

Л. М. КОВБА, В. К. ТРУНОВ

# РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Издание второе,  
дополненное и переработанное

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
1976

## ИНДИЦИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ ПОРОШКА

### § 1. ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ ОТ СИММЕТРИИ И ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ

Во многих случаях представляет интерес определение параметров решетки (с использованием значений межплоскостных расстояний). Иногда бывает необходимо решить обратную задачу — найти значения межплоскостных расстояний по известным параметрам решетки. В связи с этим рассмотрим соотношение между параметрами решетки и межплоскостными расстояниями.

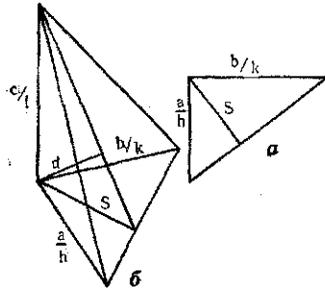


Рис. 28. К выводу соотношения между параметрами решетки и межплоскостными расстояниями

рис. 28, а, в случае плоскости, параллельной одной из граней ячейки, например  $ab$ ,

$$\frac{a/h}{d} = \frac{\sqrt{b^2/k^2 + a^2/h^2}}{b/k}; \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}. \quad (18)$$

В общем случае для ромбической сингонии (рис. 28, б)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (19)$$

Для тетрагональной ( $a=b$ ) и кубической ( $a=b=c$ ) сингоний соответственно имеем

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}; \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (20)$$

Если ячейка не ортогональная, то эти соотношения несколько усложняются и имеют место следующие равенства:

для гексагональной сингонии

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (21)$$

для моноклинной

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}. \quad (22)$$

У ортогональных ячеек перемена знака у части индексов не влияет на величину межплоскостного расстояния, так как  $1/d^2$  зависит от квадратов индексов, в остальных случаях надо учитывать знак индекса; например, плоскостям с индексами  $hkl$  и  $\bar{h}\bar{k}l$  в гексагональной,  $hkl$  и  $\bar{h}\bar{k}l$  в моноклинной сингониях соответствуют разные значения  $d$ . В гексагональной решетке существуют три равноценных направления:  $a_1, a_2, a_3$ . Поэтому иногда указываются четыре индекса плоскости  $hkil$ , а если приводятся три индекса, то из  $hki$  выбираются два с одинаковыми знаками.

Как видно из приведенных формул, величина  $1/d^2$  не зависит от перестановок индексов  $h, k, l$  у кубических веществ,  $h$  и  $k$  в случае тетрагональных и гексагональных кристаллов; поэтому, например, наблюдаемая на рентгенограмме кубического вещества линия с индексами  $hkl$  является суммой линий, индексы которых отличаются порядком и знаками:  $hkl, \bar{h}\bar{k}l, h\bar{k}l, khl, l\bar{h}\bar{k}$  и т. д.

Приведенные выше формулы могут быть записаны и несколько иначе, например для моноклинной сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = Q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhl, \quad (23)$$

где

$$A = \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta} = \frac{1}{d_{100}^2}; \quad B = \frac{1}{b^2} = \frac{1}{d_{010}^2};$$

$$C = \frac{1}{c^2 \sin^2 \beta} = \frac{1}{d_{001}^2}; \quad D = -\frac{2 \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}.$$

Аналогичные выражения получаются при использовании вместо  $1/d^2$  величин  $\sin^2 \theta$ :

$$Q_{hkl} = A'h^2 + B'k^2 + C'l^2 + D'hl, \quad (24)$$

поскольку  $1/d^2 = 4/\lambda^2 \sin^2 \theta$ . Для расчета параметров решетки по значениям  $A'$ ,  $B'$  и т. д. нужно умножить их на  $4/\lambda^2$ .

Зависимость  $d$  от параметров решетки в случае триклинной ячейки является более сложной и будет дана ниже при разборе индирования рентгенограмм методом гомологии и методом Ито.

Индирование рентгенограммы, т. е. нахождение индексов отражений с теми или иными значениями  $d$ , является большей частью однозначным, если достаточно точно определены значения параметров решетки и межплоскостных расстояний. Чем ниже симметрия ячейки и больше ее параметры, тем менее однозначно индирование дебаеграммы этого вещества. Индирование затрудняется, если параметры решетки близки, т. е. величины  $A$ ,  $B$ ,  $C$  близки или кратны друг другу; тогда наблюдается большое количество случайных совпадений линий с разными индексами. Число таких случайных совпадений резко уменьшается при повышении разрешающей способности камер, в частности применения фокусирующих камер-монокроматоров.

Задача индирования дебаеграммы с использованием известных параметров решетки возникает, в частности, при определении параметров решеток твердых растворов, так как необходимо иметь надежно проиндированную дебаеграмму чистого вещества.

Значительно сложнее задача индирования дебаеграммы при неизвестных параметрах решетки. Эта задача далеко не всегда может быть решена однозначно. Прежде чем предпринимать индирование дебаеграммы, необходимо еще раз убедиться в невозможности получения монокристаллов данного вещества, поскольку определение параметров решетки с использованием монокристаллов однозначно. Индирование дебаеграммы целесообразно только в наиболее простых случаях, а также при невозможности получения монокристаллов.

Ниже мы разберем приемы индирования дебаеграмм.

В ходе индирования дебаеграмм целесообразно использовать данные кристаллооптического анализа: для изотропных веществ следует попытаться произвести индирование в кубической сингонии, для одноосных кристаллов — в тетрагональной или гексагональной и т. д.

Помимо хорошего совпадения вычисленных и найденных значений  $Q_{hkl}$  (максимальное отклонение  $Q_{\text{в}}$  от  $Q_{\text{с}}$  не должно превышать возможной ошибки промера) следует указать еще на два критерия, которые позволяют судить о правильности индирования:

а) отношение числа теоретически возможных линий на рентгенограмме к числу обнаруженных экспериментально должно быть близко к единице. При этом при подсчете числа возможных линий учитываются систематические погасания;

б) должно наблюдаться хорошее соответствие между экспериментальным и вычислительным значением плотности (т. е. чис-

ло формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, должно быть близко к целому числу, обычно небольшому). При этом можно учесть минимальную кратность для данной пространственной группы (если ее удастся определить). Число формульных единиц  $Z$  рассчитывается по уравнению

$$Z = \frac{V \rho_{\text{с}}}{1,66 M}, \quad (25)$$

где  $V$  — объем ячейки,  $M$  — формульный вес. В противном случае неверны либо  $\rho_{\text{с}}$ , либо  $V$ , т. е. неправильно выполнено индирование. Систематические различия между  $\rho_{\text{с}}$  и  $\rho_{\text{в}}$  могут быть вызваны присутствием большой концентрации дефектов, но эти случаи сравнительно редки. Во многих случаях простейшая химическая формула соединения не соответствует его стехиометрической формуле. Отклонение  $Z$  от целого числа может объясняться и статистическим заполнением одной правильной системы точек атомами разного сорта.

Де-Вольф предложил использовать в качестве эмпирического критерия правильности индирования параметр  $M_{20}$ :

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2\epsilon N_{20}},$$

где  $Q_{20}$  — значение  $Q$  для двадцатой линии, найденной на рентгенограмме,  $N_{20}$  — число теоретически возможных линий с  $Q \leq Q_{20}$ ,  $\epsilon$  — среднее расхождение между  $Q_{\text{с}}$  и  $Q_{\text{в}}$  для двадцати линий. Индирование корректно, если  $M_{20} > 10$ . Таким образом, предпринята попытка учесть и точность  $Q_{\text{с}}$  ( $\epsilon$  зависит и от этого), и объем, и симметрию найденной ячейки, определяющих  $N_{20}$ .

## § 2. ИНДИЦИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ КУБИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Предложено несколько графических методов индирования рентгенограмм не только веществ, кристаллизующихся в кубической сингонии, но и для более низких сингоний.

При построении графиков всегда происходит некоторое снижение точности исходных данных. Даже в случае кубических веществ графические методы индирования (некоторые из них рассмотрены в первом издании настоящего пособия) не имеют преимуществ перед аналитическими методами.

В случае кубической сингонии  $Q_{hkl} = A(h^2 + k^2 + l^2)$  значения  $Q_{hkl}$  образуют ряд, соответствующий ряду  $N = h^2 + k^2 + l^2$ , т. е.  $Q_1 : Q_2 : Q_3 \dots \approx N_1 : N_2 : N_3 \dots$ , что упрощает индирование.

Разумеется, могут отсутствовать некоторые члены ряда  $Q_{hkl}$ . Это может быть обусловлено погасаниями, соответствующими той или иной пространственной группе, и носить систематический характер. Часть линий может иметь низкую интенсивность и от-

существовать по этой причине. Наиболее существенны погасания, вызванные присутствием дополнительных трансляций (в гранецентрированной и объемно-центрированной ячейках). В случае примитивной ячейки в принципе возможны любые значения  $hkl$  и ряд  $Q_{hkl}$  соответствует  $h^2+k^2+l^2$ : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10...; из целых чисел  $N \leq 30$  этот ряд не включает 7, 15, 23, 28. В гранецентрированной ячейке разрешены только линии с  $h+k$ ,  $k+l$  и  $h+l=2n$ , что соответствует ряду 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24, 27..., который нетрудно отличить от ряда, отвечающего примитивной ячейке. В случае объемно-центрированной ячейки ряд, образуемый  $Q_{hkl}$ , соответствует ряду  $\frac{h^2+k^2+l^2}{2}$ , так как разрешены только ли-

нии с четной суммой индексов. Ряды  $h^2+k^2+l^2$  и  $\frac{h^2+k^2+l^2}{2}$  очень похожи, но во втором отсутствуют (при  $N \leq 30$ )  $N=14$  и 30. Поэтому для того, чтобы однозначно отличить рентгенограммы, соответствующие примитивной и объемно-центрированной ячейкам, нужно иметь члены ряда по крайней мере до  $N=7$ . Исключая эту неоднозначность, определение индексов первых двух линий может быть проведено, если посмотреть, отношению каких целых чисел соответствует  $Q_2:Q_1$ . Очень удобно при этом пользоваться логарифмической линейкой. В качестве примера рассмотрим индцирование рентгенограммы Мо (табл. 9). Поскольку  $Q_1:Q_2 \approx 1:2$ , первой линии соответствуют индексы 100 или 110. В обоих случаях остальные линии должны быть примерно кратны  $Q_1$ , что и наблюдается (табл. 9). Ввиду того что присутствует  $Q_7 \approx 7Q_1$ , первой линии следует приписать индекс 110.

Таблица 9

Индцирование рентгенограммы Мо

$N$	$l$	$Q_s^*$	$hkl$	$Q_B$
1	100	2020	110	2019
2	21	4036	200	4039
3	39	6056	211	6058
4	11	8075	220	8077
5	17	10097	310	10096
6	7	12116	222	12116
7	26	14135	321	14135

\*  $10^4/d^2$ .

На первый взгляд индцирование в случае кубической сингонии всегда дает однозначные результаты. Однако встречались случаи, когда вследствие простых соотношений между  $A$  и  $C$ ;  $A$ ,  $B$  и  $C$  в кубической сингонии ошибочно индцировались рентгенограммы веществ, имеющих более низкую симметрию. Если за-

дать параметр  $A$  достаточно малым, то возможно ошибочное индцирование в кубической сингонии рентгенограмм смесей. Рассмотрим несколько примеров.

При первоначальном исследовании фазы примерного состава  $2Nb_2O_5 \cdot Ta_2O_5$  или  $Nb_{2-x} \cdot Ta_xO_5$  с  $x \approx 2/3$  рентгенограмма ее была проиндцирована<sup>1</sup> в кубической объемно-центрированной ячейке с параметром  $a=15,77$  Å (табл. 10). На первый взгляд индцирование проведено правильно, однако есть факты, которые вызывают недоумение: из 30 возможных линий в этом интервале  $Q$  для ячейки с  $a=15,77$  Å присутствует только 20. В интервале  $Q \leq 2564$  теоретически возможно присутствие 16 линий с индексами  $hk0$ , а присутствует 15, в то время как из 14 возможных линий с индексами  $hk0$ —только 5. Следовательно, индексы двумерной зоны  $hk0$  определены правильно, а параметр  $C$ —нет, элементарная ячейка, вероятно, тетрагональная. Первая линия, заведомо не относящаяся к зоне  $hk0$ ,  $Q_7$  должна иметь индексы типа  $hkl$ , причем наиболее вероятны индексы типа  $hk1$ . Остальные

Таблица 10

Индцирование рентгенограммы  $2Nb_2O_5 \cdot Ta_2O_5$

№	$l$	$Q_s$	Кубическая ячейка		Тетрагональная ячейка	
			$hkl$	$Q_B$	$hkl$	$Q_B$
1	5	160	200	161	200	161
2	9	321	220	322	220	322
3	25	400	310	402	310	402
4	5	639	400	643	400	643
5	21	721	330	724	330, 101	723, 719
6	100	800	420	804	420	804
7	6	880	332	884	211	879
8	5	1041	510	1045	510, 301	1045, 1040
9	11	1202	521	1206	231	1203
10	13	1361	530	1367	530, 141	1366, 1362
11	4	1442	600	1447	600	1447
12	24	1603	620	1608	620	1608
13	5	1677	541	1689	501, 431	1682
14	5	1847	631	1850	521	1844
15	4	2005	550, 710	2010	550, 710	2009
16	5	2081	640	2091	640	2091
17	3	2165	552, 712	2171	161	2167
18	27	2325	730	2132	730, 451	2332, 2327
19	3	2493	732	2493	361	2488
20	6	2564	800	2573	800	2574

$Q_{hkl}$  образуют ряд  $Q=Q_7+NA$  с  $N=8, 20, 24, 32, 40$ . Нетрудно видеть, что это ряд  $h^2+k^2-5$ , т. е.  $Q_7$  должен быть приписан индекс 211. Правильное индцирование в тетрагональной ячейке<sup>2</sup>

<sup>1</sup> F. Holtzberg, A. Reisman. «J. Phys. chem.», 65, 1192, 1961.

<sup>2</sup> G. P. Mohanty, J. H. Healy. «Acta Cryst.», 15, 1190, 1962.

приведено в табл. 10. Из 26 линий (теоретически возможных) присутствует 25, что позволяет сделать вывод о надежности индирования. Параметры тетрагональной ячейки  $a=15,77$ ;  $c=3,84$  Å. Для кубического варианта индирования  $M_{20}=9$ , а для тетрагонального  $M_{20}=17$ .

При исследовании системы  $UO_2-Ta_2O_5$  мы обратили внимание на то, что рентгенограмма смеси  $UO_2$  с  $U(TaO_3)_4$  может быть легко проиндирована в предположении кубической ячейки (табл. 11). Это объясняется тем, что ячейка  $U(TaO_3)_4$  тетраго-

Таблица 11

Индирование рентгенограммы смеси  $UO_2$  с  $U(TaO_3)_4$

I	Q <sub>3</sub>	hkl (куб)	UO <sub>2</sub>			U(TaO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		
			I	Q <sub>B</sub>	hkl	I	Q <sub>B</sub>	hkl (тетр)
30	168	100	—	—	—	40	167	100
15	334	100	—	—	—	20	334	110
80	668	200	—	—	—	100	668	200, 001
30	841	210	—	—	—	40	835	101, 210
80	1009	211	100	1002	111	5	1002	111
100	1337	220	50	1336	200	100	1336	220, 201
25	1506	221, 300	—	—	—	30	1503	300, 211
25	1669	310	—	—	—	30	1669	310
25	2004	222	—	—	—	30	2004	221
5	2177	320	—	—	—	4	2171	320, 301
5	2352	321	—	—	—	5	2338	311
80	2679	400	50	2672	220	50	2672	400, 002
15	2841	410, 322	—	—	—	20	2839	102, 410, 321
30	3344	420	—	—	—	40	3342	420, 401, 202
10	3517	421	—	—	—	10	3509	212, 411
50	3664	332	50	3676	311	5	3676	331
50	4015	422	15	4008	222	40	4008	421, 222
40	5342	440	10	5344	400	30	5344	440, 402

нальная с  $c_T/a_T=1/2$  и, кроме того,  $a_k \approx c_T/\sqrt{2} \approx a_T \sqrt{2}$ , где  $a_k$  — параметр решетки  $UO_2$ ,  $a_T$  и  $c_T$  — параметры решетки  $U(TaO_3)_4$ . Присутствие  $UO_2$  в смеси поэтому не сопровождается появлением новых линий на рентгенограмме, но приводит к резкому изменению относительных интенсивностей некоторых линий. Довольно часто аналогичная картина наблюдается для смесей фаз со структурой шпинели и структурой NaCl. При индировании в предположении кубической ячейки обращает на себя внимание отсутствие линий со всеми тремя нечетными индексами: 111, 311, 511+333. На основании этого можно предположить возможность перехода к тетрагональной ячейке (от первоначальной кубической) с параметром  $c$ , уменьшенным вдвое. Действительно, при индировании в предположении тетрагональной ячейки с параметром  $c$ , вдвое меньшим  $a$ , можно найти линии со всеми воз-

можными комбинациями индексов (для  $Q \leq 2672$ ). Значение  $M_{20}$  оказывается примерно одинаковым, в обоих случаях оно больше 20.

