

А К А Д Е М И Я   Н А У К   С С С Р  
И Н С Т И Т У Т   К Р И С Т А Л Л О Г Р А Ф И И

Б. К. В А Й Н Ш Т Е Й Н

# СТРУКТУРНАЯ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
Москва — 1956

ОТВЕТАМ НА ПЕРВОЕ  
ПРОФ. З. Г. ПИНСКИЙ

ПРОФ. З. Г. ПИНСКИЙ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Наряду с классическим методом анализа атомной структуры кристаллов — рентгенографией — все большее значение приобретают в настоящее время другие диффракционные методы: электронография и нейтронография. При помощи электронографического метода могут решаться как некоторые общие вопросы структурного анализа, доступные двум другим методам, так и специальные задачи, рентгенографическое (или нейтронографическое) изучение которых затруднительно или вообще невозможно.

В последнее время в Советском Союзе, а также за рубежом проведено много электронографических исследований атомной структуры кристаллов, обогативших некоторые области кристаллографии, кристаллохимии, минералогии, металловедения и других дисциплин. Все большее значение приобретает электронографический метод в изучении атомной структуры самых разнообразных используемых в технике материалов, в установлении закономерностей происходящих в них процессов, в объяснении их физических свойств.

Состояние теории и методики электронографического структурного анализа позволяет в настоящее время дать систематическое изложение этого предмета, не затрагивая других применений диффракции электронов. Этой цели и служит предлагаемая вниманию читателя книга. В ней рассмотрены прежде всего особенности и возможности электронографии в ряду других диффракционных методов исследования вещества и сформулированы общие положения о связи структуры рассеивающего объекта с диффракционной картиной. Далее, в соответствии с основными этапами структурного исследования, развита геометрическая теория электронограмм и определения по ним элементарной ячейки, теория интенсивностей, разобраны главные свойства рядов Фурье, являющихся основой современного структурного анализа, и применение их в электронографии. Методика исследований иллюстрируется примерами определения структур неорганических и органических кристаллов.

Многие общие положения структурного анализа кристаллов (теория симметрии, методика расчета рядов Фурье и некоторые другие) подробно рассмотрены в опубликованных курсах рентгеноструктурного анализа. Поэтому вопросы такого рода разбирались только с точки

зрения специфики применения их в электронографии, без детализации расчетных формул и с указанием источников, где эти разделы разработаны полно.

Автор признателен редактору книги профессору Э. Г. Пинскеру, а также Б. Б. Звягину, сделавшим ценные замечания при просмотре рукописи.

\* \* \*

В изложении принята самостоятельная нумерация литературных источников и формул по каждой главе. В случае необходимости обратиться к материалу другой главы номер ее указывается римской цифрой: например, работа [IV, 8], формула (I, 29). При ссылке на материал данной главы римская цифра не ставится.

---

## Глава I

### ДИФФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВА

Современные методы исследования атомной структуры вещества, позволяющие устанавливать размещение атомов в кристаллах и молекулах, получать сведения о строении жидкостей и газов, о строении самих атомов, являются диффракционными методами. Структура исследуемого объекта не получается сразу в «увеличенном» виде, как если бы мы рассматривали ее в сверхмощный микроскоп с увеличением порядка  $10^8$  раз. Ее воссоздают при помощи расчетных методов, используя в качестве экспериментального материала диффракционную картину.

Вообще говоря, безразлично, какого рода излучение направить на объект, чтобы получить диффракцию, важно лишь иметь подходящую длину волны. Для выявления атомов длина волны должна быть около  $1 \text{ \AA}$  или менее.

Открытие в 1912 г. диффракции рентгеновских лучей в кристаллах доказало, с одной стороны, волновую природу этих лучей и, с другой стороны, периодическое, решетчатое строение кристаллов, гипотеза о котором, возникшая на огромном экспериментальном материале классической кристаллографии, не имела до того времени такого решающего подтверждения. При помощи рентгеноструктурного анализа была установлена атомная структура всех простых веществ, нескольких тысяч важнейших неорганических и органических соединений. На основе богатого материала по структуре кристаллов, координации в них атомов и о величинах межатомных расстояний новый толчок своему развитию получила кристаллография и особенно кристаллохимия.

Следует отметить, что успехи структурного анализа были чрезвычайно облегчены тем, что уже в момент его возникновения имелась готовая законченная теория всех возможных размещений частиц в пространственной решетке кристаллов — теория пространственных групп симметрии, созданная великим русским кристаллографом Е. С. Федоровым.

В 1927 г. была открыта диффракция электронов. Это замечательное явление послужило экспериментальной основой для развития квантовой

механики, показавшей, что не только электроны, но и любые другие микрочастицы обладают волновыми свойствами. Действительно, вскоре были поставлены и дали положительные результаты опыты по диффракции на кристаллах молекул, протонов, нейтронов. Практическое применение для исследования вещества нашли диффракция электронов и, позже, диффракция нейтронов.

Таким образом, современными методами исследования атомной структуры являются рентгенография, электронография и нейтронография, имеющие много общего, но обладающие и специфическими особенностями, которые определяют возможности и области их применения.

## § 1 Электронография, рентгенография и нейтронография [1—15]

Сходство электронографии, рентгенографии и нейтронографии заключается в том, что в принципе при помощи любого из этих трех методов можно решить основную задачу структурного анализа — установить координаты центров тяжести атомов в молекуле или кристалле. Такой геометрический характер задачи позволяет в большинстве случаев перенести без изменений в электронографию и нейтронографию геометрическую теорию диффракции, развитую первоначально применительно к рентгеновским лучам.

Различие трех методов вытекает из различий во взаимодействии соответствующего излучения с объектом. Различия в характере взаимодействия приводят, с одной стороны, к ограничениям, вытекающим из экспериментальной техники, и, с другой стороны, к различию в физическом смысле окончательного результата, если ставить задачу шире, чем установление координат атомов.

Рентгеновские лучи — электромагнитные волны — рассеиваются электронными оболочками атомов. Ядра атомов с их положительным зарядом «невидимы» для рентгеновских лучей. Обработка экспериментальных рентгенографических данных при помощи синтеза Фурье позволяет построить картину распределения электронной плотности кристалла, пики которой соответствуют атомам.

Рассеяние электронов происходит под действием электростатического потенциала, создаваемого ядрами атомов и их электронными оболочками. Ход электростатического потенциала в атоме оказывается примерно подобным ходу его электронной плотности, но несколько более пологим. Построение синтеза Фурье по электронографическим данным дает картину распределения потенциала решетки, максимумы которой также соответствуют атомам (ядрам).

Рассеяние нейтронов происходит под действием дельтаобразного потенциала ядерных сил. Сравнение картины распределения «рассеивающей материи» в решетке из покоящихся атомов для всех трех излучений дано на рис. 1.

Существенное влияние на диффракционную картину оказывает тепловое движение, поскольку она отражает усредненные по времени и по объему кристалла (по всем элементарным ячейкам) положения

атомов. Тепловые колебания приводят к размытию пиков идеальной картины (рис. 1), соответствующей покоящимся атомам. В результате построение синтеза Фурье дает «размазанную» картину, в которой теряются многие, чрезвычайно важные детали (например, слоистая структура электронной оболочки атома). Единственное положительное влияние теплового движения при диффракционном анализе атомной структуры вещества можно видеть в том, что оно способствует сходимости рядов Фурье.

Существенным в структурном анализе является вопрос о выявлении различных сортов атомов в решетке в присутствии друг друга. Рентгеновские лучи рассеиваются атомами примерно пропорционально атомному номеру  $Z$ . Обнаружение легких атомов в присутствии тяжелых при сильном различии атомных номеров становится затруднительным; повышаются требования к точности эксперимента. Рассеяние электронов зависит от атомного номера менее сильно, поэтому относительная обнаруживаемость легких атомов здесь выше.

