иное, чем в первичном пучке, но этим можно пренебречь. Приблизительно $I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} : I_{\beta} = 10 : 5 : 2$ или $I_{\alpha} : I_{\beta} = 15 : 2$.

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

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

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

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

Если съемка проводилась без фильтра и на рентгенограмме присутствуют не только α -, но и β -линии, то при расчете последнего необходимо обнаружить и исключить. Наиболее удобен следующий порядок действий. Сначала, принимая все линии за α -линии, находим для них значения d ; могут присутствовать только β -линии с такими d , которые соответствуют наиболее ярким α -линиям. Поэтому, взяв значение d_{α} для яркой линии, находим соот-

ветствующее значение в графе d_{β} , и угол, отвечающий этому значению d . Если среди линий снимка есть линия с близким θ и значительно меньшей интенсивностью, чем соответствующая α -линия, то она приписывается β -излучению и исключается. При отсутствии таблиц можно обнаружить β -линии, используя соотношение

$$\lg \sin \theta_{\beta} = \lg \sin \theta_{\alpha} - (\lg \lambda_{\alpha} - \lg \lambda_{\beta}), \quad (17)$$

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

§ 2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВА ПО МЕЖПЛОСКОСТНЫМ РАССТОЯНИЯМ

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

Значения межплоскостных расстояний для различных веществ приведены в нескольких справочниках. Наиболее полной является рентгенометрическая картотека ASTM [7]. Данные для значительного числа веществ приведены также в [8] и [9]. Картотека ASTM выгодно отличается от остальных справочников систематическим пополнением. Поэтому мы в дальнейшем опишем процесс фазового анализа с использованием именно картотеки ASTM.

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

Таблица 3

№ карточки

d $1/I_1$	I и d линий, приведенных в ключе	Название и формула вещества					
Условия съемки, ссылка на источник		d	I/I_1	hkl	d	I/I_1	hkl
Параметры решетки и другие кристаллографические данные							
Оптические данные							
Условия получения образца, данные химического анализа							

Более сложная задача — определение фазового состава при неизвестном химическом составе. Во многих случаях эта задача однозначно не решается и желательнее провести хотя бы качественный химический анализ. Если данных о химическом составе нет, то неоднозначность определения объясняется тем, что структурные вещества могут давать близкие рентгенограммы, мало различающиеся по величинам межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям. С такой неоднозначностью часто приходится сталкиваться при идентификации веществ, кристаллизующихся в кубической, гексагональной и тетрагональной сингониях (особенно в случае кубических веществ). Однако точное определение параметров решетки, которое как раз в этом случае можно выполнить по дебаеграмме, значительно уменьшает эту неоднозначность.

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

Вещества в ключе группируются по величинам первого характерного межплоскостного расстояния (например, вещество с характерным $d=3,03$ Å помещается в группу от 3,00 до 3,04 Å). Внутри группы вещества располагаются в порядке уменьшения второго характерного межплоскостного расстояния. Третье значение необходимо для предварительного отбора веществ. Иногда одно и то же вещество помещается в ключе два-три раза — меняется порядок межплоскостных расстояний. Если, например, в качестве трех характерных межплоскостных расстояний выбраны 3,56, 2,95 и 2,43, то вещество может быть помещено в группах 3,55—3,59, 2,95—2,99 и 2,40—2,44. Такое дублирование необходимо из-за того, что одно из межплоскостных расстояний может совпадать с d другого вещества и может быть ошибочно отнесено только к этому веществу.

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

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

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

Наиболее трудно однозначно идентифицировать вещества, кристаллизующиеся в кубической сингонии, особенно если такое

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

Таблица 4

Рентгенометрические данные для UO_2 , GaP, CaF_2 , Si

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

* ASTM, 5-0550.