Конечно, любую рентгенограмму, индицирующуюся в кубической гранецентрированной ячейке, можно проиндировать и в тетрагональной объемно-центрированной (с вдвое меньшим объемом), но такое индирование неверно, так как при этом нарушается одно из условий выбора ячейки Бравэ при той же самой пространственной решетке.

### § 3. ИНДИЦИРОВАНИЕ ДЕБАЕГРАММ В СЛУЧАЕ СРЕДНИХ СИНГОНИЙ

При индировании рентгенограмм порошка в предположении, что вещество кристаллизуется в одной из средних сингоний, учитывается то обстоятельство, что величины  $Q$  зоны  $hk0$  образуют ряды, подобные использованным при индировании рентгенограмм кубических кристаллов. Это следует из приводимых формул

$$Q_{hk0} = A(h^2 + k^2) \quad (26)$$

для тетрагональной сингонии,

$$Q_{hk0} = A(h^2 + k^2 + hk) \quad (27)$$

для гексагональной сингонии.

Только часть  $Q$  относится к зоне  $hk0$ , поэтому первым членом ряда может быть  $Q_2, Q_3, Q_4$  и т. д. Остальные члены ряда (или часть их) должны получаться при умножении  $Q_{h_1k_1,0}$  на числа ряда  $(h^2+k^2)$  или  $(h^2+k^2+hk)$ . Если удастся найти группу  $Q_n$ , для которой справедливо то или иное соотношение, то можно сделать вывод о принадлежности вещества к тетрагональной или гексагональной сингонии. Соотношения типа  $Q_n : Q_m = n_1^2 : m_1^2$  должны иметь место в случае любой сингонии, они могут рассматриваться как отражения разных порядков от одного и того же семейства плоскостей. Ряды  $Q$ , соответствующие ряду квадратов целых чисел, могут быть использованы для уточнения небольших  $Q_{h_1k_1}$ , так как относительная ошибка в величинах  $Q$  уменьшается с увеличением  $Q$ . Индексы  $h_1k_1; \dots, h_nk_n$  при этом остаются не вполне определенными (так как неизвестны индексы  $h_1k_1$ ). Линии с индексами (100), например, запрещены во многих пространственных группах. Поэтому после выделения ряда  $hk0$  целесообразно проверить, включает ли он все  $hk0$ , т. е. нельзя ли найти дополнительные члены ряда, если в качестве первого члена взять не  $Q_{h_1k_1}$ , а  $Q_{h_1k_1}/N$ , где  $N=h^2+k^2$  или  $h^2+k^2+hk$  в зависимости от сингонии. Почти всегда достаточно ограничиться  $N=2(3)$  и 4 (т. е. приписать  $Q_{h_1k_1}$  индексы 110 и 200). Отсутствие дополнительных членов ряда  $hk0$  не вносит окончательности в значения  $h_1k_1$ : в тетрагональной сингонии могут быть запрещены ли-

Индексирование рентгенограмм тетрагональных и гексагональных веществ

Тетрагональная сингония				Гексагональная сингония			
$hk$	$h^2+k^2$	$h^2+k^2-1$	$\frac{1}{2}(h^2+k^2-1)$	$hk$	$h^2+k^2+hk$	$\frac{h^2+k^2+hk-1}{3}$	$\frac{1}{3}(h^2+k^2+hk-1)$
10	1	—	—	10	1	—	—
11	2	1	—	11	3	2	—
20	4	3	—	20	4	3	1
21	5	4	2	21	7	6	2
22	8	7	—	30	9	8	—
30	9	8	4	22	12	11	—
31	10	9	—	31	13	12	4
32	13	12	6	40	16	15	5
40	16	15	—	32	19	18	6
41	17	16	8	41	21	20	—
33	18	17	—	50	25	24	8
42	20	19	—	33	27	26	—
43, 50	25	24	12	24	28	27	9
51	26	25	—	51	31	30	10
52	29	28	14	60	36	35	—
44	32	31	—	43	37	36	12
53	34	33	—	61	43	42	14
60	36	35	—	44	48	47	—
61	37	36	18	53, 70	49	48	16
62	40	39	—	62	52	51	17
54	41	40	20				
63	45	44	22				
70	49	48	24				
71, 55	50	49	—				

Таблица 13

Индексирование дебаграммы  $\text{Li}_4\text{UO}_5$ 

№	$Q_3$	Зона $Q_{hko}$	Зона $Q_{hkl_1}$	Зона $Q_{hkl_2}$	$hkl$	$Q_n$
1	359	$Q_1$	—	—	110	355
2	590	—	$Q_2$	—	101	582
3	712	$2Q_1$	—	—	200	710
4	1302	—	$Q_2+2Q_1$	—	211	1292
5	1424	$4Q_1$	—	—	220	1420
6	1634	—	—	$Q_6$	002	1619
7	1783	$5Q_1$	—	—	310	1775
8	1994	—	$Q_2+4Q_1$	$Q_6+Q_1$	112, 301	1974, 2002
9	2337	—	—	$Q_6+2Q_1$	202	2329
10	2710	—	$Q_2+6Q_1$	—	321	2712
11	2838	$8Q_1$	—	—	400	2840
12	3040	—	—	$Q_6+4Q_1$	222	3039
13	3192	$9Q_1$	—	—	330	3195
14	3400	—	$Q_2+8Q_1$	$Q_6+5Q_1$	312, 411	3394, 3422
15	3553	$10Q_1$	—	—	420	3550
16	3827	—	—	—	103	3821
17	4469	—	—	$Q_6+8Q_1$	402	4459
18	4538	—	—	—	213	4531
19	4625	$13Q_1$	—	—	510	4615

нии  $hk0$  с  $h+k \neq 2n$ , а для гексагональной — с индексами  $h-k \neq \neq 3n$ . Эту неоднозначность следует иметь в виду при дальнейшем индексировании.

Оставшиеся величины  $Q$  должны иметь индексы  $hkl$  (в том числе и  $00l$ ). Среди них также могут быть выделены ряды типа

$$Q_{h_n k_n l} = Q_{hkl} + Q_{h_1 k_1} (h_n^2 + k_n^2 - h^2 - k^2)$$

или

$$Q_{h_n k_n l} = Q_{hkl} + Q_{h_1 k_1} (h_n^2 + k_n^2 + h_n k_n - h^2 - k^2 - hk),$$

включающие  $Q_{hkl}$  с одинаковым индексом  $l$ . Рассмотрение коэффициентов при  $Q_{h_1 k_1}$  позволяет уточнить индексы  $h_1 k_1$ . В качестве примера рассмотрим выбор между примитивной (с любыми  $Q_{hko}$ ) и объемно-центрированной ячейкой в тетрагональной сингонии.

Если ячейка примитивная, то коэффициентами при  $Q_{h_1 k_1}$  будут разности

$$(h_n^2 + k_n^2) - (h^2 + k^2),$$

во втором случае —

$$\frac{1}{2}(h_n^2 + k_n^2 - h^2 - k^2).$$

Эти ряды различаются, если  $h^2 + k^2 \neq 2n$ . В частности, различны ряды  $h^2 + k^2 - 1$  и  $\frac{1}{2}(h^2 + k^2 - 1)$  (табл. 12), которые представляют наибольший интерес. В случае гексагональной сингонии целесообразно сопоставить ряды

$$h^2 + k^2 + hk - 1 \text{ и } \frac{1}{3}(h^2 + k^2 + hk - 1).$$

В результате сопоставления можно сделать выбор для индексов  $h_1 k_1$  (например, между 10 и 11) и определить индексы  $hk$  линии  $hkl$ , после чего остается проверить несколько вариантов для индекса  $l$  (1, 2).

В качестве примера рассмотрим индексирование  $\text{Li}_4\text{UO}_5$  и  $\text{UV}_2\text{O}_6$ . Значения  $Q$  для  $\text{Li}_4\text{UO}_5$  ( $\sin^2 \alpha_{\text{ср}} \theta \cdot 10^4$ ,  $\text{CoK}\alpha$ ) приведены в табл. 13.

Нетрудно видеть, что среди значений  $Q_n$  есть значения  $Q$ , приблизительно равные  $Q_1$ , умноженному на 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13, что соответствует тетрагональному ряду.  $Q_2$  не принадлежит к этому ряду, нет и значений  $Q_n = \frac{1}{2}(h^2 + k^2)Q$ . Следовательно,  $Q_2$  сле-

дует приписать индекс  $hkl$ . Часть  $Q$  может быть рассчитана по уравнению  $Q_n = Q_2 + Q_1 N$  ( $N=2, 4, 6, 8$ ). Нетрудно видеть (табл. 12), что  $N$  являются членами ряда  $(h^2 + k^2 - 1)/2$ , откуда следует, что  $A \approx \frac{1}{2} Q_1$ , а  $Q_2$  имеет индекс  $10l$ , т.е.  $Cl^2 = Q_2 - \frac{1}{2} Q_1$ .

Индицирование рентгенограммы  $Va_3Tm_4O_9$ 

№	$Q_3$	$Q_{hk0}$	$Q_{hkl_1}$	$Q_{hkl_2}$	$hkl$	$Q_B$
1	428	—	$Q_1$	—	102	427
2	764	—	—	$Q_2$	105	764
3	1090	$Q_3$	—	—	110	1090
4	1148	—	—	—	107	1149
5	1290	—	—	—	009	1299
6	1855	—	—	$Q_2+Q_3$	205	1853
7	2244	—	—	—	207	2239
8	2312	—	—	—	0012, 1011	2310, 2304
9	2392	—	—	—	119	2389
10	2611	—	$Q_1+2Q_3$	—	212	2607
11	2945	—	—	$Q_2+2Q_3$	215	2943
12	3269	$3Q_3$	—	—	300	3269
13	3335	—	—	—	217	3328
14	3398	—	—	—	1112	3400
15	3507	—	—	—	1014	3507
16	4363	$4Q_3$	—	—	220	4358
17	4474	—	—	—	1016	4464
18	4593	—	—	—	2014	4597
19	4776	—	$Q_1+4Q_3$	—	312	4786
20	4980	—	—	—	314	4978
21	5124	—	—	$Q_2+4Q_3$	315	5123
22	5255	—	—	—	2113	5253
23	5511	—	—	—	317	5508
24	5577	—	—	—	3012	5579
25	5687	—	—	—	2114	5686
26	6146	—	—	—	1019	6154
27	6289	—	—	—	1118	6280
28	6599	—	—	—	407	6597
29	6664	—	—	—	2212	6668

Таблица 14

Индицирование дебаграммы  $UV_2O_6$ 

№	$Q_3$	Зона $Q_{hk0}$	Зона $Q_{hkl_1}$	Зона $Q_{hkl_2}$	$hkl$	$Q_B$
1	448	—	$Q_1$	—	001	440
2	543	$Q_2$	—	—	100	536
3	981	—	$Q_1+Q_2$	—	101	976
4	1612	$3Q_3$	—	—	110	1608
5	1762	—	—	$Q_5 \approx 4Q_1$	002	1760
6	2064	—	$Q_1+3Q_2$	—	111	2048
7	2151	$4Q_2$	—	—	200	2144
8	2321	—	—	$Q_5+Q_2$	102	2296
9	2595	—	$Q_1+4Q_2$	—	201	2584
10	3384	—	—	$Q_5+3Q_2$	112	3368
11	3754	$7Q_2$	—	—	210	3752
12	3918	—	—	$Q_5+4Q_2$	202	3904
13	4195	—	$Q_1+7Q_2$	—	211	4192
14	4516	—	—	—	103	4496
15	4831	$9Q_2$	—	—	300	4824
16	5261	—	$Q_1+9Q_2$	—	301	5264

индицирование не представляет труда. Рассмотренная методика индицирования принесит успех, если удастся однозначно выделить зону  $hk0$ . Индицирование усложняется при  $c/a \gg 1$ . В этом случае к зоне  $hk0$  относится сравнительно небольшое число линий и первых линий среди них обычно нет. Это же относится и к зонам с постоянными  $l$ . Аналитический способ индицирования и здесь имеет преимущества перед графическими.

В качестве примера индицирования рентгенограммы вещества с большим  $c/a$  рассмотрим случай  $Va_3Tm_4O_9$ . Величины  $Q_3$  приведены в табл. 15. Для  $Q_1$  и  $Q_2$  не удается найти соотношений, характерных для тетрагональной и гексагональной сингоний, если не считать случайного  $Q_5:Q_1 \approx 3:1$  (других членов ряда

нет). Для  $Q_3$  в качестве начального члена ряда находим  $Q_3:Q_{12}:Q_{16} \approx 1:3:4$  (что характерно для гексагональной сингонии),  $7Q_3 > Q_{\text{макс}}$ , чем объясняется отсутствие остальных членов ряда. Рассмотрим ряды  $Q_1+NQ_3$  и  $Q_2+NQ_3$  (отвечающие отражениям типа  $hkl_1$  и  $hkl_2$ ). В первом случае  $N$  принимает значения 2 и 4,

во втором—1, 2 и 4, что характерно для ряда  $(h^2+k^2+hk-1)/3$  (табл. 12). Это дает основания не принимать во внимание соотношение  $Q_1:Q_2 \approx 9:16$ , что соответствовало бы индексам 003 и 004, и приписать обоим линиям индексы 10l, а  $Q_3$ —индекс 110.

Таким образом,

$$A = \frac{1090}{3} = 363,3.$$

Следовательно,

$$Q_{00l_1} = Q_1 - A = 65; \quad Q_{00l_2} = Q_2 - A = 401; \quad Q_{00l_1}:Q_{00l_2} \approx 4:25.$$

Поскольку  $Q_{00l_1}$  и  $Q_{00l_2}$  должны относиться друг к другу, как квадраты целых чисел, простейшие индексы, которые можно им приписать—002 и 005, т. е. линии  $Q_1$  следует приписать индекс 102, а  $Q_2$ —105;  $C \approx \frac{1}{25}(Q_2 - A) \approx 16$ . Прежде всего интересно

посмотреть, присутствуют ли отражения типа 00l, для которых  $Q=C l^2$  (при этом следует иметь в виду, что из-за неблагоприятного фактора повторяемости их интенсивность обычно невелика). Удастся найти только  $Q_5=Q_{009}$  и  $Q_8=Q_{0012}$ . Представляет интерес также ряд  $Q_{10l}$ , так как при  $A \gg C$  он должен включать большое число членов. Расчет показывает, что индексы типа 10l могут быть приписаны  $Q_4, Q_8, Q_{15}, Q_{17}, Q_{26}$ . Зная ориентировочные значения  $A$  и  $C$ , нетрудно провести индцирование остальных линий рентгенограммы (табл. 15). При этом уже в самом начале обращало на себя внимание, что среди отражений  $hkl$  присутствовали только линии с  $h-k=3n$ , среди 10l—с  $l \neq 3n$  и среди 00l—с  $l=3n$ . Эти запреты характерны для ромбоэдрической ячейки, для которой (при индцировании в гексагональной установке) возможны только индексы, удовлетворяющие условию  $h-k+l=3n$ . Поскольку линии с индексами  $h0l$  и  $0kl$  на рентгенограммах порошка совпадают, а может присутствовать (при  $h \neq \neq 3n$ ) только одна из них (точнее или  $h0l$  и  $0k\bar{l}$  или  $h\bar{0}l$  и  $0kl$ ), то это следует учесть при написании индексов. Коэффициент  $m$  (отношение числа возможных линий к числу найденных) равен 2, т. е. довольно сильно отличается от 1, отсутствуют линии с индексами определенного типа (с  $l=1, 2, 3, 4, 6, 10, 11$  и т. д.). Параметр  $M_{20}=16$ .