Но и рентгенографически, и электронографически трудно выявить различие атомов с близкими  $Z$  в данном кристалле. Это можно осуществить при помощи диффракции нейтронов, так как рассеяние нейтронов вообще не зависит явно от атомного номера. При использовании диффракции нейтронов возможно изучение изотопических и спиновых различий входящих в решетку атомов, которых «не замечают» ни рентгеновские лучи, ни электроны. В то же время при диффракции нейтронов могут оказаться неразличимыми (имеющими приблизительно равную амплитуду рассеяния) совершенно разные атомы.

Перечисленные общие соображения не являются, однако, единственными при выборе того или иного диффракционного метода для решения определенной задачи. Существенные требования вытекают из характера эксперимента. Основными здесь являются следующие факторы:

- 1) наличие доступных и достаточно мощных источников излучения;
- 2) удобство и простота аппаратуры;
- 3) возможность получения образцов, дающих необходимую диффракционную картину в виде, специфичном для данного метода;
- 4) удобство и быстрота регистрации диффракционной картины.

Одним из наиболее важных моментов, определяющих характер эксперимента, является сила взаимодействия того или иного излучения с веществом. Для исследования атомной структуры вещества используют

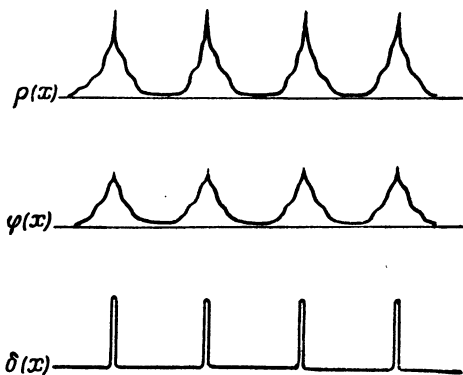


Рис. 1. Одномерная схема распределения электронной плотности  $\rho(x)$ , электростатического потенциала  $\varphi(x)$  и ядерной рассеивающей способности  $\delta(x)$  в кристалле с покоящимися атомами.

когерентное рассеяние в объекте, т. е. рассеяние, происходящее без обмена энергией падающего излучения с объектом и без изменения длины волны этого излучения. Характеристикой величины взаимодействия излучения с веществом является отношение интенсивности когерентно рассеянного атомом излучения к начальной, которое определяется абсолютной величиной атомных амплитуд рассеяния. При оценке порядка этих величин в рентгенографии, электронографии и нейтронографии можно не принимать во внимание их зависимость от сорта атомов (атомного номера  $Z$ ) и от угла рассеяния. В среднем абсолютная величина атомной амплитуды рассеяния рентгеновых лучей составляет примерно  $10^{-11}$  см. Абсолютные значения атомной амплитуды рассеяния электронов (как это подробно рассмотрено ниже) имеют величину порядка  $10^{-8}$  см. Абсолютные значения амплитуд рассеяния нейтронов — величины порядка  $10^{-12}$  см. Так как интенсивности пропорциональны квадратам амплитуд, то при отношении атомных амплитуд  $f_{\text{рент}} : f_{\text{эл}} : f_{\text{н}} \approx 1 : 10^3 : 10^{-1}$  отношение соответствующих интенсивностей будет:  $1 : 10^6 : 10^{-2}$ .

Приведенные числа относятся к рассеянию одним атомом, для кристаллов же, представляющих собой коллектив из большого числа атомов, интенсивность рассеяния пропорциональна этому числу.

Чтобы получить примерно одинаковую рассеянную интенсивность, доступную измерениям, величина просвечиваемых образцов должна сильно отличаться в зависимости от применяемого излучения. Для рентгеновых лучей линейный размер образца должен быть около 1 мм, для электронов — порядка  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  см; для нейтронов — несколько миллиметров. Увеличение толщины образца ограничивается возрастанием при этом эффектов некогерентного рассеяния, вторичного рассеяния уже диффрагированных пучков, поглощения и т. п.

Для рентгеновых лучей (и нейтронов) на интенсивность пучков почти не влияет рассеяние в воздухе. При проведении опытов по диффракции электронов необходим, однако, высокий вакуум, так как электронные пучки в атмосфере сразу же рассеиваются и поглощаются.

При регистрации рентгеновых лучей и электронов фотографическим путем для величин необходимых экспозиций сохраняются указанные выше соотношения. Экспозиции для рентгеновых лучей составляют часы (при значительно большей мощности источников и высокочувствительных фотоматериалах), для электронов — секунды. Регистрация нейтронов производится практически только счетчиками. Таким образом, наиболее «быстрым» методом оказывается электронография.

Однако электронографическая аппаратура несколько сложнее рентгенографической. Применение нейтронографии стало возможным практически только с появлением мощных источников нейтронов — ядерных реакторов (котлов). Аппаратура для электронографических и рентгенографических исследований все время совершенствуется.

Существенно важным для применения того или иного из указанных методов является вопрос о наличии образцов, дающих диффракционную картину, подходящую для исследования атомной структуры. Для рас-



шифровки кристаллов достаточно сложной структуры (а сложность объектов исследований все время возрастает) необходимо зарегистрировать весь набор в несколько сотен или более тысячи отражений, характеризующих данную структуру, т. е. получить полное диффракционное поле. Существенно разделение отражений, т. е. измерение интенсивности каждого из них в отдельности. Наиболее удобна в этом отношении рентгенография. Кинематические методы съемки, для использования которых нужно иметь монокристалл размером 1—0,1 мм, дают здесь полный набор разделенных отражений. Это обеспечило рентгенографии и будет обеспечивать ей и далее основное место в структурном анализе кристаллов.

Применяемые в электронографии образцы в виде тончайших пленок дают диффракционные картины, также позволяющие в большинстве случаев проводить структурные исследования. Подробнее об электронографии сказано в следующем параграфе.

Образцы для нейтронографического исследования должны быть по размерам примерно такими же, как и в рентгенографии. Применение нейтронографии нецелесообразно при исследовании новых, сложных структур вследствие длительности регистрации диффракционных картин при помощи счетчиков. Однако нейтронография незаменима для решения специальных задач, связанных, например, с изотопическими замещениями, магнитными эффектами и т. п.

Целесообразное применение каждого из трех методов исследования, а в ряде случаев — их сочетание, позволяет в настоящее время разрешать с большой точностью и полнотой задачи структурного исследования любых объектов.

## § 2. Применения диффракции электронов. Структурная электронография [1—6]

Диффракция электронов была открыта в 1927 г. Девиссоном и Джермером, которые исследовали отражение так называемых медленных (т. е. ускоренных напряжением порядка сотен вольт) электронов от грани монокристалла никеля. Первые опыты с быстрыми электронами (ускоряемыми напряжением в несколько десятков киловольт) были проведены Г. П. Томсоном, который применил фотографическую регистрацию и получил электронограммы от поликристаллических пленок золота и других металлов.

За истекшие четверть века исследования в области диффракции быстрых электронов развиваются в следующих основных направлениях:

1) экспериментальное и теоретическое изучение самого явления — исследования атомного рассеяния, динамического и кинематического рассеяния, преломления электронов и т. п.;

2) электронография молекул — исследование структуры молекул в парах и газах;

3) электронография поверхностных слоев — изучение окисных и других пленок на поверхности твердых тел, изучение состояния поверх-

ности (полировка) и т. п. Работы этого рода часто основаны на «диагностике» имеющихся на поверхности тех или иных кристаллических структур, для чего полученные результаты сопоставляются с данными рентгенографических исследований;

4) субмикроскопическая кристаллография — изучение характера взаимной ориентации при соприкосновении различных фаз, возникновения переходных структур, формы микрокристаллов и т. п.;

5) структурная электронография — полное определение атомного строения кристаллов с новыми, неизвестными ранее структурами или восполнение данных рентгеноанализа по исследованию структур (например, в области определения положения атомов водорода).