** ASTM, 12-191.

*** ASTM, 4-0864.

**** ASTM, 5-0565.

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

Особенно близки между собой рентгенограммы UO_2 и GaP, CaF_2 и Si (у CaF_2 и Si нет линий, соответствующих второй, пятой и восьмой линиям UO_2 и GaP). Однако при сопоставлении относительных интенсивностей линий в обоих случаях можно заметить разницу: 2-я и 3-я, 8-я и 9-я линии UO_2 примерно равной интенсивности, в то время как у GaP 2-я и 8-я линии значительно слабее 3-й и 9-й, у CaF_2 и Si значительно различаются интенсивности первых двух линий. Определение параметров решетки (с точностью хотя бы до 0,002 Å) также дает однозначный ответ на вопрос о том, какое вещество исследуется в данном случае. Расхождения в значениях интенсивностей у разных авторов могут быть

Рентгенометрические данные для неизвестной смеси

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

* Широкие линии.

вызваны разными условиями съемки. В отличие от различий, обусловленных разницей в расположении атомов в ячейке, они более или менее плавно зависят от угла отражения и длины волны применяемого излучения. Это связано в основном с различием во влиянии абсорбционного фактора: на рентгенограммах, полученных от толстых (0,4—0,6 мм) цилиндрических образцов сильно поглощающих веществ, линии при небольших углах сильно ослабляются, т. е. интенсивность линий с меньшими значениями *d* будет относительно большей, чем при съемке тонких образцов и особенно шлифов (в частности, при съемке на дифрактометре), так как в последнем случае поглощение будет одинаково сказываться на интенсивности всех линий.

Очень сильно меняет интенсивность линий преимущественная ориентация кристаллитов (текстура) в образце, причем в данном случае искажение интенсивности зависит от индексов отражающей плоскости. Более подробно влияние этих факторов будет рассмотрено ниже. Такие данные, как приведенные в табл. 5, можно считать совпадающими: во всех случаях различие в интенсивностях меняется в зависимости от *d* и относительные интенсивности двух соседних линий близки.

Таблица 5

Рентгенометрические данные (из разных источников) для NaCl

[2]		[8]		[7], 1-0993		[7], 5-0628	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
2	3,25	2	3,249	5	3,25	13	3,258
9	2,814	9	2,814	100	2,81	100	2,821
10	1,990	10	1,990	83	1,99	55	1,994
—	—	1	1,697	2	1,70	2	1,701
6	1,625	6	1,625	33	1,63	15	1,628
4	1,407	4	1,407	13	1,41	6	1,410
—	—	1	1,291	1	1,29	1	1,294
10	1,259	10	1,259	33	1,26	11	1,261
10	1,149	10	1,149	20	1,15	7	1,1515
2	1,083	2	1,083	1	1,08	1	1,0855

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

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

Самая яркая линия имеет $d=3,10$ Å, затем идут (в порядке падения интенсивностей) 2,63, 4,78, 3,06, 2,30, 3,85, 3,77, 3,66. Находим в ключе группу 3,10—3,14 (необходимо просмотреть и группу 3,05—3,09, так как небольшая ошибка в определении *d* самой

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

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

Таблица 7

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

Из этих веществ только для первого совпадение можно считать удовлетворительным—самая яркая линия действительно 3,10, вторая слабее первой, третья линия также присутствует и имеет значительную интенсивность. Для окончательного сопоставления находим карточку 7—0210 (CaWO₄). Действительно, все линии

вольфрамата кальция присутствуют на рентгенограмме исследуемого образца (табл. 8). Вещества № 2, 3, 4, 5 не подходят по соотношению интенсивностей трех линий ключа, вещества № 6, 7 и 8 подходят несколько лучше, однако просмотр карточек позволяет их также исключить (у вещества № 6, кроме того, плохо согласуются линии 2,83 и 2,88). Так, у гидрата основного уранилфосфата бария (11—374) должны присутствовать довольно яркие линии с $d=8,0$ 4,41 и 3,47, которых нет на снимке; у K_3Bi (4—0642) — яркая линия с $d=5,42$ (а линии 3,09 и 3,02 должны иметь одинаковую интенсивность). На снимке вольфрамата кадмия (13—514) должны быть линии с $d=2,93$ и 3,81, но их нет.

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

Таблица 8

Сопоставление рентгенометрических данных исследуемого образца и $CaWO_4 + WO_3$

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

* Широкие линии.

3,65—3,69. Удастся подобрать только одно вещество с межплоскостными расстояниями, близкими к 3,85, 3,66 и 3,77 (карточка 5—0363).