В некоторых случаях малая химическая стойкость соединений делает невозможным точное экспериментальное определение плотности. Приблизительно объем, приходящийся на формульную единицу, может быть вычислен по аддитивной схеме:  $V_{AB}=V_A+V_B$ , где  $V_{AB}, V_A$  и  $V_B$ —объемы, приходящиеся на формульную единицу. Может быть использован и расчет по ионным инкрементам, предложенный Бильцем. Если не происходит резких изменений координационных чисел, то объем сложных окисных соединений равен сумме объемов исходных окислов, например,  $V_{Ba_3Tm_2O_8} \approx 3V_{BaO}+2V_{Tm_2O_3} = 270,5 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = V_{\text{ячейки}}/V_{Ba_3Tm_2O_8} =$

$= 793,2/270,5 = 2,93 \approx 3$ . Для ромбоэдрической ячейки в гексагональной установке минимальная кратность правильных систем точек равна 3, т. е. найденная ячейка имеет минимальный возможный объем.

К сожалению, далеко не всегда отмеченные критерии правильности индцирования используются авторами работ, в которых параметры решетки определяются индцированием рентгенограмм порошка.

Рассмотрим несколько наиболее характерных примеров. В табл. 16 приведены данные для  $\beta\text{-RbYb}(\text{MoO}_4)_2$ . Рентгенограмм

Таблица 16

Результаты индцирования  $\beta\text{-RbYb}(\text{MoO}_4)_2$

Данные Мохосоева и сотр.				RbYb (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O		α-RbYb (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *	
l	10 <sup>4</sup> /d <sub>3</sub> <sup>2</sup>	hkl	10 <sup>4</sup> /d <sub>B</sub> <sup>2</sup>	l	10 <sup>4</sup> /d <sup>2</sup>		
30	93	001	94	100	92	—	—
12	373	002, 300	374, 381	5	366	40	384
48	548	310, 202	551, 543	5	531	100	551
7	596	221	602	15	597	—	—
22	970	113	969	60	967	—	—
100	1056	500, 402	1059, 1052	50	1056	85	1058
30	1144	300, 501, 213	1144, 1153, 1138	40	1104	90	1149
5	1493	004	1497	{ 15	1488	—	—
				{ 15	1518	—	—
5	1565	422	1560	20	1573	—	—
5	1695	512	1687	5	1663	20	1700
12	1901	503, 602	1901, 1899	5	1879	20	1904
10	2072	700	2075	{ 2	2083	—	—
				{ 5	2128	—	—
25	2202	620, 612	2206, 2196	5	2231	45	2206
20	2701	800	2711	{ 25	2657	—	—
				{ 10	2747	—	—
12	2841	720, 225	2838, 2848	—	—	35	2851

\* В. К. Рыбаков, В. К. Трунов. ЖНХ, 14, 1320, 1971.

ма проиндцирована в тетрагональной сингонии с  $a=17,74 \text{ \AA}$ ;  $c=13,34 \text{ \AA}$ . Совпадение вычисленных и экспериментальных значений  $Q$  удовлетворительное, но из примерно 140 линий, присутствие которых теоретически возможно, обнаружено (при  $Q_0 \leq \leq 2841$ ) только 23, т. е.  $m \approx 6$ ;  $M_{20} \approx 2,5$ . Уже одно это позволяет сделать вывод, что индцирование выполнено неверно. Проверка этих данных В. К. Рыбаковым показала, кроме того, что образец является двухфазным и содержит наряду с безводным двойным молибдатом его гидрат (табл. 16). Та же ошибка допущена при

\* М. В. Мохосоев, Е. И. Гетьман, Ф. П. Алексеев. ЖНХ, 14, 3205, 1969.

Индицирование рентгенограммы  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (излучение  $\text{CuK}\alpha$ )

№	$l$	$\text{Sin}^2\theta_3 \cdot 10^4$	$hkl$	$\text{Sin}^2\theta_B \cdot 10^4$
1	50	78	010	78
2	100	138	100	138
3	10	178	002	178
4	100	216	110	216
5	10	256	012	256
6	100	316	102	316
			020	312
7	100	392	112	394
8	50	494	121	494
			022	490
9	20	554	200	552
10	20	630	210	630
			122	630
11	20	678	211	674
12	50	747	031	746
13	50	840	130	840
14	20	908	221	908
15	30	1018	132	1018
16	50	1293	041	1293
17	50	1432	141	1431
			321	1598
18	50	1598	006	1598
19	20	1680	016	1680
20	20	1813	035	1814
21	20	1986	331	1988

индицировании рентгенограммы  $\text{Rb}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$ <sup>1</sup>. Число возможных линий ( $Q \leq 7984$ ) примерно в 10 раз больше обнаруживаемых экспериментально, причем величина  $m$  мало меняется для различных  $Q_{\text{макс}}$ . Если взять интервал  $Q \leq 2038$ , то  $m=8$ ; таким образом, и в этом случае ошибочность индицирования очевидна. Публикация подобных заведомо ошибочных результатов объясняется исключительно некритическим отношением авторов к полученным данным.

#### § 4. АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИНДИЦИРОВАНИЯ ДЕБАЕГРАММ РОМБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ (МЕТОД ХЕССА—ЛИПСОНА)

Квадратичная формула для ромбической сингонии имеет вид (19)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (27)$$

или

$$\sin^2 \theta_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2; \quad \left( A = \frac{\lambda}{4} \cdot \frac{1}{a^2} \text{ н т. д.} \right).$$

Нетрудно видеть, что

$$\sin^2 \theta_{h00} = Ah^2; \quad \sin^2 \theta_{0k0} = Bk^2;$$

$$\sin^2 \theta_{00l} = Cl^2; \quad \sin^2 \theta_{hkl} = \sin^2 \theta_{h00} + \sin^2 \theta_{0k0} + \sin^2 \theta_{00l}.$$

Отсюда следует, например,

$$\sin^2 \theta_{00l} = \sin^2 \theta_{hkl} - \sin^2 \theta_{h00}. \quad (28)$$

В основе метода Хесса—Липсона лежит предположение, что среди разностей  $\Delta \sin^2 \theta$  наиболее часто будут встречаться разности, соответствующие  $Ah^2$ ;  $Bk^2$ ;  $Cl^2$ . Таким образом, если мы найдем  $\Delta \sin^2 \theta$  (при этом можно будет ограничиться значениями  $\Delta \sin^2 \theta$ , меньшими какой-то определенной величины, например, 0,10—0,20) и выберем из них повторяющиеся наиболее часто, то, вероятно, эти значения  $\Delta \sin^2 \theta$  будут соответствовать  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , возможно, увеличенным в  $n^2$  раз. Величины  $\Delta \sin^2 \theta$  удобно представлять в виде графика, на котором по оси абсцисс отложены значения  $\Delta \sin^2 \theta$  (масштаб зависит от точности определения этих величин). На график наносят вертикальные отрезки, соответствующие  $\Delta \sin^2 \theta$ ; если разности встречаются повторно, высота отрезков соответственно увеличивается.

Рассмотрим конкретный пример применения метода Хесса—Липсона—индицирование рентгенограммы безводной буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ <sup>2</sup>. В табл. 17 приведены значения  $\sin^2 \theta$  и интенсивностей для  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

<sup>1</sup> Ф. П. Алексеев, Е. И. Гетьман, М. В. Мохосоев, Т. А. Угнвенко. ЖНХ, 16, 163, 1971.

<sup>2</sup> D. R. Dasgupta, B. K. Banerjee. «Proc. Nat. Inst. Sci. India», 22A, 140, 1956.

Составляем таблицу разностей  $Q_n - Q_m = \Delta Q$  (табл. 18). При составлении таблицы можно ограничиться разностями, не превышающими  $\Delta Q = 0,900$  или даже 0,400. При этом, конечно, следует вычислить возможно большее число  $\Delta Q$  (в таблице приведена только часть значений).

Представленный на рис. 29 график построен по всем значениям  $\Delta Q < 0,400$ . С наибольшей частотой повторяются  $\Delta Q$ , равные 76—78, 136—138 и 176—180. Такие значения  $Q$  есть и среди исходных  $Q_3$ . Среди значений  $\Delta Q < 78$  есть  $\Delta Q = 40$  и  $\Delta Q = 60$ . Они также повторяются довольно часто и равны разностям между 178 и 138, а также 138 и 78. Этим  $\Delta Q$  в списке  $Q_3$  нет.

Между количеством линий на рентгенограммах ромбических веществ и параметрами  $A$ ,  $B$ ,  $C$  обратной решетки (в единицах  $\sin^2 \theta$ ) имеет место следующее приближенное соотношение:

$$A \sim B \sim C \sim 0,4 \frac{\sin^2 \theta_{\text{макс}}}{\sqrt[3]{M^2}} \quad \text{или} \quad V \approx 4Md_{\text{мин}}^3,$$

где  $M$  — число линий на рентгенограмме в интервале углов от 0 до  $\theta_{\text{макс}}$  (или с  $d > d_{\text{мин}}$ ),  $V$  — объем ячейки.

Значения  $\Delta Q$  для  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 

n	m							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2	60							
3	100	40						
4	138	78	38					
5	178	118	78	40				
6	238	178	138	100	60			
7	314	254	214	176	136	76		
8	416	356	316	278	238	178	102	
9	476	416	376	338	298	238	162	60
10	552	492	452	414	374	314	238	136
11	596	536	496	458	418	358	282	180
12	669	609	569	531	491	431	355	253
13	762	702	662	624	584	524	448	346
14	830	770	730	692	652	592	516	414
15	940	880	840	802	762	702	626	524

Рис. 29. График  $\Delta \sin^2 \theta$  для  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 

Подставляя в это уравнение  $\sin^2 \theta_{\text{макс}} = 0,2$  и  $M = 21$ , находим  $A \sim B \sim C \sim 0,0105$ , т. е. порядок величины близок к выбранным  $\Delta Q$ , которые мы используем как квадраты периодов обратной решетки (в единицах  $\sin^2 \theta$ ). Приняв  $A = 0,0138$ ,  $B = 0,0078$  и  $C = 0,0178$ , мы можем проиндексировать большую часть линий (за исключением 11, 12, 14, 15, 21).

То что часть линий не индексируется, свидетельствует о не совсем правильном выборе параметров ячейки; по крайней мере один из них должен быть увеличен. Посмотрим, встречаются ли среди  $\Delta Q$  величины, близкие к 19,5; 34,5; 44,5 ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ , деленные на 4). Как нетрудно видеть, только 44 встречается один раз, а остальные величины и вовсе не встречаются. Это, возможно, свидетельствует о необходимости увеличения периода  $C$  в 2 раза. Если принять  $A = 0,0138$ ,  $B = 0,0078$ , а  $C = 0,00445$ , то индексируются все линии, причем те из них, которые индексировались с  $C = 0,0178$ , имеют четный индекс  $l$ . Из таблицы индексирования видно, что возможны любые комбинации индексов  $hkl$ , исключая  $00l$  с  $l \neq 2n$  (это соответствует пространственной группе  $P222_1$ ).

Если взять параметры  $a = 6,533 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,730 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,54 \text{ \AA}$ , рассчитанные из  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , то получаем  $\rho_v = 2,05$  при  $Z = 4$ , что достаточно близко к  $\rho_v = 2,1 \text{ г/см}^3$ .

В данном случае индексирование по методу Липсона облегчалось тем, что, как оказалось, безводная бора имеет примитивную

ячейку, т. е. систематических погасаний почти нет. Для непримитивных ячеек  $\Delta Q$ , равные  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , полностью или частично отсутствуют, тем более, что величины  $4A$ ,  $4B$  и  $4C$ , которые могут присутствовать и встречаться довольно часто, будут значительно больше минимальных  $Q$ . Это затрудняет применение метода Липсона для непримитивных ромбических ячеек.

Предложены и другие методы индирования дебаеграм ромбических кристаллов, но они не нашли широкого применения, и мы их рассматривать не будем.

## § 5. ИНДИЦИРОВАНИЕ ДЕБАЕГРАММ МЕТОДОМ ИТО

Как уже указывалось, совокупность векторов, направления которых совпадают с нормальными к плоскостям в кристаллической решетке, а величина обратно пропорциональна межплоскостным расстояниям, образуют обратную решетку. При исследовании монокристаллов удается определить пространственное расположение узлов обратной решетки, из рентгенограмм порошка — только набор расстояний до узлов обратной решетки. Зная параметры прямой решетки, можно рассчитать параметры обратной решетки, и наоборот. Для этого могут быть использованы следующие соотношения (звездочкой отмечены параметры обратной решетки):

$$\begin{aligned} \cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}; & \cos \alpha &= \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*}; \\ \cos \beta^* &= \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha}; & \cos \beta &= \frac{\cos \gamma^* \cos \alpha^* - \cos \beta^*}{\sin \gamma^* \sin \alpha^*}; \\ \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}; & \cos \gamma &= \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*}; \\ a^* &= \frac{bc \sin \alpha}{V}; & a &= \frac{b^* c^* \sin \alpha^*}{V^*}; \\ b^* &= \frac{ca \sin \beta}{V}; & b &= \frac{c^* a^* \sin \beta^*}{V^*}; \\ c^* &= \frac{ab \sin \gamma}{V}; & c &= \frac{a^* b^* \sin \gamma^*}{V^*}; \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} V^* &= a^* b^* c^* (1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*)^{1/2}; \\ V &= abc (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}. \end{aligned} \quad (30)$$

Приведенные соотношения даны для триклинной решетки и при повышении симметрии значительно упрощаются. Задача индирования дебаеграммы для кристаллов любой сингонии сводится к нахождению параметров  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  в уравнении

$$\begin{aligned} 1/d^2 &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + \\ &+ 2kl \cos \alpha^* + 2hla^* c^* \cos \beta^*. \end{aligned} \quad (31)$$

Введя соответствующие обозначения, получим

$$Q_{hkl} = h^2 A + k^2 B + l^2 C + hkD_1 + klD_2 + hlD_3 \quad (32)$$

( $Q_{hkl}$  может быть выражено как в  $1/d^2$ , так и в  $\sin^2 \theta$ ).

Каждое значение  $1/d^2$ , находимое из порошкограммы, соответствует величине одного из векторов обратной решетки. Если мы правильно зададим три вектора обратной решетки, их величину и направление, то сможем найти все узлы обратной решетки, в том случае, если она является примитивной. Ито был предложен метод выбора шести линий на рентгенограмме, определяющих длину и направление трех некопланарных векторов обратной решетки. В качестве векторов обратной элементарной ячейки можно выбрать три любых некопланарных вектора, однако такая элементарная ячейка может не быть примитивной.

Для двумерной обратной решетки, построенной, например, на векторах  $a^*$  и  $b^*$ , справедливо следующее соотношение:

$$Q_{hko} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* \quad (33)$$

или

$$Q_{hko} = h^2 A + k^2 B + hkD_1, \quad (34)$$

$$Q_{hko} + Q_{h\bar{k}o} = 2(Q_{h00} + Q_{0ko}), \quad (35)$$

а также

$$Q_{hko} - Q_{h\bar{k}o} = 2hkD_1. \quad (36)$$

Задав два небольших значения  $Q$  в качестве  $Q_{100} = A$  и  $Q_{010} = B$ , мы затем можем, используя соотношение (37), определить величину  $D_1$ , если только выбрать пары значений  $Q$ , удовлетворяющих условиям (36). Если полученная двумерная ячейка примитивная, то любое значение  $Q$ , не принадлежащее к группе  $Q_{hko}$ , будет совместно с  $Q_{100}$  и  $Q_{010}$  образовывать тройку некопланарных векторов. Из этой совокупности векторов выбирают  $Q_{001}$  и аналогичным образом определяют углы между векторами  $a^*$  и  $b^*$ , точнее, зависящие от них  $D_2$  и  $D_3$ . Если заданная таким образом обратная решетка примитивна, то, рассчитав значения  $Q_{hkl}$ , мы проиндицируем всю рентгенограмму. Если же она не примитивна, то проиндицируется только часть линий —  $1/n$  от их числа, где  $n$  — число узлов на ячейку. В этом случае индирование должно быть проведено заново.

Найденная таким образом элементарная примитивная обратная ячейка задает все узлы обратной решетки, но может и не обладать ее симметрией, однако, построив трехмерную обратную решетку, можно выбрать решетку, учитывающую симметрию.

Рассмотрим конкретный случай индирования рентгенограммы порошка методом Ито — индирование  $KVO_3 \cdot H_2O_2$ <sup>1</sup>.