Советские ученые внесли богатый вклад во все области электронографии [1, 2, 4, 6]. Достаточно упомянуть первые исследования П. С. Тартаковского по диффракции электронов от поликристалла, изобретение А. А. Лебедевым основной схемы современных электронографов (с магнитной линзой), теоретические и экспериментальные работы В. Е. Лашкарева, исследования в области структурной электронографии Э. Г. Пинскера, работы П. Д. Данкова и Н. А. Шишакова по оксидным слоям, а также исследования многих других авторов.

Для советских исследователей характерно стремление связать электронографию с решением актуальных вопросов смежных областей — кристаллографии, химии, физико-химии, металловедения, с упором на решение основной задачи — расширения наших знаний об атомной структуре вещества. В успешном развитии структурной электронографии в Советском Союзе большую роль сыграли достижения в области кристаллографии, связанные с именами академиков А. В. Шубникова и Н. В. Белова.

В 1937—1938 гг. Э. Г. Пинскер обратил внимание на необходимость разработки методов полного и независимого электронографического структурного анализа. Теперь уж нет сомнений в возможности применять диффракцию электронов для полного структурного определения неизвестных кристаллов. Такая возможность приобретает особое значение в связи с тем, что в поле изученных при помощи рентгенографического метода структур кристаллов имеются своего рода «белые пятна», которые мало обследованы в силу специфики самого этого метода и как раз наиболее благоприятны для изучения их методом электронографии. Многие природные и синтетические вещества, встречающиеся только в высокодисперсном состоянии, являются естественным объектом для электронографии и, наоборот, мало доступны рентгенографическому изучению. Ярким примером веществ такого типа могут служить глинистые минералы. То же относится и к другим органическим и неорганическим соединениям, которые не удастся вырастить в виде кристаллика, необходимого для проведения полного рентгеноструктурного анализа. Другой важный аспект применения электронографического структурного анализа — исследование кристаллов, содержащих наряду с тяжелыми и легкие атомы, в том числе и атомы водорода. Наконец следует упомянуть и об изучении структур, неустой-

чивых в обычных условиях, но устойчивых в условиях электронографического исследования — в высоком вакууме (например, некоторых окислов, кристаллогидратов и т. п.).

К положительным сторонам электронографической методики можно отнести: возможность исследования чрезвычайно малых количеств вещества (до 1 : 100 000 г), сравнительную быстроту и простоту приготовления препаратов, возможность рассматривать диффракционную картину до фотосъемки на флюоресцирующем экране и быстроту получения электронограмм.

Методическим затруднением, с которым иногда приходится сталкиваться в электронографии, является невозможность управлять процессом приготовления препаратов так, чтобы во всех случаях получать препараты, дающие диффракционную картину, достаточную для проведения полного структурного исследования. Требования к таким препаратам сводятся, прежде всего, к величине образующих их кристалликов. Для исследований удобны кристаллики с линейными размерами примерно от  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$  см. При превышении этого значения имеются отступления от кинематической теории рассеяния (подробнее см. стр. 120), отчего появляется неуверенность в правильности формул перехода от наблюдаемых интенсивностей к структурным факторам. Повидимому, возможно использование и препаратов с кристалликами, имеющими размеры порядка  $10^{-5}$  см, интенсивность рассеяния от которых подчиняется динамической теории (см. стр. 136). В кристалликах с линейными размерами менее  $10^{-6}$  см наблюдаются эффекты двумерной диффракции, что также приводит к искажению интенсивностей.

Не менее важно другое требование — определенная вторичная структура объекта. Необходимо получить на подложке либо мозаичные «монокристалльные» пленки, либо текстуры. В некоторых случаях возможно использование и поликристаллических пленок. Между тем, нередко образцы дают самые разнообразные промежуточные диффракционные картины, — когда на подложке образуются различного рода сростки, несовершенные текстуры, поликристаллические образцы из «крупных» кристаллов, кольцевые рефлексy от которых распадаются на отдельные точки. Такие картины могут быть иногда использованы в электронографических исследованиях, но они непригодны для важного этапа структурного анализа — оценки интенсивностей отражений.

Основной метод съемки для проведения структурных исследований — съемка на прохождении, однако в некоторых случаях важные сведения можно получить съемкой на отражение от поверхности массивных образцов.

В большинстве случаев подбором условий приготовления препарата удается получить образец в одной из приемлемых для анализа форм. Все же нельзя заранее гарантировать, что любое вещество удастся исследовать электронографическим методом. Богатство типов диффракционных картин требует от электронографиста не механического, а творческого подхода к исследованию. Если в рентгенографии, имея образец, можно заранее выбрать и освоить один метод съемки (например,

метод фотографирования обратной решетки), то электронографист должен владеть всеми методами съемки и расшифровки электронограмм и применять их, сообразуясь с характером снимков, получаемых от данного объекта.

Следующей после съемки электронограммы ступенью структурного исследования является определение симметрии и элементарной ячейки кристалла, производимое однозначно на основе чисто геометрической теории. Эта теория в электронографии существенно упрощается по сравнению с рентгенографией ввиду малости длины волны  $\lambda$ .

Определение интенсивностей позволяет далее находить координаты атомов в элементарной ячейке, широко используя в переработанном виде методы структурного анализа, развитые ранее применительно к рентгенографии. Важнейшим из этих методов является метод рядов Фурье, позволяющий в электронографии получать картину потенциала решетки, максимумы которого соответствуют координатам ядер. Для установления положения атомов в несложных структурах можно иногда ограничиться применением метода проб и ошибок.

Оценка точности получаемых результатов является заключительным этапом исследования.

### **§ 3. Основные положения теории рассеяния и структурного анализа кристаллов**

Электроны, а также нейтроны в ряде процессов проявляют свои корпускулярные свойства. Однако при рассеянии в кристаллах или на иных объектах отчетливо выступает другая особенность микрочастиц — их волновая природа, представляющая собой основу для понимания и объяснения этих явлений. Положение о волновом характере явлений рассеяния делает в принципе независимой от вида излучения теорию этих явлений — она в равной мере справедлива для рентгеновых лучей, электронов и нейтронов. Специфика взаимодействия с веществом каждого из излучений может быть учтена на определенной стадии путем введения характерных длин волн и атомных амплитуд.

В этом параграфе при помощи теории рядов и интегралов Фурье излагаются основные положения теории рассеяния и структурного анализа кристаллов. Эти положения в дальнейшем (см. главы II—IV) используются для подробного рассмотрения вопросов электронографического структурного анализа.

Основой расчетных методов структурного анализа кристаллов является кинематическая теория диффракции.

Попадая на объект и взаимодействуя с ним, первичная волна претерпевает рассеяние; возникают вторичные волны. Интенсивность рассеяния их в различных направлениях может быть вычислена с учетом строения объекта и фазовых соотношений между вторичными волнами, которые, интерферируя между собой, в одних направлениях взаимно усиливают друг друга, а в других — ослабляют. Взаимодействие волн здесь точно такое же, как при диффракции света (например, на опти-

ческих диффракционных решетках), с тем лишь отличием, что если оптические эффекты обычно происходят на двумерных объектах, то кристалл является трехмерным объектом, и вторичные волны возникают во всем его объеме.