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

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

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии, гл. 1—5, 13. М., ИЛ, 1961.
2. Симанов Ю. П. Практические работы по рентгенографии. Изд-во МГУ, 1950.
3. Уманский Я. С. Рентгенография металлов, гл. 5. М., Metallurgizdat, 1960.
4. Болдырев А. К., Михеев В. И., Дубинина В. Н. и др. Таблицы межплоскостных расстояний d/n для железного, медного и молибденового антикатодов. М.—Л., Metallurgizdat, 1950.
5. Толкачев С. С. Таблицы межплоскостных расстояний. Изд-во ЛГУ, 1955.
6. Гиллер Р. Л. Таблицы межплоскостных расстояний, тт. I и II. М., «Недра», 1966.
7. X-ray diffraction data cards, ASTM.
8. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеол-издат, 1957.
9. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.

ных (P) решетках все трансляции являются суммой целых трансляций по ребрам элементарной ячейки; в центрированных есть также трансляции на половину объемной (I), граневой (A , B , C)

ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

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

§ 1. РЕШЕТКИ БРАВЕ

Для кристалла характерна периодическая повторяемость расположения атомов. Периоды повторяемости различны для разных направлений в кристалле. Три вектора повторяемости, не лежащие в одной плоскости, дают возможность построить пространственную решетку из одинаковых элементарных ячеек, расположение атомов в которых будет одинаково. Таких ячеек для каждого вещества может быть выбрано сколько угодно. Они будут различаться направлением и величиной векторов повторяемости. Из всего многообразия элементарных ячеек выбирается такая, которая удовлетворяла бы следующим требованиям: 1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии в расположении атомов; 2) объем элементарной ячейки (для ячеек данной симметрии) должен быть наименьшим.

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

Существует 14 решеток Браве (рис. 27), называемых также трансляционными группами (трансляция — операция симметрично-го преобразования путем параллельного переноса). В примитив-

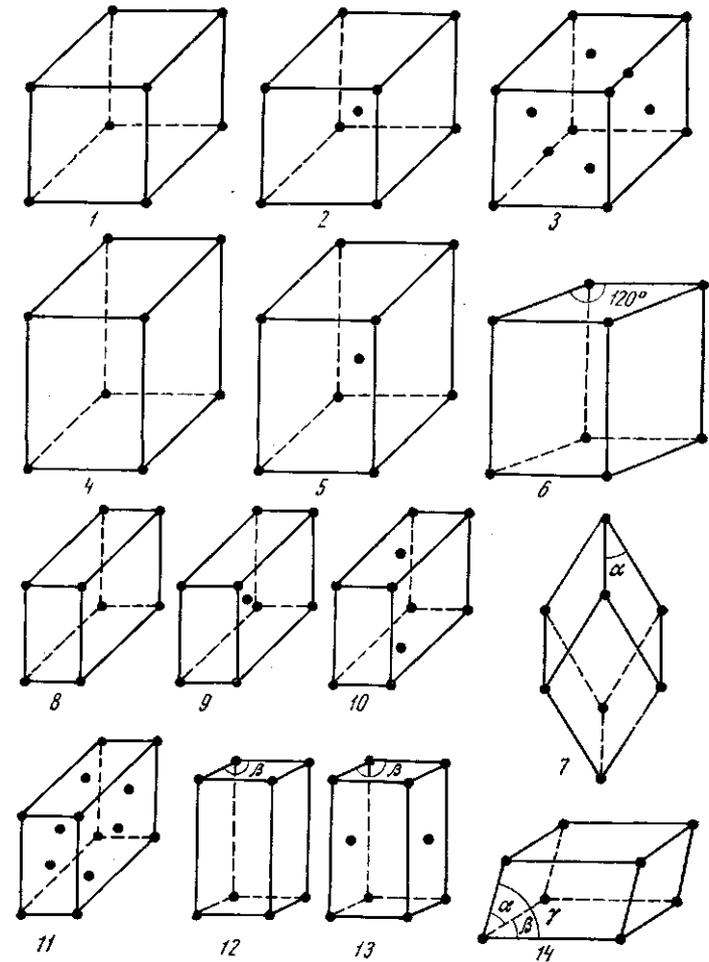


Рис. 27. Решетки Браве

или всех трех граневых диагоналей (F), соответственно этому они называются объемно-, базо- и гранецентрированными. 14 решеток Браве не являются единственно возможными, но все остальные пространственные решетки сводятся к ним.