В таблице 19 приведены значения  $Q = \sin^2 \theta \cdot 10^4$  для этого соединения. Линии на рентгенограмме были несколько размыты; но часть из них выделялась своей резкостью, на основании чего было предположено, что они относятся к одной зоне  $Q_{hk0}$  (в таблице они выделены). Это не является обязательным приемом, но выделение линий, отличающихся резкостью или текстурованных, очень часто помогает выделению зоны  $Q_{h00}$  или  $Q_{hk0}$ .

Таблица 19

Индирование рентгенограммы  $KVO_3 \cdot H_2O_2$

№	$Q_3$	$hkl$	$Q_B$	№	$Q_3$	$hkl$	$Q_B$
1	165,9	100	166,1	17	935,8	020	936,0
2	175,1	001	175,5	18	1005,5	02 $\bar{1}$	1005,1
3	261,2	$\bar{1}\bar{1}0$	261,1	19	1045,2	$2\bar{2}0$	1044,1
4	356,0	101	356,6	20	1092,4	$\bar{1}21$	1091,0
		01 $\bar{1}$	356,3	21	1103,3	$\bar{1}\bar{1}2$	1104,7
5	463,9	011	462,7	22	1147,7	$2\bar{2}\bar{1}$	1143,5
6	474,0	$\bar{1}\bar{1}1$	474,8	23	1178,2	210	1176,4
7	539,0	110	539,1	24	1217,9	021	1217,9
8	620,6	$2\bar{1}0$	620,4	25	1277,0	$2\bar{1}2$	1276,0
9	643,9	$11\bar{1}$	646,4	26	1312,1	$3\bar{1}0$	1313,2
10	665,5	200	664,4	27	1367,1	$2\bar{1}2$	1368,8
11	701,9	002	702,0	28	1380,6	120	1380,1
12	773,7	$2\bar{1}\bar{1}$	772,5	29	1436,8	$12\bar{1}$	1434,2
13	823,4	120	824,1			$211$	1435,1
14	835,4	$10\bar{2}$	838,1	30	1479,9	$3\bar{1}\bar{1}$	1479,2
15	869,5	201	869,9	31 <sup>раз</sup>	1497,0	$300$	1494,9
16	899,2	$\bar{1}102$	898,1			$3\bar{1}1$	1494,6

Среди этого набора  $Q_1$  и  $Q_3$  имеют наименьшие значения, они принимаются за  $Q_{100}$  и  $Q_{010}$ . Находим соотношения типа

$$m^2 Q_{hkl} = n^2 Q_{h_1 k_1 l_1}; \quad 4Q_1 \approx Q_{10};$$

$$9Q_1 \approx Q_{31}; \quad 4Q_3 \approx Q_{19}.$$

Отыскание таких соотношений, соответствующих отражениям разных порядков от одного семейства плоскостей, позволяет уточнить значения  $Q$  первых линий.

<sup>1</sup> P. M. De Wolff. «Acta Cryst.», 10, No. 9, 590, 1957.

Итак,

$$Q_{100} = 166,1, \quad Q_{010} = 261,1$$

$$Q_{200} = 664,4, \quad Q_{020} = 1044,1,$$

$$Q_{300} = 1494,9.$$

Переходим к отысканию  $Q$ , удовлетворяющих уравнениям (36):

$$Q_{hko} + Q_{h\bar{k}o} = 2(Q_{h00} + Q_{0ko}),$$

и прежде всего с  $hk0$ , равными 110, 120, 210, т. е. с небольшими  $hk$ :

$$2(Q_{100} + Q_{010}) = 854,4.$$

Линиями  $Q_{110}$  могут быть только  $Q < 427,2$ , т. е. 175,1 и 356,0 — обе не относятся к зоне, выделенной по резкости линий. Отражения с  $Q = 854 - 175 = 679$  и  $854 - 356 = 498$  в списке отсутствуют, т. е. по крайней мере одной из линий  $\bar{1}\bar{1}0$  и  $110$  на рентгенограмме нет.

Так же проверяем линии  $\bar{1}20$  и  $120$ ,  $2\bar{1}0$  и  $210$ . Находим, что

$$2(4Q_{100} + Q_{010}) \approx Q_7 + Q_{26}.$$

Это позволяет вычислить в уравнении (35)

$$Q_{hko} = Ah^2 + Bk^2 + D_1 hk$$

величину  $D_1$  в дополнение к известным  $A = Q_{100}$  и  $B = Q_{010}$ , так как

$$D_1 = \frac{Q_{hko} - Q_{h\bar{k}o}}{2hk} = \frac{Q_{26} - Q_7}{4} = 193,5.$$

Находим все возможные значения  $Q$  зоны  $hk0$ <sup>1</sup>:

1044,4	824,1	936,0	1380,1			
1313,2	620,4	261,1	234,0	539,1	1176,4	
			0	166,1	664,4	1494,9.

Затем аналогичным образом комбинируем линию  $Q_1 = Q_{100}$  с оставшимися линиями (в первую очередь с небольшими  $Q$ ) и находим еще одну зону ( $Q_{h0l}$ )<sup>1</sup>:

1426,4	898,1	702,0	838,1	1306,4		
869,9	356,6	175,5	326,6	809,9		
		0	166,1	664,4	1494,9.	

Вообще говоря, в качестве единичных векторов  $A$ ,  $B$  и  $C$  могут быть выбраны в каждой зоне любые две пары, ближайšie к

<sup>1</sup> Выделены  $Q$ , присутствующие на рентгенограмме.

началу отсчета. В первой зоне это могут быть, например, 166,1; 539,1; 234,0; 261,1 и т. д. Однако при выборе наименьших значений  $A$ ,  $B$  и  $C$  мы выбираем между ними углы, более близкие к  $90^\circ$ .

Для поисков третьей зоны могут быть использованы значения  $Q_{010}$ , равные 234,0 и 261,1 (тем самым мы одновременно меняем и  $D_1$ ). Так удается найти следующую зону  $Q_{0kl}$ :

	1042,4	702,0	829,6	1425,2
1217,9	462,7	175,5	356,3	1005,1
		0	234,0	936,0.

Таким образом, мы имеем 3 зоны:  $Q_{hko}$ ,  $Q_{hol}$ ,  $Q_{0kl}$ , т. е. нам известны величины  $A=166,1$ ;  $B=234,0$ ;  $C=175,5$  и  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ , определяющие углы между ними:

$$D_1 = \frac{539,1 - 261,1}{2} = 139,0; \quad D_2 = \frac{356,6 - 326,0}{2} = 15,0;$$

$$D_3 = \frac{462,7 - 356,3}{2} = 53,2.$$

Для проверки правильности найденных параметров решетки и подтверждения, что выбранная ячейка является примитивной, следует провести индицирование всех линий рентгенограммы. При этом для двумерных зон индицирование уже приведено. Так, для зоны

$h \backslash k$	-3	-2	-1	0	1	2	3
2	—	1044,4	824,1	936	1380,1	—	—
1	1313,2	620,4	261,1	234,1	539,1	1176,4	—
0	1494,9	664,1	166,1	0	166,1	664,1	1494,9

т. е. для  $Q=620,4$ , индексами  $hk0$  будут  $\bar{2}10$  или  $\bar{2}10$ . Это позволяет сразу внести в таблицу индексы двумерных зон. Для расчета трехмерных значений  $Q_{hkl}$  следует воспользоваться формулой (33):

$$Q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + D_1hk + D_2hl + D_3kl.$$

Вычислим, например, значения  $Q_{111}$ ,  $Q_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$ ,  $Q_{1\bar{1}\bar{1}}$  и  $Q_{\bar{1}1\bar{1}}$ . Для всех четырех линий сумма первых трех слагаемых будет одинакова:  $\Sigma=576,6$ . Из предыдущего уравнения следует

$$Q_{111} = \Sigma + D_1 + D_2 + D_3 = 782,8;$$

$$Q_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} = \Sigma - D_1 - D_2 + D_3 = 474,8 = Q_6;$$

$$Q_{1\bar{1}\bar{1}} = \Sigma - D_1 + D_2 - D_3 = 398,4;$$

$$Q_{11\bar{1}} = \Sigma + D_1 - D_2 - D_3 = 646,4 = Q_9.$$

Аналогично рассчитываются значения  $Q$  и с другими индексами<sup>1</sup>.

В заключение следует подчеркнуть, что для успеха в случае применения способа Ито следует иметь возможно точные значения  $\sin^2 \theta$  — с точностью до пятого или, по крайней мере, четвертого знака после запятой. Кроме того, необходимо иметь значения  $\sin^2 \theta$  для возможно малых  $\theta$ . Оба требования выполняются только при использовании фокусирующих камер-монокроматоров.

Построив трехмерную обратную решетку, мы можем выявить и возможное повышение симметрии. Одним из указаний на более высокую симметрию является совпадение значительного числа линий с разными индексами.

По найденным значениям  $A=ka^{*2}$ ,  $B=kb^{*2}$ ,

$$C=kc^{*2}, \quad D_1=2ka^*b^* \cos \gamma^*, \quad D_2=2kb^*c^* \cos \alpha^*,$$

$$D_3=2ka^*c^* \cos \beta^*, \quad k = \frac{\lambda^3}{4}$$

рассчитываем  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\cos \alpha^*$ ,  $\cos \beta^*$ ,  $\cos \gamma^*$ ; а затем по формулам (31) вычисляем параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  прямой решетки. Контролем правильности определения параметров может служить расчет плотности и сравнение ее с экспериментальной:

$$a = 5,86 \text{ \AA}, \quad b = 6,39 \text{ \AA}, \quad c = 5,43 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 110,55^\circ, \quad \beta = 97,11^\circ, \quad \gamma = 89,90^\circ.$$

Представляется, что метод Ито принципиально может быть использован для индицирования рентгенограммы порошка любого вещества. Тем не менее он применяется сравнительно редко и не всегда приводит к успеху.

Можно указать три причины, препятствующие широкому использованию метода Ито:

1. Экспериментально определяются не все возможные значения межплоскостных расстояний ( $d$ ) для интервала  $d \geq d_{\text{мин}}$ . Очень часто отсутствуют данные, относящиеся к небольшим значениям углов  $\theta$  (большим  $d$ ), и не могут быть зафиксированы значения  $d$ , которым отвечает интенсивность ниже определенного предела.

2. Часть величин  $d_{hkl}$  может иметь очень близкие значения, и на рентгенограммах соответствующие им линии совпадают.

3. Значительные вычислительные трудности при воссоздании трехмерной обратной решетки (на базе элементарной ячейки с минимальным объемом, но возможно заниженной симметрией) и последующем переходе к ячейке с более высокой симметрией.

<sup>1</sup> Знаки  $D$ , рассчитанных из двумерных зон, не определены, поэтому при расчете  $Q_{111}$  необходимо проверить два варианта: все  $D > 0$  или все  $D < 0$ .

Этот метод обычно дает надежные результаты. Основное затруднение — подбор изоструктурного соединения, для которого имелись бы надежные данные. Первоначально производится сопоставление расположения линий при небольших углах. В том слу-

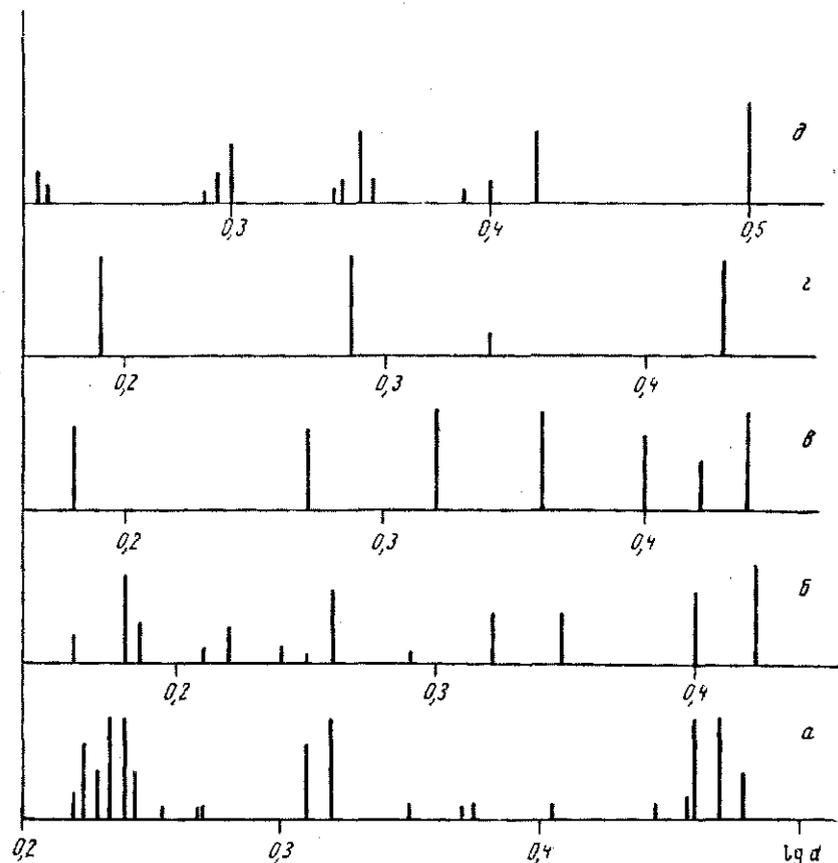
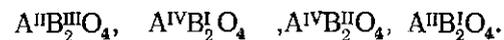


Рис. 30. Штрихдиаграммы соединений типа:  
а — SrSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; б — CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; в — α—CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; г — SrV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; д — BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

чае, когда удается подобрать такое соединение, используется совпадение индексов линий с близкими значениями *d*. Изоструктурные соединения подбираются среди веществ аналогичного состава с примерно теми же соотношениями ионных радиусов.

Рассмотрим индцирование дебаграммы SrSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> методом подбора изоструктурного соединения. Такое соединение следует искать среди соединений типа АВ<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и АВ<sub>2</sub>F<sub>4</sub>:



У трех последних соединений размеры атома А обычно меньше размеров атома В. Поэтому в первую очередь ограничимся соединениями типа A<sup>IV</sup>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>4</sub> (т. е. такими, у которых r<sub>А</sub> > r<sub>В</sub>).

На рис. 30 приведены штрихдиаграммы SrSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и ряда типичных соединений АВ<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SrV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Как видно из рисунка, наибольшее сходство наблюдается между штрихдиаграммами CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и SrSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, особенно если учесть изменение объема, которое должно было привести к сдвигу линий SrSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> вправо.

Сопоставим рентгенометрические данные для этих соединений (табл. 20). Из таблицы видно, что первым ярким линиям на рентгенограмме CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> соответствуют яркие двойные линии в случае SrSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. У феррита кальция, имеющего ромбическую решетку, каждая из этих линий является суммарной линией, соответствующей отражению от двух плоскостей. Следующим трем линиям феррита кальция с индексами 131, 311+420 и 141 соот-

Таблица 20

Рентгенометрические данные для CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и SrSm<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		SrSm <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	Q <sub>3</sub> *	<i>hkl</i>	Q <sub>в</sub> *
100	{ 040 320	40 100	0,1110 0,1162	040 320	0,1096 0,1158
65	{ 121 201	100 20	0,1192 0,1207	121 201	0,1188 0,1208
—	211	5	0,1285	211	0,1277
20	131	10	0,1545	131	0,1530
25	{ 311 420	5 5	0,1760 0,1820	311 420	0,1768 0,1846
15	141	5	0,2010	141	0,2010
40	{ 241 401	100 70	0,2316 0,2387	241 401	0,2304 0,2388
20	260	5	0,2883	260	0,2859
—	251	5	0,2906	251	0,2921
—	530	5	0,3100	530	0,3072
20	360	40	0,3262	002	0,3262
—	600	100	0,3355	360	0,3350
20	{ 161 441	100 40	0,3393 0,3479	161 441	0,3380 0,3483
25	{ 002 521	70 70	0,3539	600 521	0,3536 0,3545
15	261	20	0,3671	261	0,3674

\* В кХ<sup>-2</sup>.