Основное допущение кинематической теории рассеяния заключается в следующем. Поскольку абсолютные величины атомных амплитуд рассеяния электронов, рентгеновых лучей и нейтронов очень малы, интенсивности рассеянных пучков при ограниченном числе рассеивающих центров (атомов) оказываются малыми по сравнению с интенсивностью первичного. Поэтому можно, во-первых, пренебречь потерей энергии первичного пучка по мере «расходования» его на образование когерентно рассеянного излучения и, во-вторых, пренебречь когерентным рассеянием вторичных пучков, которые, по сути дела, могли бы порождать в свою очередь новые диффрагированные пучки, будучи для них «первичными», и т. д. По мере увеличения когерентно рассеивающего объема, т. е. увеличения числа рассеивающих центров, интенсивности вторичных пучков будут усиливаться, и для описания происходящих процессов нужно пользоваться динамической теорией рассеяния, учитывающей энергетические соотношения, в которой, вообще говоря, все пучки качественно равноправны с первичным и между собой.

Теоретические оценки и экспериментальные данные показывают, что в электронографии рассеяние обладает еще кинематическим характером, если линейные размеры кристалликов имеют порядок примерно от  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$  см (об этом подробнее сказано в главе III). Для рентгеновых лучей этот предел выше и составляет примерно  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  см. При размерах отдельных идеальных микрокристаллов или блоков мозаичного кристалла выше указанных значений возникают динамические эффекты.

Амплитуда рассеяния. Обратное пространство. В кинематическом приближении задача рассеяния решается следующим образом. Падающая на объект плоская монохроматическая волна возбуждает в каждом элементе его объема элементарную вторичную волну. Амплитуда этой рассеянной волны будет, естественно, пропорциональна рассеивающей способности данного элемента объема. Рассеяние электронов, как уже было отмечено и как более строго будет показано ниже, в главе III, происходит на потенциале  $\varphi(\mathbf{r})$ , где  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор в рассеивающем объеме. Для рентгеновых лучей «рассеивающей материей» является электронная плотность  $\rho(\mathbf{r})$ , для нейтронов — «ядерная плотность»  $\delta(\mathbf{r})$ . Будем пользоваться для рассеивающей материи «вообще» обозначением  $\varphi(\mathbf{r})$ , помня, что для электронов  $\varphi(\mathbf{r})$  означает потенциал и что для рентгеновых лучей и нейтронов это обозначение может быть механически заменено  $\rho(\mathbf{r})$  или  $\delta(\mathbf{r})$ .

Таким образом, рассеивающая способность элемента объема  $dv$ , пропорциональна  $\varphi(\mathbf{r}) dv$ . Падающая волна  $e^{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})}$  с волновым вектором  $|\mathbf{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$  приходит в различные точки  $\mathbf{r}$  объема с разными фазами, вследствие чего и испускаемые из этих точек вторичные волны  $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$

имеют разные фазы. Общий сдвиг фаз во вторичной волне зависит, конечно, еще и от направления ее волнового вектора  $\mathbf{k}$  и равен  $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}$ . Действительно (рис. 2), в начальной волне сдвиг фаз равен проекции вектора  $\mathbf{r}$  на направление  $\mathbf{k}_0$ , т. е.  $-(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$ , в рассеянной — проекции  $\mathbf{r}$  на направление  $\mathbf{k}$ , т. е.  $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ . Для получения амплитуды рассеяния от всего объема, в котором распределено  $\varphi(\mathbf{r})$ , нужно теперь просуммировать (проинтегрировать) элементарные волны  $e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} dV_r$ , исходящие из всех его элементов с амплитудой, пропорциональной  $\varphi(\mathbf{r})$ . Обозначая  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{s}$  и беря интеграл по всему объему объекта, получим, что амплитуда рассеяния  $f$  равна:

$$f(\mathbf{s}) = K \int \varphi(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})} dV_r. \quad (1)$$

$f$  является функцией вектора  $\mathbf{s}$ . Множитель пропорциональности  $K$  зависит от характера излучения. Например, при рассеянии электронов, когда «рассеивающей материей» является потенциал,  $K = \frac{2\pi m e}{h^2}$ ; для рентгеновых лучей, для которых рассеивающая материя есть электронная плотность,  $K = \frac{e^2}{m c^2} p$  (здесь  $p$  — множитель поляризации). В дальнейшем изложении для упрощения записи множитель  $K$  будем опускать.

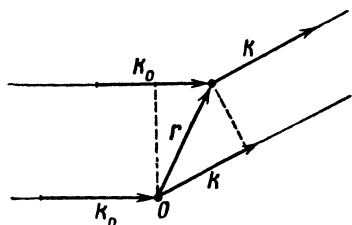


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая возникновение разности фаз между волнами, рассеянными из точек  $\mathbf{r} = 0$  и  $\mathbf{r}$  в направлении  $\mathbf{k}$ .

или иного объекта (атома, молекулы, кристалла), можно вычислять по (1) амплитуды рассеяния для любого  $\mathbf{s}$ , т. е. для любого  $\mathbf{k} = \mathbf{s} + \mathbf{k}_0$ . Замечательной особенностью выражения (1) является то, что по своей математической форме оно представляет собой интеграл Фурье. Таким образом, все основные положения теории рассеяния и структурного анализа могут быть получены из теории интегралов и рядов Фурье.

Вектор  $\mathbf{s}$ , входящий в выражение (1), имеет размерность, обратную размерности вектора  $\mathbf{r}$ , которым измеряются расстояния в объекте, т. е.  $[L^{-1}]$ . Значения амплитуды  $f(\mathbf{s})$  можно рассматривать как распределение величины  $f$  в пространстве вектора  $\mathbf{s}$  — в так называемом обратном пространстве; точно так же, как рассматривается величина  $\varphi(\mathbf{r})$  в реальном пространстве объекта. Понятие об обратном пространстве и его векторе  $\mathbf{s}$  играет важную роль в теории диффракции.

При некотором данном положении объекта, т. е. при фиксированном относительно него  $\mathbf{k}_0$ , конец вектора  $\mathbf{s}$  может лежать лишь на сфере  $I$  (рис. 3, а), описываемой вектором  $\mathbf{k}$ . Эта сфера называется сферой отражения, поскольку при диффракции от кристаллов, как показано ниже, ее положение определяет возникновение отдельных рефлексов — «отражений». Вообще при рассеянии любым объектом на рентгенограмме или электронограмме в точке, в которую направлен

вектор  $\mathbf{k}$ , фиксируется значение интенсивности  $J(\mathbf{k})$ , соответствующей квадрату значений амплитуд  $f(\mathbf{s})$ , «вырезаемых» из обратного пространства сферой отражения. На рис. 3, *a* и *б* показано, как математическая схема обратного пространства и сферы отражения реализуется в соответствующей дифракционной картине. При изменении направления вектора  $\mathbf{k}_0$  (что означает изменение направления падающего луча или поворот объекта), т. е. при движении его начала по сфере *A* (рис. 3, *a*), можно пересечь сферой *1* любую точку, заключенную внутри сферы *2*, так называемой сферы ограничения. Угол рассеяния  $2\vartheta$  между векторами  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}_0$  определяется соотношением:

$$|\mathbf{s}| = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = \frac{4\pi \sin \vartheta}{\lambda},$$

поскольку

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda},$$

где  $\lambda$  — длина волны.

Поворачивая объект относительно первичного пучка, что соответствует пересечению сферой отражения различных областей обратного пространства, можно получить из опыта набор значений  $f(\mathbf{s})$ .