§ 2. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ

Трансляция является одной из операций симметрии для бесконечного кристаллического пространства. Элементами симметрии будут центры инверсии (отвечающие отражению в точке), оси симметрии 1-го, 2, 3, 4 и 6-го порядков и плоскости симметрии. Наряду с поворотными осями и плоскостями зеркального отражения, характерными и для конечных фигур, в бесконечном пространстве возникают новые элементы симметрии, которые можно рассматривать как сумму поворотов или отражений и трансляций. Таковыми элементами симметрии являются винтовые оси и плоскости скользящего отражения.

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

Возможно несколько типов плоскостей скользящего отражения: a , b , c (отражение + перенос на половину трансляции вдоль осей x , y , z соответственно), n (отражение + перенос на половину трансляции в диагональном направлении) и d (отражение + перенос на $1/4$ трансляции в диагональном направлении).

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

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

нали ромба). Если нет плоскостей симметрии, перпендикулярных этим направлениям, то указываются параллельные им оси.

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

Так, символ $P6/mmc$ указывает, что ячейка гексагональная примитивная, перпендикулярно оси b и ребру ячейки проходят плоскости зеркального отражения m , а перпендикулярно большой диагонали — плоскость скользящего отражения c (отражение + смещение на $1/2$ трансляции вдоль оси z). Координаты точек в элементарной ячейке взаимосвязаны. Точки, получающиеся одна из другой действием элементов симметрии, образуют одну правильную систему точек. Число точек одной правильной системы в элементарной ячейке называется ее кратностью. Точки, находящиеся на элементах симметрии (в центрах инверсии, на плоскостях и поворотных осях), имеют меньшую кратность, часть координат для них фиксирована.

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

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

§ 3. ИНДЕКСЫ ПЛОСКОСТИ. ПОНЯТИЕ ОБ ОБРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

Ориентация семейства параллельных плоскостей в кристаллическом пространстве и расстояния между плоскостями одного семейства могут быть заданы индексами плоскости. Индексы плос-

кости равны долям периодов элементарной ячейки, отсекаемым ближайшей к началу координат плоскостью семейства. Таким образом, величины отрезков, отсекаемых семейством плоскостей по осям решетки, равны a/h , b/k , c/l (h, k, l — целые числа). Индексы узлов решетки и вообще точек в решетке соответствуют их координатам в долях параметров ячейки.

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

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

$$2) \mathbf{a} = \frac{\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^*}{V^*}; \quad \mathbf{b} = \frac{\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}^*}{V^*}; \quad \mathbf{c} = \frac{\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^*}{V^*}.$$

В том случае, когда углы между векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} прямые, углы между векторами \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* также прямые, направления векторов \mathbf{a} и \mathbf{a}^* , \mathbf{b} и \mathbf{b}^* , \mathbf{c} и \mathbf{c}^* совпадают,

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

В моноклинной и триклинной ячейках соотношения более сложные. Например, вектор \mathbf{a} моноклинной ячейки не перпендикулярен плоскости \mathbf{bc} , а вектор \mathbf{a}^* (по определению) перпендикулярен ей, $\mathbf{a}^* = \frac{1}{a \sin \beta}$, где β — угол между векторами \mathbf{a} и \mathbf{c} ; $\beta^* = 180^\circ - \beta$. Использование обратной решетки значительно облегчает рассмотрение дифракционной картины.

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

Изменение индексов плоскостей при переходе к иной ориентации осей рассмотрено в разделе, посвященном индицированию методом гомологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ, т. 1. Изд-во МГУ, 1964.
2. Белов Н. В. Структурная кристаллография. М., Изд-во АН СССР, 1951.
3. Костов И. Кристаллография, гл. 2. М., ИЛ, 1965.
4. Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию, гл. 1, 2. Изд-во МГУ, 1954.