ветствуют линии  $\text{SrSm}_2\text{O}_4$  со значениями  $Q$ : 0,1545 (131), 0,1760 и 0,1820 (311 и 420), 0,2010 (141). Из  $Q_{131}$  и  $Q_{141}$  можно вычислить (хотя и не очень точно) величину  $Q_{010}$ :

$$Q_{010} = \frac{Q_{141} - Q_{131}}{7} = 0,00665.$$

Зная  $Q_{010}$ , находим  $Q_{040} = 0,1063$ . Точность вычисления невелика, так как экспериментальные ошибки в определении  $Q_{131}$  и  $Q_{141}$  могут суммироваться и затем примерно удваиваются. Ближайшая к 0,1063 экспериментальная величина равна 0,1110; ей и приписывается индекс 040. В таком случае следующей линии  $Q = 0,1162$  следует приписать индекс 320 (на дебаеграмме феррита кальция эти две линии сливаются). Теперь мы можем уточнить величину  $Q_{010}$  и вычислить  $Q_{100}$ :

$$Q_{010} = 0,00695,$$

$$Q_{100} = \frac{Q_{320} - Q_{020}}{9} = 0,0098.$$

В свою очередь это позволяет проиндексировать  $Q = 0,1760$  и  $Q = 0,1820$ . У феррита кальция эти линии сливаются и им соответствуют индексы 311 и 420:

$$Q_{420} = 16Q_{100} + 4Q_{010} = 0,1846, \text{ т. е. } Q_{311} = 0,1760.$$

Поскольку  $Q_{120} = 0,0376$  меньше  $Q_{200} = 0,0392$ , то

$$Q_{121} = 0,1192, \text{ а } Q_{201} = 0,1207.$$

Из  $Q_{131}$ ,  $Q_{311}$ ,  $Q_{141}$ ,  $Q_{201}$  и  $Q_{121}$  мы теперь можем вычислить  $Q_{001}$  (приблизительно). Опуская промежуточные выкладки, получаем  $Q_{001} = C_{\text{ср}} = 0,0813$  (из  $Q_{121} = 0,0815$ ;  $Q_{311} = 0,0808$ ;  $Q_{201} = 0,0816$ ;  $Q_{141} = 0,0802$  и  $Q_{131} = 0,0822$ ). Разброс достаточно велик, но для последующего индексирования эта точность достаточна. Расщепление линий на рентгенограмме  $\text{SrSm}_2\text{O}_4$  по сравнению с ферритом кальция свидетельствует о значительном изменении отношения параметров. Поэтому непосредственное сопоставление  $d$  затрудняется. Однако группе линий феррита кальция с индексами 360, 600, 161, 441, 002, 521, 261 соответствуют линии  $\text{SrSm}_2\text{O}_4$  с  $Q$ , равными 0,3262—0,3671. Используя найденные ранее значения  $A$ ,  $B$  и  $C$ , производим индексирование до  $Q = 0,3671$ , в основном пользуясь индексами линий феррита кальция. По вновь проиндексированным линиям уточняем значения параметров, используя которые, индексируем оставшуюся часть дебаеграммы  $\text{SrSm}_2\text{O}_4$ . Конечно, при этом можно не ограничиваться теми индексами, которые указаны для  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , но необходимо соблюдать правила запрета для пространственной группы  $Pnam$ , найденной для  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . Конечные значения параметров решетки  $\text{SrSm}_2\text{O}_4$ :  $a = 10,11 \text{ \AA}$ ;  $b = 12,11 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,510 \text{ \AA}$ .

На приведенном примере видны основные трудности индексирования с использованием изоструктурного соединения: трудность подбора такого соединения, наложение линий с разными индексами, изменение взаимного расположения линий при сравнительно небольшом изменении отношения параметров и, наконец, изменение относительной интенсивности линий вследствие разной рассеивающей способности атомов в обоих соединениях; разница в координатах практически не скажется на интенсивностях первых линий. Однако несмотря на все эти трудности, проведенное достаточно тщательно индексирование по дебаеграмме изоструктурного соединения дает надежные результаты.

Некоторую помощь при этом могут оказать соответствующие таблицы в справочнике Л. И. Миркина, хотя они и охватывают только вещества, кристаллизующиеся в кубической, тетрагональной и гексагональной сингониях. Еще раз напомним, что можно пытаться индексировать только дебаеграммы однофазных препаратов (или, по крайней мере, дебаеграммы многофазных препаратов, но только после предварительного рентгенофазового анализа).

## § 7. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГОМОЛОГИИ ПРИ ИНДЕЦИРОВАНИИ ДЕБАЕГРАММ

Многие сложные структуры можно рассматривать как искажение более простых структур с высокой симметрией. Иногда при этом следует изменить направление и величину векторов решетки, что приводит к изменению индексов линий на дебаеграмме. Такая же задача возникает и при описании одной и той же ячейки в разных установках. Допустим, что векторы новой ячейки  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  связаны с векторами исходной ячейки  $\mathbf{a}_0$ ,  $\mathbf{b}_0$ ,  $\mathbf{c}_0$  следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= m_1 \mathbf{a}_0 + n_1 \mathbf{b}_0 + p_1 \mathbf{c}_0, \\ \mathbf{b} &= m_2 \mathbf{a}_0 + n_2 \mathbf{b}_0 + p_2 \mathbf{c}_0, \\ \mathbf{c} &= m_3 \mathbf{a}_0 + n_3 \mathbf{b}_0 + p_3 \mathbf{c}_0. \end{aligned} \quad (38)$$

Тогда плоскости с индексами  $h_0 k_0 l_0$  в первой ячейке будут в новой ячейке соответствовать индексы  $hkl$ , вычисляемые по соотношениям

$$\begin{aligned} h &= m_1 h_0 + n_1 k_0 + p_1 l_0, \\ k &= m_2 h_0 + n_2 k_0 + p_2 l_0, \\ l &= m_3 h_0 + n_3 k_0 + p_3 l_0. \end{aligned} \quad (39)$$

что сокращенно можно записать, используя матрицу:

$$h = \begin{vmatrix} h_0 & k_0 & l_0 \\ \times & \times & \times \\ m_1 & n_1 & p_1 \end{vmatrix}$$

$$k = \begin{vmatrix} m_2 & n_2 & p_2 \\ m_1 & n_1 & p_1 \\ m_3 & n_3 & p_3 \end{vmatrix}$$

$$l = \begin{vmatrix} m_3 & n_3 & p_3 \\ m_2 & n_2 & p_2 \\ m_1 & n_1 & p_1 \end{vmatrix}$$

Величина определителя  $D$  матрицы показывает, во сколько раз меняется объем ячейки при выборе новых векторов.

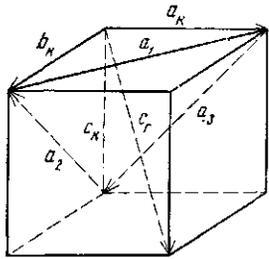


Рис. 31. Переход от кубической ячейки к гексагональной

Рассмотрим сначала переход от кубической ячейки к соответствующей ей гексагональной. Такой переход возможен, поскольку в кубической ячейке имеются оси 3-го порядка. Их направления совпадают с направлениями объемных диагоналей. Кратчайшими, перпендикулярными к оси 3, трансляциями будут трансляции по диагоналям граней кубической ячейки. Так как три направления в гексагональной ячейке равноценны, обозначим их  $a_1, a_2, a_3$ . Из рис. 31 видно:

$$a_1 = a_k - b_k; \quad a_2 = b_k - c_k;$$

$$a_3 = c_k - a_k; \quad c = a_k + b_k + c_k.$$

Как известно, иногда в гексагональной ячейке положение плоскости задается четырьмя индексами  $hkil$ , причем  $i = -(h+k)$ . Нетрудно видеть, что  $a_3 = -(a_1 + a_2)$ . Для вычисления индексов плоскостей в гексагональной установке записываем матрицу перехода:

$$h = \begin{vmatrix} h_0 & k_0 & l_0 \\ \times & \times & \times \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

Линия с индексами  $hk0$  (в кубической ячейке) на дебаеграмме является суммой линий с индексами  $hk0, h0l, 0kl$  и т. д., различающихся порядком и знаками индексов, что нужно иметь в виду при определении индексов той же линии в гексагональной установке. При этом плоскости, отличающиеся только порядком индексов и знаком  $l$ , будут иметь одно и то же межплоскостное расстояние и отражения от семейств этих плоскостей на дебае-

грамме будут сливаться (это, конечно, относится и к плоскостям с индексами  $hkil$  и  $\bar{h}\bar{k}\bar{i}\bar{l}$ ).

Рассмотрим пример перехода от одной ячейки к другой в том случае, когда коэффициенты  $m, n, p$  или часть их не являются целыми числами. Это имеет место, например, при сопоставлении ячейки  $Ti_5O_9$  с ячейкой рутила  $TiO_2$ . Соединение  $Ti_5O_9$  — член гомологического ряда  $Ti_nO_{2n-1}$  — имеет структуру, производную от структуры рутила. Так как избыточный (по сравнению с  $TiO_2$ ) атом титана внедряется в одну из октаэдрических пустот (центр которой в ячейке рутила имеет координаты  $0, 1/2, 1/2$ ), коэффициенты в одном из уравнений не являются целыми числами:

$$a = -a_0 + c_0; \quad b = a_0 + b_0 + c_0; \quad c = a_0 - \frac{3}{2}b_0 + \frac{1}{2}c_0.$$

Наиболее яркие линии дебаеграммы  $Ti_5O_9$  соответствуют линиям рутила; поэтому целесообразно рассчитать, какие же они будут иметь индексы в новой ячейке. Матрица перехода:

$$TiO_2 \text{ рутил}$$

$$h_0 \quad k_0 \quad l_0$$

$$\times \quad \times \quad \times$$

$$Ti_5O_9 \quad h = \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & -\frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$$

Линии с индексами  $101$  (одной из ярких линий на дебаеграмме рутила) будут в случае  $Ti_5O_9$  соответствовать следующие линии:

рутил	$Ti_5O_9$
$hkl$	$hkl$
1 0 1	0 2 3/2 (0 2 1 и 0 2 2)
1 0 $\bar{1}$	$\bar{2}$ 0 1/2 ( $\bar{2}$ 0 1 и 2 0 0)
0 1 1	1 2 $\bar{1}$
0 $\bar{1}$ 1	1 0 2.

В тех случаях, когда получаются дробные значения индексов ( $023/2$ ), на рентгенограмме возможно присутствие линий с ближайшими целочленными индексами ( $022$  и  $021$ ). Все члены гомологического ряда  $Me_nO_{2n-1}$  имеют однотипные матрицы перехода ( $n$  входит в состав некоторых коэффициентов). Это позволяет сразу рассчитать параметры решетки всех членов гомологического ряда и проиндексировать дебаеграммы этих соединений.

Когда исходная ячейка не искажена, переход к другой установке сопровождается увеличением количества индексов, которые

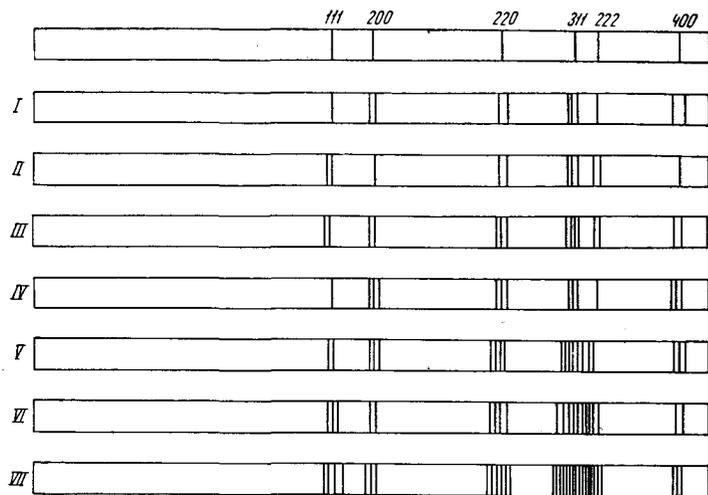


Рис. 32. Расщепление линий на дебаеграммах при искажении кубической гранецентрированной решетки

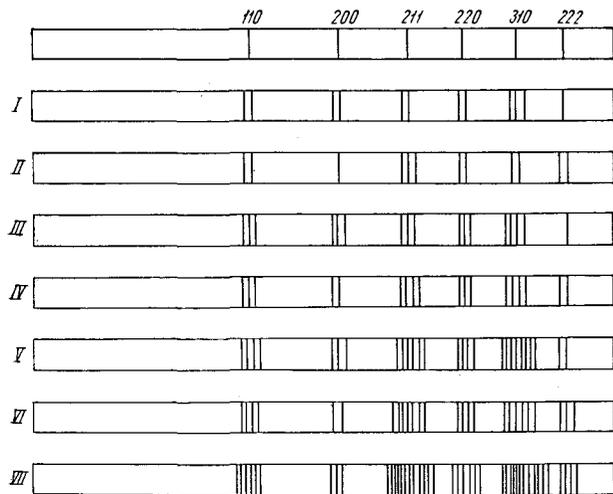


Рис. 33. Расщепление линий на дебаеграммах при искажении кубической объемно-центрированной решетки

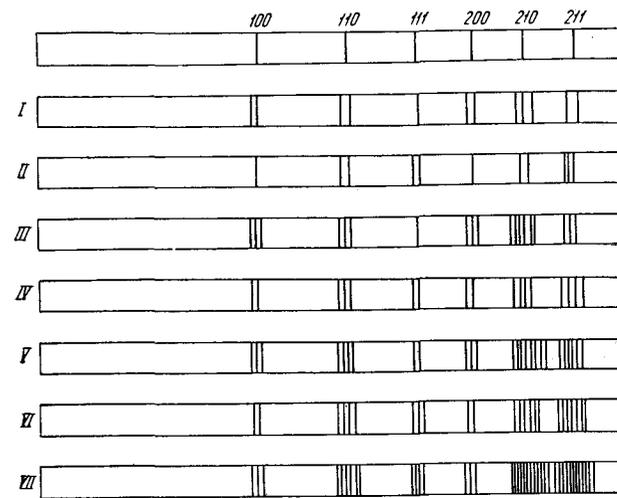


Рис. 34. Расщепление линий на дебаеграммах при искажении кубической примитивной решетки

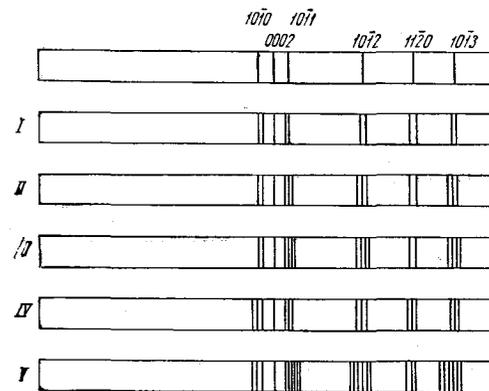


Рис. 35. Расщепление линий на дебаеграммах при искажении гексагональной решетки, соответствующей двухслойной плотнейшей упаковке

могут быть приписаны линиям дебаеграммы. При искажении решетки эти линии могут иметь различные значения  $d$  и вместо одиночных линий, присутствовавших на рентгенограмме вещества с неискаженной структурой, появляется группа линий. В зависимости от типа искажения решетки и индексов исходной линии число этих линий может быть различным, что позволяет решить и обратную задачу: установить тип искажения решетки по числу линий, образующихся вместо одиночных линий исходного вещества.

Этот вопрос был подробно рассмотрен В. И. Михеевым для исходных кубических ячеек (гранцентрированной, объемно-центрированной и примитивной) и гексагональной, соответствующей гексагональной плотнейшей упаковке (двухслойной). Таблицы, составленные В. И. Михеевым, значительно облегчают применение принципа гомологии. Эти таблицы приводятся ниже с небольшими изменениями.

На рис. 32—35 и в табл. 21—24 указано число линий, на которые расщепляются линии исходной ячейки (причем различной интенсивностью линий на этой стадии пренебрегают). В действительности возможно случайное совпадение линий, и число их может быть поэтому меньше. Для каждого типа расщепления указан номер, под которым в табл. 25—28 даются матрицы перехода к новой ячейке, индексы линий в новой установке и их относительная интенсивность (соотношение множителей повторяемости).

В большинстве случаев даны матрицы перехода к ячейке с наименьшим объемом и в стандартной установке, за исключением нескольких случаев, когда моноклинная базоцентрированная решетка приводится также в объемно-центрированном и гранцентрированном аспекте, так как для этих нестандартных установок наблюдается меньшее отклонение от ортогональности, что облегчает индентирование. В других случаях дается переход к новой решетке только в одной установке.