Обратимость преобразования Фурье. Зная  $\varphi(\mathbf{r})$ , можно по формуле

$$f(\mathbf{s}) = \int \varphi(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{s}\mathbf{r})} dv_r \quad (1)$$

вычислить  $f(\mathbf{s})$  для любого  $\mathbf{s}$ , т. е., зная строение объекта, можно рассчитать дифракционную картину. Амплитуда рассеяния  $f(\mathbf{s})$  является «образом» объекта  $\varphi(\mathbf{r})$  в обратном пространстве. Интеграл Фурье (1) обладает свойством обратимости;

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^3} \int f(\mathbf{s}) e^{-i(\mathbf{s}\mathbf{r})} dv_s, \quad (2)$$

что позволяет, зная  $f(\mathbf{s})$ , вычислить  $\varphi(\mathbf{r})$ . Это означает, что по дифракционной картине возможно воссоздать картину рассеивающего объекта, а это и есть основная задача структурного анализа.

Однако здесь имеются следующие важные ограничения. Первое из них состоит в том, что из опыта при анализе дифракционных картин могут в общем случае быть получены лишь  $|f(\mathbf{s})|$  — значения

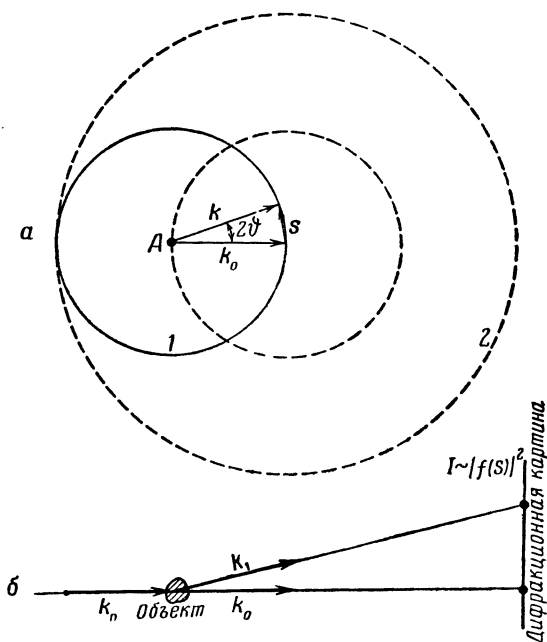


Рис. 3.

*a* — сфера отражения (1) и ограничения (2) в обратном пространстве; *б* — образование дифракционной картины, соответствующей схеме *a*.

модулей амплитуд, без указаний их фаз, поскольку наблюдаемые интенсивности  $I \sim |f(\mathbf{s})|^2$ . Второе состоит в том, что набор этих значений ограничен, поскольку максимальные наблюдаемые значения  $|\mathbf{s}|$  составляют  $|2\mathbf{k}|$  (рис. 3, а, сфера ограничения 2). Если функция  $f(\mathbf{s})$  спадает достаточно быстро, т. е. если за пределами сферы ограничения  $f(\mathbf{s}) \rightarrow 0$ , то второе ограничение отпадает. Именно так обстоит дело в электронографии, где радиус сферы ограничения очень велик (так как длина волны мала). Наличие второго ограничения — «обрыва»  $f(\mathbf{s})$  при конечных значениях — не позволяет воссоздать  $\varphi(\mathbf{r})$  по формуле (2) абсолютно точно, поскольку в это выражение войдут не все необходимые значения  $f(\mathbf{s})$ .

Операции (1) и (2) можно записывать, пользуясь оператором преобразования Фурье  $F$ :

$$F\{\varphi(\mathbf{r})\} = f(\mathbf{s}); \quad (1')$$

$$F^{-1}\{f(\mathbf{s})\} = \varphi(\mathbf{r}). \quad (2')$$

Диффракция на кристалле и обратная решетка. Кристалл представляет собой периодическое в трех измерениях распределение рассеивающей материи. При подстановке периодической функции в интеграл (1) набор значений  $f(\mathbf{s})$  уже не будет непрерывным.

Для одномерного случая и периода  $2\pi$  выражение (1) будет иметь вид:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \varphi(x) e^{ihx} dx = \Phi_h,$$

где  $h$  — целые числа.

Таким образом, функция  $\varphi(x)$  характеризуется дискретным набором коэффициентов Фурье  $\Phi_h$ .<sup>1</sup> Если эта функция имеет период  $a$ , то

$$\Phi_h = \frac{1}{a} \int_0^a \varphi(x) e^{i\frac{2\pi h}{a}x} dx. \quad (3)$$

Обратим внимание на то, на каком расстоянии друг от друга располагаются в обратном пространстве величины  $\Phi_h$ . Для этого следует сравнить выражения (1) и (3). Величине  $\mathbf{s}$  в уравнении (1) соответствует  $\frac{2\pi h}{a}$  в уравнении (3), т. е. для периодической функции периода  $a$  величины  $f(\mathbf{s})$  отличны от нуля только при значениях  $\mathbf{s} = \frac{2\pi h}{a}$ ,

$$f(\mathbf{s}) \sim \Phi_h = \Phi\left(2\pi \frac{h}{a}\right), \quad (4)$$

и располагаются на расстоянии  $2\pi/a$  друг от друга.

Точно так же для трехмерного случая коэффициенты Фурье таковы:

$$\Phi_{hkl} = \frac{1}{abc} \int_0^a \int_0^b \int_0^c \varphi(xyz) e^{2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right)} dx dy dz = \frac{1}{\Omega} \int \varphi(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{r}\mathbf{H})} dv_{\mathbf{r}}. \quad (5)$$

<sup>1</sup> Буква  $\Phi$  в этой главе использована для обозначения коэффициента Фурье (т. е. так называемой структурной амплитуды) вообще; во всех дальнейших главах она будет означать специфичный для электронографии коэффициент Фурье разложения потенциала кристалла, в отличие от применяемого в рентгенографии обозначения  $F$  для коэффициентов разложения Фурье его электронной плотности.



Здесь  $h, k, l$  — целые числа<sup>1</sup>. Компонентами вектора  $\mathbf{s}$  в обратном пространстве являются  $2\pi h/a, 2\pi k/b, 2\pi l/c$ . Следовательно, если в случае рассеяния от неперриодического объекта (атома, молекулы и т. п.) распределение амплитуды  $f(\mathbf{s})$  в обратном пространстве было непрерывным, т. е. рассеяние с той или иной интенсивностью было возможно в любом направлении, то при рассеянии от кристаллов возможны лишь некоторые определенные направления диффрагированных пучков. Амплитуда рассеяния существует лишь при указанных выше значениях компонент вектора  $\mathbf{s}$ , причем  $h, k$  и  $l$  — индексы амплитуды  $\Phi_{hkl}$  — целые числа. Распределение точек, в которых амплитуда рассеяния отлична от нуля и принимает значения  $\Phi_{hkl}$ , периодически в обратном пространстве, оно образует так называемую обратную решетку (рис. 4). Каждая такая точка — узел  $hkl$  характеризуется вектором обратной решетки:

$$\frac{\mathbf{s}}{2\pi} = \mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \quad (6)$$

имеющим начало в узле с координатами 000. В случае ортогональных элементарных ячеек, как это видно из сравнения (6) с показателем степени (5),

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

Таким образом, условия диффракции от кристалла заключаются в соотношении:

$$\mathbf{s} = 2\pi\mathbf{H}; \quad \mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{s} = \mathbf{k}_0 + 2\pi\mathbf{H}. \quad (7)$$

Это соотношение определяет возможные направления  $\mathbf{k}$  диффрагированных кристаллом пучков. Однако при данном положении кристалла возникают лишь те пучки, которые соответствуют пересечению узла обратной решетки сферой отражения. Это изображено на рис. 4. Поскольку  $\mathbf{H} = \mathbf{s}/2\pi$ , радиус сферы отражения относительно обратной решетки равен  $1/\lambda$ .