Таблица 21

Кубическая гранцентрированная решетка

№ типа искажения	Сингония	Число линий на дебаеграмме					
		111	200	220	311	222	400
1	тетрагон.	1	2	2	2	1	2
2	тригон.	2	1	2	3	2	1
3	ромбич.	2	2	3	4	3	2
4	ромбич.	1	3	3	3	1	3
5	монокл.	2	3	4	6	2	3
6	монокл.	3	2	4	7	3	2
7	трикл.	4	3	6	12	4	3

Таблица 22

Кубическая объемно-центрированная решетка

№ типа искажения	Сингония	Число линий на дебаеграмме					
		110	200	211	220	310	222
1	тетрагон.	2	2	2	2	3	1
2	тригон.	2	1	3	2	2	2
3	ромбич.	3	3	3	3	4	1
4	ромбич.	3	2	4	3	4	2
5	монокл.	4	3	6	4	8	2
6	монокл.	4	2	7	4	6	3
7	трикл.	6	3	12	6	12	4

Таблица 23

Кубическая примитивная решетка

№ типа искажения	Сингония	Число линий на дебаеграмме					
		100	110	111	200	210	211
1	тетрагон.	2	2	1	2	3	2
2	тригон.	1	2	2	1	2	3
3	ромбич.	3	3	1	3	6	3
4	ромбич.	2	3	2	2	4	4
5	монокл.	3	4	2	3	8	6
6	монокл.	2	4	3	2	6	7
7	трикл.	3	6	4	3	12	12

Таблица 24

Гексагональная решетка (двухслойная плотнейшая упаковка)

№ типа искажения	Сингония	Число на дебаеграмме							
		10 $\bar{1}$ 0	0002	10 $\bar{1}$ 1	1012	11 $\bar{2}$ 0	10 $\bar{1}$ 3	20 $\bar{2}$ 0	11 $\bar{2}$ 1
1	ромбич.	2	1	2	2	2	2	2	2
2	монокл.	2	1	3	3	2	3	2	4
3	монокл.	2	1	4	4	2	4	2	3
4	монокл.	3	1	3	3	3	3	3	3
5	трикл.	3	1	6	6	3	6	3	6

Принцип построения гомологических таблиц рассмотрим на примере кубической гранцентрированной решетки. В табл. 25 приведены семь типов искажения решетки. Тетрагонально искаженную решетку следует привести только в объемно-центрированном аспекте, для тригональной (ромбоэдрической) ячейки дан

## Кубическая гранецентрированная решетка

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			111	200	220	311	222	400
	кубическая <i>F</i>	100 010 001	111 4	200 3	220 6	311 12	222 4	400 3
1	тетрагональная <i>I</i>	1/2 1/2 0 1/2 -1/2 0 0 0 1	101 4	110 002 2 1	200 112 2 4	211 103 8 4	202 4	220 004 2 1
2	тригональная <i>R</i>	1/2 -1/2 0 0 1/2 -1/2 -1/2 0 1/2 1 1 1	0003 1 0111 3	10 $\bar{1}$ 2 3	01 $\bar{1}$ 4 3 11 $\bar{2}$ 0 3	10 $\bar{1}$ 5 11 $\bar{2}$ 3 3 6 20 $\bar{2}$ 1 3	0006 3 02 $\bar{2}$ 2 3	20 $\bar{2}$ 4 3
3	ромбическая <i>I</i>	1/2 -1/2 0 1/2 1/2 0 0 0 1	011 101 2 2	110 002 2 1	200 020 1 1 112 4	211 121 4 4 103 013 2 2	202 2 022 2	220 2 004 1
4	ромбическая <i>F</i>	100 010 001	111 4	200 020 1 1 002 1	220 202 2 2 022 2	311 131 4 4 113 4	222 4	400 040 1 1 004 1
5	моноклиная <i>I</i>	1/2 0 1/2 0 1 0 1/2 0 -1/2	011 110 2 2	10 $\bar{1}$ 101 1 1 020 1	200 002 1 1 12 $\bar{1}$ 121 2 2	21 $\bar{1}$ 211 11 $\bar{2}$ 2 2 2 112 130 031 2 2 2	220 022 2 2	20 $\bar{2}$ 202 1 1 040 1
	моноклиная <i>C</i>	1 0 0 0 1 0 -1/2 0 -1/2	110 11 $\bar{1}$ 2 2	20 $\bar{1}$ 020 1 1 001 1	20 $\bar{2}$ 200 1 1 021 22 $\bar{1}$ 2 2	31 $\bar{2}$ 31 $\bar{1}$ 13 $\bar{1}$ 2 2 2 130 11 $\bar{2}$ 111 2 2 2	22 $\bar{2}$ 220 2 2	40 $\bar{2}$ 040 1 1 002 1

Продолжение табл. 25

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			111	200	220	311	222	400
6	моноклиная <i>I</i>	1/2 -1/2 0 1/2 1/2 0 0 0 1	10 $\bar{1}$ 101 1 1 011 2	110 002 2 1	200 020 1 1 11 $\bar{2}$ 112 2 2	211 21 $\bar{1}$ 12 $\bar{1}$ 2 2 2 121 10 $\bar{3}$ 103 2 1 1 013 2	20 $\bar{2}$ 202 1 1 022 2	220 2 004 1
	моноклиная <i>C</i>	-1/2 1/2 1 1/2 1/2 0 1/2 -1/2 0	001 110 1 2 20 $\bar{1}$ 1	11 $\bar{1}$ 200 2 1	020 20 $\bar{2}$ 1 1 111 31 $\bar{1}$ 2 2	11 $\bar{2}$ 021 22 $\bar{1}$ 2 2 2 31 $\bar{2}$ 310 201 2 2 1 40 $\bar{1}$ 1	002 40 $\bar{2}$ 1 1 220 2	22 $\bar{2}$ 400 2 1
7	триклинная <i>P*</i>	1/2 1/2 0 0 1/2 1/2 1/2 0 1/2	010 001 100 111	101 110 011	211 0 $\bar{1}$ 1 121 10 $\bar{1}$ 112 110	221 102 212 021 122 210 111 201 111 120 111 012	020 002 200 222	202 220 022

\* Факторы повторяемости для всех линий одинаковы.

## Кубическая объемно-центрированная решетка

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы								
			110	200	211		220	310			222
	кубическая <i>I</i>	100 010 001	110 6	200 3	211 12		220 6	310 12			222 4
1	тетрагональная <i>I</i>	100 010 001	101 110 4 2	200 002 2 1	211 8	112 4	220 202 2 4	310 4	301 4	103 4	222 4
2	тригональная <i>R</i>	$\bar{1}\bar{1}0$ 011 $\bar{1}01$ 1/2 1/2 1/2	0111 3 1120 3	2021 3	$10\bar{1}2$ 3	$12\bar{3}1$ 6	0222 3 2240 3	$21\bar{3}2$ 6 3141 6			0441 3 0003 1
3	ромбическая <i>I</i>	100 010 001	101 110 2 2 011 2	200 020 1 1 002 1	211 4	121 4 112 4	202 022 2 2 220 2	310 2	130 2	301 2	222 4
4	ромбическая <i>F</i>	110 $\bar{1}\bar{1}0$ 001	020 200 1 1 111 4	220 002 2 1	202 2 311 4	022 2 131 4	400 040 1 1 222 4	113 4	331 4	402 2	042 2
5	моноклинная <i>I</i>	100 010 001	$10\bar{1}$ 101 1 1 110 011 2 2	200 020 1 1 002 1	211 2 121 2	$2\bar{1}\bar{1}$ 121 2 2 112 112 2 2	022 220 2 2 202 202 1 1	310 2	130 2	$30\bar{1}$ 1 103 103 1 1	222 2 222 2

Продолжение табл. 26

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы								
			110	200	211		220	310			222
5	моноклинная <i>C</i>	101 010 001	110 111 2 2 201 001 1 1	200 1 202 020 1 1	111 2 021 2	$3\bar{1}\bar{1}$ 221 2 2 312 112 2 2	220 222 2 2 402 002 1 1	310 2	130 2	131 2 201 1 403 203 1 1	422 2 022 2
6	моноклинная <i>F</i>	110 $\bar{1}\bar{1}0$ 001	020 200 1 1 111 111 2 2	220 002 2 1	$20\bar{2}$ 1 311 2	202 022 1 2 311 131 2 2 131 2	400 040 1 1 222 222 2 2	113 2	113 2	331 2 420 240 2 2	402 402 1 1 042 2
	моноклинная <i>C</i>	$00\bar{1}$ $\bar{1}\bar{1}0$ 1/2 1/2 1/2	001 020 1 1 110 111 2 2	021 201 2 1	112 2 130 2	111 131 2 2 221 200 2 1 202 1	002 040 1 1 220 222 2 2	022 2	041 2	$13\bar{2}$ 2 311 312 2 2	$20\bar{3}$ 201 1 1 241 2
7	триклинная <i>P*</i>	100 010 -1/2 -1/2 -1/2	100 010 110 101 011 111	001 201 021	110 210 121 211	$\bar{1}\bar{1}1$ 112 111 112 121 211 122 212	200 020 220 202 022 222	011 102 131 302	$01\bar{2}$ 031 132 311	101 032 301 312	$2\bar{2}1$ $2\bar{2}1$ 221 223

\* Факторы повторяемости для всех линий одинаковы.

## Кубическая примитивная решетка

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			100	110	111	200	210	211
	кубическая <i>P</i>	100 010 001	100 3	110 6	111 4	200 3	210 12	211 12
1	тетрагональная <i>P</i>	100 010 001	100 001 2 1	110 101 2 4	111 4	200 002 2 1	210 201 102 4 4 4	211 112 8 4
2	тригональная <i>R</i>	110 011 101 111	1011 3	0112 1120 3 3	0221 0003 3 1	2022 3	2131 1123 6 6	1014 1232 0330 3 6 3
3	ромбическая <i>P</i>	100 010 001	100 010 1 1 001 1	110 101 2 2 011 2	111 4	200 020 1 1 002 1	210 120 201 2 2 2 021 102 012 2 2 2	211 121 112 4 4 4
4	ромбическая <i>C</i>	110 110 001	110 001 2 1	200 020 1 1 111 4	201 021 2 2	220 002 2 1	310 130 2 2 221 112 4 4	311 131 4 4 202 022 2 2

Продолжение табл. 27

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			100	110	111	200	210	211
5	моноклинная <i>P</i>	100 010 001	100 010 1 1 001 1	110 011 2 2 101 101 1 1	111 111 2 2	200 020 1 1 002 1	210 120 021 2 2 2 012 201 201 2 1 1 102 102 1 1	211 211 121 2 2 2 121 112 112 2 2 2
6	моноклинная <i>C</i>	110 110 001	110 001 2 1	200 020 1 1 111 111 2 2	201 201 1 1 021 2	220 002 2 1	310 130 221 2 2 2 221 112 112 2 2 2	311 311 131 2 2 2 131 202 202 2 1 1 022 2
7	триклинная <i>P*</i>	100 010 001	100 010 001	110 110 011 011 101 101	111 111 111 111	200 020 002	210 210 120 120 021 021 012 012 201 201 102 102	211 211 211 121 121 121 121 112 112 112 112 211

\* Факторы повторяемости для всех линий одинаковы.

Гексагональная решетка (двухслойная плотнейшая упаковка)

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы							
			1010	0002	1011	1012	1120	1013		
	гексагональная <i>P</i>	100 010 110 001	1010 3	0002 1	1011 6	1012 6	1120 3	1013 6	2020 3	1122 6
1	ромбическая <i>C</i>	110 110 001	110 200 2 1	002 2	111 201 4 2	112 202 4 2	310 020 2 1	113 203 4 2	220 400 2 1	312 022 4 2
2	моноклиная <i>C</i>	110 110 001	110 020 2 1	002 1	111 111 021 2 2 2	022 112 2 2	130 200 2 1	113 113 2 2	040 220 1 2	202 202 1 1
3	моноклиная <i>C</i>	110 110 001	110 200 2 1	002 1	111 111 201 2 2 1	112 112 2 2	310 020 2 1	113 113 2 2	220 400 2 1	312 312 2 2
4	моноклиная <i>P</i>	100 001 010	100 001 1 1	020 1	110 011 2 2	120 021 2 2	101 102 1 1	130 031 2 2	200 002 1 1	121 122 2 2
5	триклинная <i>P</i> *	100 001 010	100 001 101	020	110 110 011 011 111 111	120 120 021 021 121 121	101 102 201	130 130 031 031 131 131	200 002 202	121 121 122 122 221 221

\* Факторы повторяемости для всех линий одинаковы.

переход к гексагональной ячейке, соответствующей примитивной ромбоэдрической. Ромбических и моноклиных ячеек, производных от кубической гранецентрированной, будет по две. Моноклиной ячейки, производной от тригональной (с осью *b*, соответствующей оси *c* тригональной ячейки) в данном случае не будет, так как в исходной ромбоэдрической ячейке перпендикулярно соответствующему направлению нет плоскости симметрии или параллельно ему нет четной оси симметрии.

Триклинная ячейка приводится только одна, с наименьшими трансляциями. На основе приведенных ячеек зачастую индицируются только наиболее яркие линии рентгенограммы, т. е. эти ячейки соответствуют субъячейкам. Увеличение параметров происходит либо из-за смещений атомов из идеальных позиций, либо из-за упорядоченного расположения атомов разного сорта по правильной системе точек, занимаемой в исходной структуре атомами одного сорта. Поэтому очень часто бывает необходимо найти параметры полной ячейки, при этом следует иметь в виду, что оси новой ячейки (исключая ромбические ячейки) могут иметь иные направления, нежели в субъячейке. Так, в гексагональной ячейке  $Tb_2O_{12}$ , производной от кубической гранецентрированной, оси истинной ячейки направлены по направлениям  $310$ ,  $120$ ,  $230$  и  $001$  исходной субъячейки.

Конечно, применение метода гомологии не ограничивается этими четырьмя исходными ячейками, он может быть применен и к другим случаям. Индексы линий в таких случаях рассчитываются по матрице перехода.

Индицирование методом гомологии можно разбить на несколько этапов:

- 1) подбор исходной решетки;
- 2) определение типа искажения исходной решетки;
- 3) проверка типа искажения и индицирование основных линий дебаеграммы;
- 4) поиски сверхструктуры.

При подборе исходной решетки, особенно для иных случаев, чем рассмотренные, целесообразно воспользоваться правилами подбора изоструктурного соединения.

Если искажение невелико, то определение типа исходной решетки достаточно однозначно. В противном случае возникают трудности при отнесении линий к той или иной группе (в особенности, если исходная ячейка гексагональная или кубическая гранецентрированная). Как уже указывалось, искажение структуры может сопровождаться (вследствие смещения атомов) появлением слабых дополнительных линий, отсутствующих на дебаеграмме вещества с исходной структурой. На первой стадии индицирования их не принимают во внимание. Только после определения параметров ячейки по основным линиям делается попытка индицирования слабых линий с увеличением одного или нескольких

параметров решетки в целое число раз, а иногда и с выбором новой ориентации осей.

Рассмотрим примеры индцирования методом гомологии дебаеграмм  $\text{LiUO}_3$ ,  $\varepsilon\text{-UO}_3$  и  $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ .

Таблица 29

Индцирование дебаеграммы  $\text{LiUO}_3$

№	$l$	$Q_3$	$Q_{\text{ср}}$	$h_0 k_0 l_0$	$hkl$	$Q_5$
1	100	633	633	100	101	634
2	80	1166	1271	110	012	1166
3	80	1376			110	1369
4	20	1605			111	003
5	60	2005	1805	200	021	2001
6	60	2535			202	2522
7	80	2976	2535	200	113	2966
8	30	3311			104	3296
9	60	3364	—	—	211	3370
10	60	3901	—	—	122	3902
11	40	4104	—	—	300	4104
12	40	4883	—	—	015	4898
13	40	5463	—	—	220	5472
14	60	5696	—	—	303	5702
15	80	6066	—	—	214	6034
16	80	6104	—	—	131	6106
17	60	6249	—	—	205	6267
18	30	6380	—	—	006	6389
19	60	6642	—	—	312	6638
20	80	7074	—	—	223	7070
21	40	7483	—	—	401	7474
22	60	7641	—	—	125	7636
23	60	7763	—	—	116	7758
24	40	8000	—	—	042	8006
25	80	8784	—	—	134	8768
26	80	8850	—	—	321	8842
27	60	9160	—	—	107	9153
28	100	9371	—	—	232	9374
29	80	9574	—	—	410	9576

В таблице 29 приведены значения  $Q=10^4/d^2$  ураната (V) лития. Первые линии ( $Q_1-Q_6$ ) можно объединить в группы. Средние значения  $Q_{\text{ср}}$  образуют ряд

$$Q_1 : \frac{Q_2 + Q_3}{2} : \frac{Q_4 + Q_5}{2} : Q_6 = 1 : 2 : 2,85 : 4,$$

что близко к ряду  $1:2:3:4$ , характерному для кубической примитивной и кубической объемно-центрированной решеток. Сделать однозначный выбор между двумя этими решетками в данном случае нельзя, так как значительное искажение решетки не позволяет сгруппировать  $Q > Q_6$ . Однако более вероятно примитивная ячейка, так как отсутствуют линии в районе  $7Q_1=4400$ .

В этом случае индексы линий в исходной ячейке будут 100(1), 110(2), 111(2), 200(1) (в скобках указано число линий после искажения). Небольшое число линий, на которые расщепляются линии исходной ячейки, позволяет ограничить возможные типы искажений тетрагональным, тригональным и ромбическим. Из табл. 17 видно, что тетрагональное и ромбическое искажение маловероятно (во всех случаях должны расщепляться линии с индексами 100 и 200 и не должна расщепляться линия 111). Тригональная решетка является единственно возможной.

Из таблицы 27 выписываем индексы первых линий:

Индексы исходной ячейки	Индексы тригональной ячейки		
100	10 $\bar{1}$ 1	(3) 100	633
	01 $\bar{1}$ 2	(3) 80	1166
110	11 $\bar{2}$ 0	(3) 80	1376
	0003	(1) 20	1605
111	02 $\bar{2}$ 1	(3) 60	2005
200	20 $\bar{2}$ 2	(3) 60	2530

Большая разница в интенсивностях линий 0003 и 02 $\bar{2}$ 1, обусловленная разными значениями множителя повторяемости, позволяет приписать менее яркой линии ( $Q_4$ ) индекс 0003, а яркой ( $Q_5$ )—02 $\bar{2}$ 1. Из этих линий можно приближенно вычислить  $Q_{001}$  и  $Q_{100}$  (178 и 457).

Из уравнения

$$Q_{hkl} = Q_{100}(h^2 + k^2 + hk) + Q_{001}l^2$$

находим индексы остальных линий (периодически уточняя  $Q_{100}$  и  $Q_{001}$ ). Возможные комбинации индексов, соответствующих индексам примитивной кубической ячейки, находим с помощью матрицы перехода

$$\begin{matrix}
 h = \\
 k = \\
 i = \\
 l =
 \end{matrix}
 \begin{vmatrix}
 h_0 & k_0 & l_0 \\
 \times & \times & \times \\
 1 & \bar{1} & 0 \\
 0 & 1 & \bar{1} \\
 \bar{1} & 0 & 1 \\
 1 & 1 & 1
 \end{vmatrix}$$

Например, линии с исходными индексами 311 в тригональной ячейке будут соответствовать линии с индексами:  $311 \rightarrow 20\bar{2}5$ ,  $3\bar{1}\bar{1} \rightarrow 22\bar{4}3$ ,  $311 \rightarrow 4041=40\bar{4}1$ . Остальные комбинации порядка и знаков индексов исходной ячейки приводят к одной из этих трех линий (так как возможные значения  $l$ :  $3+1+1$ ,  $3+1-1$  и  $3-1-1$ ;

а при одинаковых  $l$  будут равноценны  $hk$ ). Этим трем комбинациям индексов будут соответствовать  $Q_{17}$ ,  $Q_{20}$  и  $Q_{21}$  (табл. 29). Наиболее точные значения  $Q_{100}$  и  $Q_{001}$  находим из последних линий дебаеграммы и рассчитываем величины параметров решетки

$$a = 5,406 \pm 0,001kX, \quad c = 7,506 \pm 0,004kX.$$

Мы рассмотрим еще один пример — индцирование методом гомологии  $\epsilon\text{-UO}_3$  (исходная решетка для этого случая не рассматривается в приводимых гомологических таблицах). Фаза

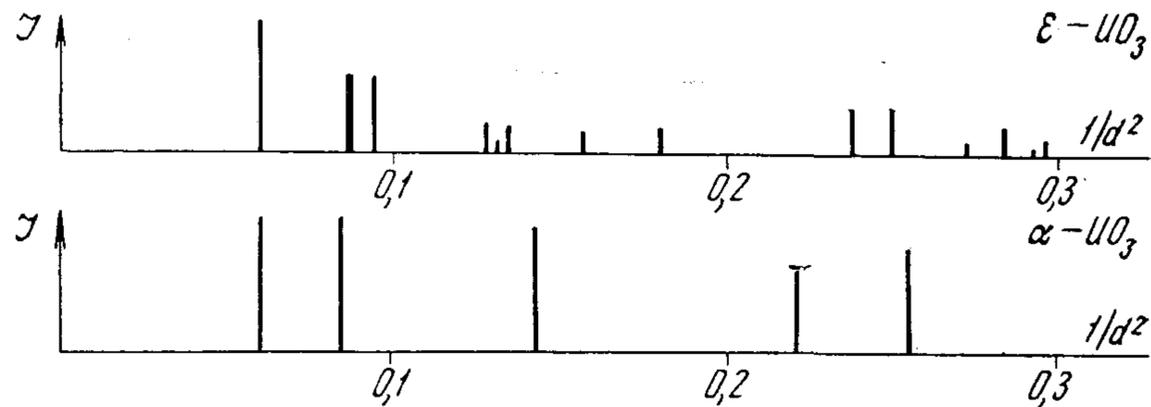


Рис. 36. Штрихдиаграммы  $\alpha\text{-UO}_3$  и  $\epsilon\text{-UO}_3$

$\epsilon\text{-UO}_3$  получается окислением закиси-окиси урана при сравнительно низких температурах, и ее рентгенограмма обнаруживает некоторое сходство (рис. 36) с дебаеграммами исходной закиси-окиси урана и  $\alpha\text{-UO}_3$  (для последней характерна тригональная решетка с одним тяжелым атомом на ячейку).

Рассмотрим возможные типы искажения решетки  $\alpha\text{-UO}_3$  (ограничившись тремя первыми линиями 001, 100 и 101):

Тип искажения	Число линий при искажении		
	001	100	101
1) ромбический	1	2	2
2) моноклинный	1	2	3
3) »	1	2	4
4) »	1	3	3
5) триклинный	1	3	6
6) в случае $\epsilon\text{-UO}_3$	1	2(3)	5(6)

При этом можно воспользоваться табл. 24 для гексагональной плотнейшей упаковки, имея в виду, что при искажении гексагональной решетки линии с индексами 002 и 001 не расщепляются, а индексы 100 и 101 возможны в случае гексагональной плотнейшей упаковки.

На рентгенограмме  $\epsilon\text{-UO}_3$  линия 100 расщепляется на две или три линии (одна из линий широкая), 101 — на 5 или 6 линий (одна широкая), что отвечает триклинному искажению. Возможные индексы этих линий находим в табл. 22:  $Q_2$  и  $Q_3$  отвечают

индексы 100,  $1\bar{1}0$  и 010 (причем  $Q_2$  — наложение двух линий). Расчет триклинной решетки проводится по формуле (33):

$$Q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + D_1hk + D_2kl + D_3hl$$

или (35):

$$Q_{hko} = Ah^2 + Bk^2 + D_1hk.$$

Таблица 30

Индцирование дебаеграммы  $\epsilon\text{-UO}_3$

№ линии	$l$	$Q_3^{**}$	$hkl$	$Q_B^{**}$
1	100	600	001	595
2	50*	863	100	849
			$1\bar{1}0$	871
3	50	943	010	941
4	20	1279	$01\bar{1}$	1277
5	10	1309	$10\bar{1}$	1306
6	20	1343	$1\bar{1}1$	1345
7	20	1585	$\bar{1}11$	1587
			101	1582
8	20	1797	011	1795
9	50	2382	002	2380
10	50	2500	$\bar{2}10$	2499
11	10	2716	110	2709
12	20*	2814	$1\bar{2}0$	2775
			$01\bar{2}$	2803
13	10	2960	$10\bar{2}$	2953
14	10	2989	$1\bar{2}1$	2990
15	10	3012	$1\bar{1}2$	3009

\* Широкая линия.

\*\* Даны значения  $10^4/d^2$ .

Приписываем  $Q_2$  (табл. 30) индексы 100 и  $1\bar{1}0$ , а  $Q_3$ —010:  $A=863$ ,  $B=943$ ,  $D=A+B-Q_2=943$ . Отсюда  $Q_{110}=A+B+D_1=2749 \approx Q_{110}=2716$ , а это сразу позволяет уточнить  $D_1$ , равное  $(Q_{110}-Q_2)/2$ , и  $A$ :  $D_1=919$ ,  $A=849$ .

Находим значения  $Q$ , отвечающие индексам  $10\bar{1}$ , 101,  $01\bar{1}$ ,  $011$ ,  $1\bar{1}1$ ,  $11\bar{1}$ . Для этого вычисляем суммы ( $C=Q_1$ ):  $A+C=1447$ ,  $B+C=1536$ ,  $Q_{110}+C=1466$  и находим среди  $Q_4-Q_3$  такие пары, полусумма которых была бы близка к указанным величинам:

$$\frac{1}{2}(Q_5 + Q_7) = 1447; \quad \frac{1}{2}(Q_4 + Q_8) = 1538;$$

$$\frac{1}{2}(Q_6 + Q_7) = 1464.$$

Поэтому  $Q_4$ — $Q_8$  можно приписать индексы, указанные в табл. 30, и вычислить  $D_2$  и  $D_3$ . Для вычислений берется величина  $C$ , найденная из  $Q_{002}$ . Зная величины  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ , проводим индицирование всех линий дебаеграммы  $\epsilon\text{-UO}_3$ .

Вычисление параметров решетки  $\epsilon\text{-UO}_3$  производится по формулам для триклинной сингонии (31), (32). Мы обозначали

$$A = a^2; \quad B = b^2; \quad C = c^2; \quad D_1 = 2a^*b^* \cos \gamma^*;$$

$$D_2 = 2b^*c^* \cos \alpha^*; \quad D_3 = 2a^*c^* \cos \beta^*.$$

Вычисляем по  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  и приведенным формулам величины параметров обратной решетки  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ , а также косинусы и синусы углов  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$ , а затем рассчитываем величины параметров прямой решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  по формулам (31). Для  $\epsilon\text{-UO}_3$  получаем  $a=4,002 \text{ \AA}$ ;  $b=3,841 \text{ \AA}$ ;  $c=4,165 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=98^\circ 17'$ ,  $\beta=90^\circ 33'$ ,  $\gamma=120^\circ 28'$ .

Экспериментальное значение плотности  $\rho_0=8,54$  хорошо согласуется с вычисленным  $\rho_0=8,73$  при  $Z=1$ . Поскольку на ячейку приходится один атом с большим порядковым номером, должны присутствовать линии со всеми возможными индексами, что и наблюдается в действительности.

На примере  $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$  можно показать приблизительную схему поисков типа сверхструктуры (в двух предыдущих случаях сверхструктура отсутствовала). Сравнение рентгенограмм  $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{SrWO}_4$  показывает, что рентгенограмма  $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$  может рассматриваться как усложненная рентгенограмма  $\text{SrWO}_4$ . Вследствие искажения структуры типа шеелита почти все яркие линии, соответствующие линиям  $\text{SrWO}_4$ , на рентгенограмме  $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$  расщеплены. Можно было предполагать, что это искажение связано с упорядочением катионных вакансий в вольфрамите церия. Значения  $Q_3$  для  $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$  приведены в табл. 31. Пространственная группа в случае структуры шеелита  $I4_1/a$ . Поэтому возможны только два типа искажения: моноклинное (пространственная группа  $I2_1/c$ , если сохраняется прежняя ориентация векторов решетки) и триклинное. Переход к ромбической ячейке невозможен, так как дифракционный класс не  $4/mmm$ , а  $4/m$ . Группы линий, отвечающих первым ярким линиям шеелита, определяются довольно легко:  $101—Q_5$ ;  $112—Q_{11}$  и  $Q_{13}$ ;  $004—Q_{14}$ ;  $200—Q_{18}$  и  $Q_{19}$ . В случае моноклинного искажения линия  $112$  должна расщепляться на две, в случае триклинного — на четыре линии, т. е. более вероятно моноклинное искажение. Названия векторов  $a$  и  $c$  могут быть выбраны произвольно, угол

№	$l$	$Q_3$	$hkl$ шеелита	$hkl$ субъячейки	$hkl$	$Q_b$
1	20	258	—	—	110, 11 $\bar{1}$	259; 258
2	10	280	—	—	020	292
3	30	337	—	—	002	337
4	10	373	—	—	021	376
5	40	425	101	110, 011	111, 11 $\bar{2}$	429; 425
6	10	631	—	—	022	629
7	5	739	—	—	200, 20 $\bar{2}$	745; 739
8	20	759	—	—	11 $\bar{3}$	760
9	20	764	—	—	112	768
10	10	845	—	—	130, 13 $\bar{1}$	844, 842
11	100	945	112	12 $\bar{1}$	22 $\bar{1}$	950
12	20	1012	103	130, 031	131, 13 $\bar{2}$	1013, 1009
13	80	1048	112	121	023	1050
14	40	1168	004	004	040	1168
15	5	1283	—	—	22 $\bar{3}$	1281
16	10	1287	—	—	221	1292
17	20	1343	—	—	004, 13 $\bar{3}$ , 132	1347, 1347, 1349
18	30	1403	200	200	20 $\bar{4}$	1407
19	20	1425	200	002	202	1424
20	10	1503	—	—	042	1505
21	10	1736	211	21 $\bar{1}$ , 11 $\bar{2}$	31 $\bar{1}$ , 310	1735, 1747
22	5	1853	—	—	133, 13 $\bar{4}$	1858, 1848
23	5	1912	—	—	051, 240, 24 $\bar{2}$	1909, 1913, 1907
24	10	1927	211	211, 112	043, 11 $\bar{5}$	1926, 1934
25	5	2015	—	—	150, 15 $\bar{1}$	2012, 2010
26	5	2066	—	—	31 $\bar{4}$	2067
27	5	2087	—	—	311	2087
28	5	2161	—	—	241, 24 $\bar{3}$ , 331	2168, 2157, 2160
29	5	2173	105	150, 051	15 $\bar{2}$ , 151	2176, 2181
30	5	2396	—	—	025	2397
31	10	2518	213	231, 132	152, 13 $\bar{5}$ , 044	2519, 2520, 2516
32	30	2579	204	240	24 $\bar{4}$ , 31 $\bar{5}$	2575, 2575
33	30	2597	204	042	312, 242	2599, 2592
34	30	2627	220	20 $\bar{2}$	060, 40 $\bar{2}$	2628, 2628
35	5	2654	—	—	33 $\bar{4}$	2651
36	5	2676	—	—	331	2674
37	10	2773	—	—	204, 11 $\bar{6}$	2778, 2776
38	5	2788	—	—	115	2792
39	5	2973	—	—	062, 400	2965, 2976

$\beta > 90^\circ$ , т. е.  $Q_{11}$  следует приписать индекс  $12\bar{1}$ ,  $Q_{13}$  — индекс  $121$ . Зная индексы  $Q_{11}$ ,  $Q_{13}$ ,  $Q_{14}$ ,  $Q_{18}$  и  $Q_{19}$ , можно рассчитать приближенные значения  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  и выделить остальные линии, соответствующие шеелитоподобной структуре (они отмечены в таблице).

После индцирования основных линий и определения параметров субъячейки необходимо попытаться определить тип сверхструктуры.