Следовательно, условия возникновения диффракционных пучков зависят от ориентации кристалла относительно первичного пучка и радиуса сферы  $1/\lambda$ . В рентгенографии длина волны  $\lambda$ , равная примерно  $1-2 \text{ \AA}$ , сравнима с величиной периодов ячеек кристаллов (порядка  $5-10 \text{ \AA}$ ), и сфера имеет заметную кривизну относительно

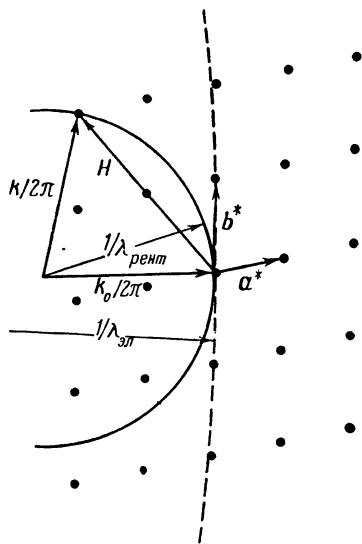


Рис. 4. Обратная решетка и сфера отражения в ней.

<sup>1</sup> Заметим, что  $\Phi_{hkl}$  определяют рассеяние одной элементарной ячейкой бесконечного кристалла. В дальнейшем будет учтена ограниченность кристалла, т. е. наличие у него определенной формы.

плоскостей обратной решетки (сфера  $1/\lambda_{\text{рент}}$  на рис. 4). Поэтому на рентгенограмме от неподвижного монокристалла может возникнуть в наиболее благоприятном случае всего несколько рефлексов. В электронографии длина волны  $\lambda$  очень мала (порядка  $0,05 \text{ \AA}$ ) и радиус сферы велик ( $1/\lambda_{\text{эл}}$  на рис. 4). Участок сферы отражения в значительной области обратной решетки является почти плоским. Если этот плоский участок совместить с какой-либо из плоскостей обратной решетки, то на электронограмме выявятся все принадлежащие этой плоскости узлы (пересеченные, например, штриховой линией на рис. 4). Таким образом, электронограмма является плоским сечением обратной решетки кристалла в определенном масштабе (об этом подробнее сказано ниже, стр. 28). Электронограмма I — снимок от монокристалла парафина, представляющий плоскость  $hkl$  его обратной решетки.

Установим теперь соответствие между строением атомной решетки кристалла с периодами элементарной ячейки  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  и его обратной решетки с периодами  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ . Отметим прежде всего тривиальное соотношение для одномерного случая, где  $\mathbf{a}^* = 1/\mathbf{a}$  и  $H_h = h\mathbf{a}^*$ :

$$h\mathbf{a}^* \frac{\mathbf{a}}{h} = 1. \quad (8)$$

Выражение  $(hx/a + ky/b + lz/c)$  в показателе (5) является развернутой записью скалярного произведения вектора  $\mathbf{r}$ , определяющего положение точки  $\mathbf{r}(x, y, z)$  в элементарной ячейке кристалла и вектора  $\mathbf{H}$  (6). Если  $\mathbf{r}$  равно одному из осевых векторов  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  или  $\mathbf{c}$  [например,  $\mathbf{r} = \mathbf{a}(a, 0, 0)$ ], то, аналогично (8), получим три скалярных произведения:

$$H_{hkl} \frac{\mathbf{a}}{h} = 1; \quad H_{hkl} \frac{\mathbf{b}}{k} = 1; \quad H_{hkl} \frac{\mathbf{c}}{l} = 1 \quad (9)$$

— так называемые три условия Лауэ.

В частности, поскольку  $H_{100} = \mathbf{a}^*$ ,  $H_{010} = \mathbf{b}^*$ ,  $H_{001} = \mathbf{c}^*$ , из условий (9) следует, что  $\mathbf{a}\mathbf{a}^* = \mathbf{b}\mathbf{b}^* = \mathbf{c}\mathbf{c}^* = 1$ , а произведения типа  $\mathbf{a}^*\mathbf{b} = \mathbf{a}^*\mathbf{c}$  и так далее все равны нулю. Последнее означает, что разноименные векторы атомной и обратной решетки взаимно перпендикулярны:  $\mathbf{a}^* \perp \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{a}^* \perp \mathbf{c}$  и т. д. Объем элементарной ячейки  $\Omega$  определяется смешанным произведением осевых векторов  $\mathbf{a}[\mathbf{bc}] = \Omega$  ( $[\mathbf{bc}]$  — векторное произведение). Сравнивая выражение для  $\Omega$  с соотношением  $\mathbf{a}\mathbf{a}^* = 1$ , легко видеть, что  $\mathbf{a}^* = [\mathbf{bc}]/\Omega$ . Аналогичные формулы для всех векторов атомной и обратной решетки даны в приложении I.

Три отрезка  $\mathbf{a}/h$ ,  $\mathbf{b}/k$ ,  $\mathbf{c}/l$  [см. (9)] определяют положение проведенной через их концы плоскости кристаллической решетки ( $hkl$ ), как это показано на рис. 5.

Вычитая попарно соотношения (9), получим три скалярных произведения типа

$$\left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{b}}{k}\right) H_{hkl} = 0,$$

из которых следует, что  $\mathbf{H}$  перпендикулярен векторам — сторонам треугольника на рис. 5, лежащим в плоскости ( $hkl$ ), т. е. перпендикулярен

к этой плоскости. Расстояние  $d_{hkl}$  от этой плоскости до начала координат или до соседней такой же плоскости называется межплоскостным расстоянием. Нетрудно видеть (рис. 5), что  $d_{hkl}$  — это проекция вектора  $\mathbf{a}/h$ , или  $\mathbf{b}/k$ , или  $\mathbf{c}/l$  на направление  $\mathbf{H}_{hkl}$ , т. е. что любое из соотношений (9) приводит к формуле:

$$|\mathbf{H}_{hkl}| d_{hkl} = 1; \quad H_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}. \quad (10)$$

Таким образом, можно сформулировать следующий общий вывод: вектор  $\mathbf{H}_{hkl}$  обратной решетки перпендикулярен к плоскости  $(hkl)$  кристал-

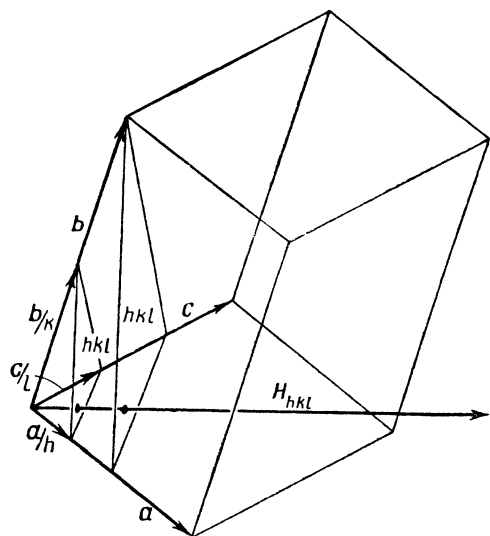


Рис. 5. Связь вектора обратной решетки  $\mathbf{H}_{hkl}$ , осевых векторов элементарной ячейки  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  и плоскостей  $(hkl)$  кристалла. На этом рисунке  $h = 4$ ,  $k = 2$ ,  $l = 3$ .