В первую очередь следует рассмотреть типы сверхструктур, приводящие к увеличению объема ячейки в три раза. Поскольку фиксировано только направление вектора  $\mathbf{b}$  моноклинной ячейки, следует при этом рассмотреть и сверхструктуры, связанные с изменением ориентации векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$ . Прежде всего целесообразно выяснить, увеличен ли период  $\mathbf{b}$ . Для этого необходимо знать, существуют ли значения  $Q$ , удовлетворяющие уравнению

$$Q_{hkl} \approx Q_{hkl} + B \frac{k^2 - k_1^2}{n^2} \quad \text{как с параметром, соответствующим}$$

субъячейке, так и с уменьшенным в  $n^2$  раз. В качестве  $Q_{hkl}$  нужно проверить все линии, не относящиеся к субъячейке, начиная с  $Q_1$ . Находим  $Q_3 = Q_1 + B$ ;  $Q_{10} = Q_1 + 8B$ ;  $Q_{25} = Q_1 + 24B$ . Таким образом, наиболее вероятно, что  $Q_1$  имеет индекс  $h1l$ ,  $Q_{10} — h3l$ ,  $Q_{25} — h5l$ . Если принять во внимание первое равенство, то  $Q_1$  следует приписать индекс  $h0l$ , а  $Q_3 — h1l$ , но это кажется менее вероятным, так как других членов подобного ряда нет, да и разность  $Q_3 — (Q_1 + B)$  несколько больше ошибки промера. Аналогичные ряды с  $B' = \frac{B}{9}$  включают небольшое число  $Q$ . Можно сделать вывод, что параметр  $B$  в истинной ячейке и субъячейке один и тот же. Увеличение объема в три раза имеет место в случае следующих преобразований векторов ячейки ( $\mathbf{a}_0$  и  $\mathbf{b}_0$  — векторы субъячейки):

$$\begin{aligned} 1) \mathbf{a} = 3\mathbf{a}_0, \quad 2) \mathbf{a} = \mathbf{a}_0, \quad 3) \mathbf{a} = -\mathbf{a}_0 + \mathbf{c}_0, \quad 4) \mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{c}_0, \\ \mathbf{c} = \mathbf{c}_0, \quad \mathbf{c} = 3\mathbf{c}_0, \quad \mathbf{c} = 2\mathbf{a}_0 + \mathbf{c}_0, \quad \mathbf{c} = -\mathbf{a}_0 + 2\mathbf{c}_0. \end{aligned}$$

Необходимо проверить возможность индцирования в предположении одного из этих вариантов. Проверка показывает, что все линии рентгенограммы удается проиндцировать, приняв третий вариант (табл. 31). Указанные варианты соответствуют различным типам чередования занятых катионных позиций и вакансий по различным направлениям. Параметры элементарной ячейки  $a = 7,817 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ;  $b = 11,724 \pm 0,007 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,629 \pm 0,007 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 110^\circ,03 \pm 0,04$ ;  $\rho_a = 6,77$ ;  $\rho_b = 6,75$ ;  $Z = 4$ ; пространственная группа  $C2/c$ , так как для  $hkl$   $h+k=2n$ ; для  $h0l$   $l=2n$ . Эта пространственная группа согласуется и с исходной пространственной группой структуры шеелита.

Преимущество метода гомологии перед другими методами индцирования дебаеграмм в том, что обычно удается установить

и модель структуры (иногда грубую), т. е. используются не только значения межплоскостных расстояний, но и значения интенсивностей линий. Интенсивность сверхструктурных линий может быть значительно меньше интенсивности линий, индцирующихся в субъячейке. Поэтому и количество этих линий может быть значительно меньше теоретически возможного. Однако надежность индцирования в значительной степени определяется правильным определением параметров субъячейки. Во всех приведенных примерах использование метода гомологии облегчалось тем, что при преобразовании индексов линий получаются только целочисленные значения новых индексов. Только в этом случае и сохраняется зависимость между числом линий и типом искажения.

На примере  $Ti_5O_9$  мы уже указывали, что возможны случаи, когда узлы исходной и конечной решеток совпадают только частично и иногда получаются нецелочисленные значения индексов. Это приводит к появлению дополнительных ярких линий, интервал  $Q$ , в котором расположена группа линий, соответствующая одной первоначальной линии, также резко расширяется, что затрудняет сопоставление рентгенограмм соединений с идеальной структурой и гомологов (особенно для первых членов гомологических рядов). В качестве примера ниже (табл. 32) сопоставлены рентгенометрические данные для рутила,  $TiO_2$  и  $Ti_9O_{17}$ , члена гомологического ряда  $Ti_nO_{2n-1}$  с  $n=9$ . Матрица преобразования векторов ячейки имеет вид

$$\left\| \begin{array}{ccc} \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ \frac{n-3}{2} & \frac{2-n}{2} & \frac{6-n}{2} \end{array} \right\| \quad \left\| \begin{array}{ccc} \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 3 & \frac{7}{2} & \frac{3}{2} \end{array} \right\|$$

для нечетных  $n$

для  $n=9$ .

Это позволяет рассчитать индексы линий в случае  $Ti_9O_{17}$ . Если бы имело место триклинное искажение тетрагональной ячейки рутила без смещения узла ячейки в междоузлии, то вместо одиночных линий рутила с индексами  $110$ ,  $101$ ,  $200$  и  $111$  должно появиться соответственно 2, 4, 2 и 4 линии, на самом деле их больше. Особенно показателен случай первой из этих линий, довольно далеко отстоящей от других, что позволяет легко выделить соответствующую ей группу линий  $Ti_9O_{17}$ . В районе линии  $110$  рутила имеются четыре яркие линии вместо двух. Это может служить указанием на то, что при преобразовании ячейки получатся нецелочисленные значения индексов. Индцирование подобной рентгенограммы вряд ли возможно без привлечения дополнительных данных.

Такие недостающие сведения были получены при изучении монокристаллов  $Ti_5O_9$ , что позволило найти ключ к остальным членам гомологического ряда. В случае более простых структур,

Таблица 32

Сопоставление рентгенограмм  $TiO_2$  (рутил) и  $Ti_9O_{17}$ \*

$TiO_2$			$Ti_9O_{17}$				
$I$	$\sin^2\theta \cdot 10^5$	$hkl$	$I$	$\sin^2\theta \cdot 10^5$	$hkl$ рутила	$hkl$	$\sin^2\theta \cdot 10^5$
100	5 634	110	осл	2 380	—	$10\bar{4}$	2 373
			осл	3 139	—	$10\bar{5}$	3 132
			я	4 453	$\bar{1}10$	$10\bar{6}$	4 447
			сл	5 277	—	$\bar{1}21$	5 268
			я	5 310	110	$1\bar{2}0$	5 317
			сл	5 777	—	$\left\{ \begin{array}{l} 02\bar{4} \\ \bar{1}22 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 5 770 \\ 5 773 \end{array} \right.$
			я	5 927	110	$1\bar{2}1$	5 921
			я	6 311	$\bar{1}10$	$10\bar{7}$	6 317
			осл	6 969	—	020	6 972
			осл	7 077	—	$1\bar{2}2$	7 080
			я	8 661	101	021	8 659
			я	9 091	$\bar{1}01$	$20\bar{5}$	9 092
			я	9 464	$0\bar{1}1$	102	9 464
			41	9 576	101	я	9 590
сл	10 071	$\bar{1}01$				$20\bar{4}$	10 068
сп	10 697	020				$02\bar{7}$	10 695
сп	10 903	101				022	10 902
сл	11 028	200				$\bar{2}26$	11 030
7	11 955	200	сп	12 137	$\bar{1}11$	$21\bar{8}$	12 129
			я	12 235	$\bar{1}\bar{1}1$	$\left\{ \begin{array}{l} 015 \\ \bar{2}11 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 12 203 \\ 12 240 \end{array} \right.$
$11\bar{1}$	$\left. \begin{array}{l} 12 203 \\ 12 240 \end{array} \right.$						
111	$03\bar{2}$	12 567					

\* Данные взяты из ASTM и статьи S. Andersson, L. Jahnberg. «Arkiv för Kemi», 21, № 39, 1963.

производных от  $ReO_3$ , подобную задачу можно в принципе решить без использования монокристаллов, так как при этом симметрия ячеек обычно не ниже моноклинной. В таких случаях определе-

ние матрицы преобразования векторов ячейки позволяет определить размеры блоков  $ReO_3$ .

Мы не рассматриваем многочисленные программы индирования рентгенограмм для ЭВМ. Они обычно основаны на одном из двух принципов: 1) перебор индексов для первых линий и попытка индирования на основе полученных данных остальных линий рентгенограммы [5]; 2) использование принципа метода Ито. Возможные трудности применения второго принципа рассмотрены выше. В первом случае основная проблема — неоднозначность индирования, трудность выбора правильного варианта. Таким образом, применение ЭВМ не снимает принципиальных трудностей в индировании рентгенограмм порошка.

### § 8. ПОЛИТИПИЯ. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕНТГЕНОГРАММ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР СО СЛОЖНЫМ ХАРАКТЕРОМ ЧЕРЕДОВАНИЯ СЛОЕВ

Значительное число структур неорганических соединений построено по принципу плотнейшей упаковки атомов или ионов. Известны два основных типа плотнейших упаковок: кубическая (трехслойная) и гексагональная (двухслойная) и большое количество многослойных плотнейших упаковок, которые можно рассматривать как комбинации этих двух. Специфика структуры может определяться типом плотнейшей упаковки и характером заполнения пустот плотнейшей упаковки, образуемой атомами одного сорта, атомами другого сорта, обычно меньшими по размеру.

Различные типы плотнейших упаковок и типы сверхструктур, обусловленных различным характером заполнения пустот и различным соотношением между числом атомов, дающих плотнейшую упаковку, и числом атомов, размещающихся в пустотах, рассмотрены в монографии Н. В. Белова [8].

Многие полиморфные модификации различаются только типом чередования слоев плотнейшей упаковки, например, модификации металлов с кубической и гексагональной плотно упакованной структурами, модификации иодида кадмия, сульфида цинка, карборунда и т. д. При заданных давлении и температуре обычно только одна из этих модификаций является термодинамически стабильной, а остальные существуют в этих условиях вследствие ничтожной скорости превращения в стабильное состояние. В некоторых случаях образуются модификации с очень сложными, многослойными упаковками. Эти модификации называются политипными. Склонность к политипии особенно четко выражена у слоистых структур. При политипии существует дальний порядок в чередовании слоев, и этим политипия отличается от дефектов упаковки, когда дальний порядок отсутствует. Некоторые способы синтеза кристаллов (конденсация паров, транспортные реак-

ции) особенно часто сопровождаются образованием политипных форм. Образование дефектов упаковки очень часто имеет место при механическом воздействии на вещество, например, при сухом растирании. Наиболее детально этот процесс изучен на примере кобальта и сульфида цинка, когда количество дефектов упаковки очень велико. При образовании дефектов упаковки происходит размытие линий с определенными индексами, а при образовании политипных модификаций вблизи этих линий появляются дополнительные, обычно более слабые. Встречаются, хотя и редко, модификации с полностью неупорядоченным наложением слоев, и в этом случае на рентгенограммах наблюдаются только размытые линии, отвечающие отражениям от плоскостей, параллельных слоям, так как расстояние между слоями практически неизменно.

При индцировании рентгенограмм порошка политипных модификаций полезно иметь в виду, что индексы дополнительных линий относятся к тому же типу, что и индексы основных линий, ближайших к дополнительным. Например, в случае ZnS дополнительные узлы обратной решетки возникают вблизи узлов типа 10 $l$ . На рентгенограмме порошка — в первую очередь вблизи линий 100 и 101 гексагональной модификации и 101 и 102 кубической (индексы даны в гексагональной ячейке). Положение и относительная интенсивность линий  $hhl$  не изменяются.

В качестве примера можно привести (табл. 33) рентгенограмму ZnS (ASTM, 12—688). Слоиность упаковки легче всего определяется, конечно, по монокристаллам, но можно попытаться сделать это и методом порошка.

Основная трудность применения этого метода заключается в том, что в поликристаллическом образце присутствует, как правило, смесь нескольких модификаций, отличающихся друг от друга слоистой упаковкой.

Так, рассматриваемый образец ZnS представлял собой смесь в основном 10- и 8-слойных модификаций с примесью сфалерита, трехслойной модификации. У сфалерита линии 100 нет, а у вюртцита она является одной из ярких. Поскольку в случае многослойных упаковок можно выделить блоки двухслойные (вюртцитные) и трехслойные (сфалеритные), интенсивность линии 100 у политипов будет значительно ниже, чем в случае двухслойной упаковки. Дополнительные линии возникнут вблизи линий 10 $l$  двух- и трехслойных модификаций. Если мы имеем дело с  $n$ -слойной упаковкой, то индексы  $l$  дополнительных линий будут ближайшими целыми числами к  $n/2$ ,  $n/3$ ,  $2n/3$ ,  $3n/2$ , так как это индексы узлов обратной решетки вюртцитной и сфалеритной модификаций, выраженные в параметрах  $n$ -слойной модификации.

Значение  $n$  может быть определено из величины  $Q_{10l}$  ближайшего к  $Q_{100}$ , так как  $C = Q_{00n}/n^2$ , а  $Q_{00n} = Q_{002}$  вюртцита:  $(Q_{10l} - Q_{100})/Q_{00n} = l^2/n^2$ . Для однозначного определения  $n$  необходимо рассмотреть несколько подобных соотношений, так как

Таблица  
Интерпретация рентгенограммы смеси политипных модификаций ZnS

№	$l$	$Q_3$	10-слойная модификация		8-слойная модификация		Вюртцит		Сфалерит	
			$hkl$	$Q_b$	$hkl$	$Q_b$	$l$	$hkl$	$l$	$hkl$
1	2	913	100	914	100	914	100	100	—	—
2	6	941	102	955	—	—	—	—	—	—
3	4	977	—	—	102	978	—	—	—	—
4	2	1001	103	1006	—	—	—	—	—	—
5	100	1027	0.0.10	1027	008	1027	86	002	100	003, 011
6	4	1047	—	—	103	1058	—	—	—	—
7	4	1075	104	1078	—	—	—	—	—	—
8	6	1165	105	1171	104	1171	84	101	—	—
9	2	1267	106	1284	—	—	—	—	—	—
10	2	1313	—	—	105	1315	—	—	—	—
11	4	1362*	—	—	—	—	—	—	10	102
12	2	1413	107	1418	—	—	—	—	—	—
13	2	1468	—	—	106	1492	—	—	—	—
14	2	1575	108	1571	—	—	—	—	—	—
15	2	1613	—	—	107	1700	—	—	—	—
16	2	2311	1012	2392	—	—	—	—	—	—
17	2	2559	—	—	1010	2519	—	—	—	—
18	2	2665	1013	2649	—	—	—	—	—	—
19	50	2741**	110	2742	110	2742	74	110	51	104, 110
20	2	2857	—	—	1011	2857	—	—	—	—
21	2	2950	1014	2929	—	—	—	—	—	—
22	4	3243	1015	3225	1012	3225	52	103	—	—
23	2	3552	1016	3544	—	—	—	—	—	—
24	2	3678	201	3666	201	3672	—	—	—	—
25	35	3782	1110	3769	118	3769	45	112	30	105, 113 201

\* Линия сфалерита.

\*\* Исправлена по  $d_{220}$ .

$l$  и  $n$  могут иметь общий множитель. Необходимо также достаточно точно знать величины  $Q$ . Так, если мы возьмем данные табл. 33, то найдем:  $(Q_2 - Q_1)/Q_5 = 1/37$ . Можно сделать вывод, что мы имеем дело с 6- или 12-слойной модификацией. Однако проверка этого варианта показывает, что только немногие линии индцируются при таком предположении. Отношение  $1/37$  достаточно близко к отношениям  $1/25$  и  $4/121$ . Поэтому полезно проверить возможность 10- и 11-слойных упаковок. С предположением о 10-слойной упаковке согласуется и значение  $Q_4$ :  $(Q_4 - Q_1)/Q_5 = 8.6/100 \approx 9/100$ . К 10-слойной упаковке относится и значительное число других линий, но не все. Поэтому приходится предположить присутствие в образце еще одной политипной модификации. Первая относящаяся только к этой модификации линия —  $Q_3$ . Из соотношения  $(Q_3 - Q_1)/Q_5 = 1/16$  можно сделать вывод, что вторая модификация является 4-, 8- или 12-слойной. Наилучшим

является предположение о 8-слойной модификации: оно позволяет проиндексировать оставшиеся линии. Линиям 101, 102, 104 сфалерита соответствуют линии 103, 104, 106, 107 10-слойной модификации и 102, 103, 105, 106, 1010, 1011 — 8-слойной. Достаточно ясно видны и трудности интерпретации подобных рентгенограмм — требуется хорошее качество исходного экспериментального материала, а получить его очень трудно, так как число линий на рентгенограмме велико, они не всегда хорошо разрешаются, особенно линии, ближайšie к линии 100 вюртцита, наиболее важные для определения  $n$ .

Несколько напоминает политипию случаи образования серии дискретных фаз со слоистой структурой. Положение части линий при этом также остается неизменным, а при сравнительно малых углах появляется несколько дополнительных линий, имеющих однотипные индексы. Как и в случае политипии разность  $Q$  этих линий должна быть связана с величиной большого периода, например  $c$ , соотношением  $\Delta Q = \frac{1}{c^2} (l_2^2 - l_1^2)$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии, гл. 6—10. М., ИЛ, 1961.
2. De Wolff P. M. «Acta Cryst.», 10, No. 9, 590, 1957.
3. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеол-издат, 1957.
4. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.
5. Iamard C., Taupin D., Guinier A. «Bull. Soc. Franc. Miner., Crist.», 89, 312, 1966.
6. De Wolff P. M. «I. Appl. Cryst.», 1, 108, 1968.
7. Линсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., «Мир», 1972.
8. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947.