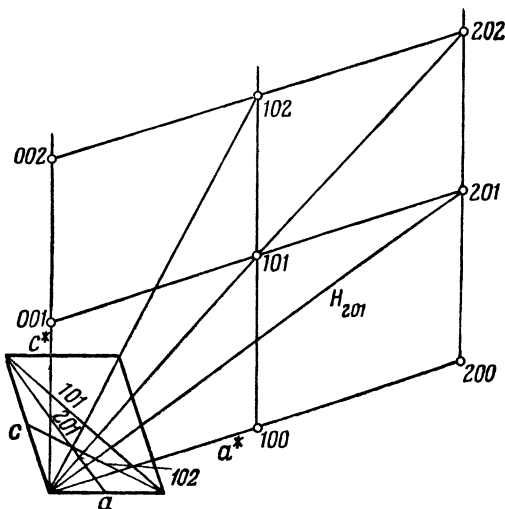


Рис. 6. Элементарная ячейка и обратная решетка косоугольного кристалла.

лической решетки и по своей абсолютной величине обратен межплоскостному расстоянию  $d_{hkl}$ .

Выше было указано, что для ортогональных ячеек  $a^* = 1/a$  и так далее,  $d_{100} = a = (H_{100})^{-1} = (a^*)^{-1}$ . Для косоугольных ячеек это не так. Например, в моноклинной решетке, когда между осями  $a$  и  $c$  угол  $\beta \neq 90^\circ$ ,  $d_{100} = a \sin \beta$  и  $a^* = H_{100} = (a \sin \beta)^{-1}$ . Для триклинных ячеек эти соотношения становятся довольно сложными (см. приложение I). Связь обратной решетки и плоскостей в кристаллической решетке для случая двухмерной косоугольной ячейки показана на рис. 6.

Из рис. 3, а следует, что  $\sin \vartheta/\lambda = s/4\pi$ . Из формулы (7) или непосредственно из рис. 4 вытекает, что при диффракции от кристалла  $\sin \vartheta/\lambda = H/2 = 1/2d$ . Таким образом, углы рассеяния от кристалла определяются формулой:

$$\lambda = 2d \sin \vartheta, \quad (11)$$

— формулой Брегга—Вульфа.

Структурная амплитуда и ряды Фурье. Выше было показано, что амплитуда рассеяния от кристалла отлична от нуля только в узлах обратной решетки. Величина ее в каждом узле («вес» узла) определяется соотношением (5). Вследствие наличия знаменателя  $\Omega$  коэффициент Фурье (5) имеет размерность иную, чем интеграл Фурье (1), согласно которому рассчитываются, в частности, и атомные амплитуды. Чтобы избежать этого, в структурном анализе принято использовать формулу (5) без знаменателя  $abc = \Omega$ , равного объему ячейки. Следовательно,

$$\Phi_{hkl} = \Phi_H = \int_{\Sigma} \varphi(\mathbf{r}) e^{2\pi i(\mathbf{r}H)} dV_{\mathbf{r}}. \quad (12)$$

Это — общее выражение для так называемой структурной амплитуды, определяющей рассеяние одной элементарной ячейкой кристалла, причем  $\varphi(\mathbf{r})$  — распределение рассеивающей материи внутри ячейки. В общем случае  $\Phi_H$ , так же как и  $f(s)$ , — комплексная величина. Пользуясь теоремой обратимости [формулы (1) и (2)], можно, имея набор амплитуд  $\Phi_H$ , найти распределение  $\varphi(\mathbf{r})$ . Однако ввиду дискретности этого набора, причиной которой является периодичность  $\varphi(\mathbf{r})$ , обращение выражения (12) даст не интеграл Фурье (2), а ряд:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_H \Phi_H e^{-2\pi i(\mathbf{r}H)}, \quad (13)$$

в котором присутствует опущенный в (12) множитель  $1/\Omega$ .

Получая из опыта модули  $|\Phi_H|$ , можно, суммируя ряд Фурье (13), найти распределение  $\varphi(\mathbf{r})$  рассеивающей материи в элементарной ячейке кристалла. (При этом, однако, необходимо каким-либо способом найти фазы амплитуд.) Рассеивающая способность вещества  $\varphi(\mathbf{r})$  имеет наибольшие значения в атомах; следовательно, пики на картине распределения  $\varphi(\mathbf{r})$  соответствуют отдельным атомам (рис. 7). Так определяют положения атомов, их «форму», межатомные расстояния и т. д.

Отмеченная выше аналогия между диффракцией света на оптических объектах и диффракцией коротких волн в кристалле распространяется и на образование изображения объекта из диффракционной картины. В оптическом микроскопе осуществляются оба этапа: образование диффракционных пучков от объекта (разложение Фурье) и сведение их в увеличенное изображение при помощи линз (синтез Фурье). В диффракционных методах экспериментально выполним лишь первый этап, второй же осуществляется расчетным путем, в результате чего получается картина атомной структуры объекта (ср. рис. 7 и электронограмму I).

Атомная амплитуда. Рассеяние от отдельного атома описывается общим выражением (1). В ряде случаев совершенно точным и в подавляющем большинстве других случаев — достаточно точным для расчетных целей является представление о сферической симметрии атома, т. е. о сферической симметрии потенциала  $\varphi(\mathbf{r})$  в атоме. Тогда  $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(r)$ , что означает зависимость  $\varphi$  только от скаляра  $r$ , а не от

вектора  $\mathbf{r}$ . Это позволяет упростить общее выражение (1) (см. приложение II), которое приобретает вид:

$$f(s) = \int_0^{\infty} \varphi(r) 4\pi r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (14)$$

Следовательно, и атомная амплитуда  $f(s)$  является сферически симметричной в обратном пространстве, т. е. зависит только от абсолютной величины  $|\mathbf{s}| = s$ . Графики зависимости  $f$  от  $s$  (или от  $\sin \vartheta/\lambda = s/4\pi$ ) называются  $f$ -кривыми (см., например, рис. 61).

Обращение интеграла Фурье (14), аналогичное (1) и (2), позволяет вычислить распределение  $\varphi(\mathbf{r})$  в атоме, если известна атомная амплитуда  $f(s)$ :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} f(s) s^2 \frac{\sin sr}{sr} ds. \quad (15)$$

$f$ -кривые рассчитаны для свободных атомов всех элементов.

Рассеивающая способность атомов данного сорта мало изменяется, если они одни или вместе с другими атомами образуют кристаллическую структуру. Поэтому можно подсчитать рассеяние элементарной ячейкой кристалла, зная атомные амплитуды входящих в нее атомов и их размещение.

Распределение рассеивающей материи в элементарной ячейке  $\varphi(\mathbf{r})$  может быть представлено как суперпозиция  $\varphi_i(\mathbf{r})$  этих атомов. Если  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор центра  $i$ -го атома, то

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (16)$$

Интеграл Фурье по всей ячейке, т. е. структурная амплитуда (12), распадается на сумму интегралов по каждому из атомов с фазовым множителем  $e^{2\pi i(\mathbf{r}_i \mathbf{H})}$ , учитывающим сдвиг данного атома на  $\mathbf{r}_i$  относительно начала координат:

$$\begin{aligned} \Phi_{\mathbf{H}} &= \int \sum_i \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) e^{2\pi i(\mathbf{r} \mathbf{H})} d\mathbf{v}_r = \\ &= \sum_i \left\{ \int \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) e^{2\pi i[(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{H}]} d\mathbf{v}_r \right\} e^{2\pi i(\mathbf{r}_i \mathbf{H})} = \sum_i f_i e^{2\pi i(\mathbf{r}_i \mathbf{H})}. \end{aligned} \quad (17)$$

Выделенная в фигурных скобках часть — интеграл Фурье от отдельного атома, сводящийся в случае его сферической симметрии к (14);  $f_i$  в выражении (17) для расчета амплитуды  $\Phi_{\mathbf{H}}$  должны браться по соответствующей  $f$ -кривой. Поскольку  $f$ -кривые даны в таблицах в зависимости от  $\sin \vartheta/\lambda$ , соответствующее значение  $f_i$  берут в точке  $\sin \vartheta/\lambda = H/2$ .

Тепловое движение.  $f$ -кривые рассчитываются на основе распределения рассеивающей материи  $\varphi(\mathbf{r})$ , т. е. электронной плотности для рентгеновых лучей или потенциала для электронов, в покоящемся атоме. Однако атомы в решетке находятся в тепловом движении.

Если задан закон теплового движения, т. е. закон среднего во времени распределения центра тяжести атома около положения равновесия

(функция вероятности)  $w(\mathbf{r})$ , то можно рассчитать распределение рассеивающей способности атома  $\varphi_T(\mathbf{r})$ , т. е. рассеивающей способности, «размытой» тепловым движением. Атом, центр которого сдвинут относительно положения равновесия в точку  $\mathbf{r}'$ , имеет распределение  $\varphi = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . Вероятность нахождения атома в этом положении есть  $w(\mathbf{r}')$ . Следовательно, для подсчета  $\varphi_T(\mathbf{r})$  следует просуммировать (проинтегрировать) произведение  $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot w(\mathbf{r}')$  по всем значениям  $\mathbf{r}'$ :

$$\varphi_T(\mathbf{r}) = \int \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot w(\mathbf{r}') dv_{r'}. \quad (18a)$$

Выражения такого вида, так называемые «свертки», известны в теории рядов Фурье [16]. При их помощи просто решаются многие вопросы теории рассеяния.

Сверткой двух (периодических или непериодических) функций  $\psi_1(x)$  и  $\psi_2(x)$  называется интеграл типа

$$P(x) = \int \psi_1(x - t) \psi_2(t) dt = \widehat{\psi_1 \psi_2}(x). \quad (19)$$

Свертка соединяет в себе свойства обеих функций. Смысл ее заключается в том, что функция  $\psi_1$  распределяется по закону, задаваемому функцией  $\psi_2$ , или наоборот, что приводит к одинаковому результату (рис. 8). Теорема свертки гласит, что если

$$F\{\psi_1(x)\} = f_1(s) \text{ и } F\{\psi_2(x)\} = f_2(s),$$

то

$$F\{\widehat{\psi_1 \psi_2}(x)\} = f_1(s) f_2(s), \quad (20)$$

т. е. что интеграл Фурье от свертки есть произведение интегралов Фурье каждой из функций.

С теоремой свертки связана и теорема умножения [она следует из обратимости интеграла Фурье (1), (2)]:

$$F\{\psi_1(x) \cdot \psi_2(x)\} = \widehat{f_1 f_2}(s), \quad (21)$$

т. е. интеграл Фурье произведения двух функций есть свертка интегралов Фурье каждой из функций.

Написанные для одномерного случая, эти формулы справедливы и для трехмерного случая. Таким образом, выражение (18a) есть свертка функций  $\varphi(\mathbf{r})$  и  $w(\mathbf{r})$ :

$$\varphi_T(\mathbf{r}) = \widehat{\varphi w}(\mathbf{r}). \quad (18б)$$

Следовательно, по (20), интеграл Фурье от (18б) есть произведение интегралов Фурье от каждой из функций:

$$F\{\varphi_T(\mathbf{r})\} = F\{\varphi(\mathbf{r})\} F\{w(\mathbf{r})\}. \quad (22)$$

Интеграл Фурье от распределения  $\varphi(\mathbf{r})$  атома есть атомная амплитуда  $f(\mathbf{s})$  (14). Интеграл Фурье  $F\{w(\mathbf{r})\}$  от функции теплового движе-

ния  $w(\mathbf{r})$  называется температурным фактором. Для целей структурного анализа с достаточной точностью принимают, что законом распределения центров тяжести атомов при колебаниях их в решетке является закон Гаусса (колебания сферически симметричны), т. е. что

$$w(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi u^2)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r^2}{2u^2}}, \quad (23)$$

причем, согласно условию нормировки для функции вероятности,

$$\int w(\mathbf{r}) d\mathbf{v}_r = 1.$$

Величина  $\sqrt{u^2}$  — среднее квадратичное смещение атома из положения равновесия. Тогда

$$F\{w(\mathbf{r})\} = e^{-\frac{1}{2} u^2 s^2}, \quad (24)$$

и атомной амплитудой колеблющегося атома  $f_T(s)$  будет произведение атомной амплитуды и температурного фактора:

$$f_T(s) = f(s) e^{-M},$$

где

$$M = \frac{1}{2} u^2 s^2. \quad (25)$$

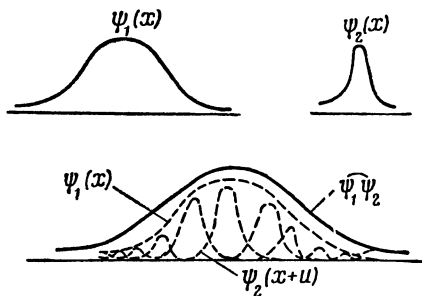


Рис. 8. Графическое изображение свертки функций  $\psi_1$  и  $\psi_2$ .

Это выражение описывает основную, хаотическую часть теплового движения атомов в кристаллах. Другая часть возникает из-за наличия связи между атомами и представляет собой колебания всей решетки в целом. Эти колебания могут быть описаны как наложение трехмерной системы волн со средним распределением во времени  $W(\mathbf{r})$ . Рассеяние на них — это так называемое тепловое диффузное рассеяние [8, 12].  $F\{W(\mathbf{r})\}$  определит амплитуду этой части теплового рассеяния.

✓ Внешняя форма кристалла. При рассмотрении задачи о рассеянии на кристалле, обладающем трехмерно-периодическим распределением рассеивающей материи, непрерывная в общем случае амплитуда  $f(\mathbf{s})$  распадается на дискретный набор точек обратной решетки с весом  $\Phi_{\mathbf{H}}$ . Величина  $\Phi_{\mathbf{H}}$  (12) представляет собой амплитуду рассеяния одной ячейкой кристалла, решетка которого простирается бесконечно. В действительности же кристалл имеет определенные размеры, в пределах которых заключено конечное число элементарных ячеек.

Ограниченность кристалла, наличие у него определенной формы, можно учесть следующим образом [17]. Зададим функцию  $S(\mathbf{r})$ , которая равна нулю вне кристалла и единице внутри него. Умножая бесконечное периодическое распределение  $\varphi(\mathbf{r})$ , свойственное решетке

данного кристалла, на  $S(\mathbf{r})$ , получим распределение для ограниченного кристалла формы  $S(\mathbf{r})$  (рис. 9).

$S(\mathbf{r})$  описывает сплошное тело, равное по форме кристаллу. Задача рассеяния от такого тела есть аналог двумерных оптических задач диффракции света на отверстия определенной формы, внутри которого «плотность рассеивающей материи» равна единице, а вне его — нулю.

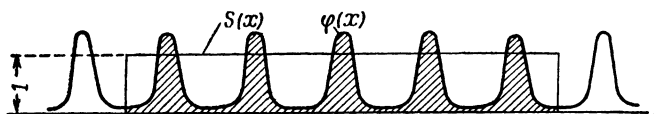


Рис. 9. Учет внешней формы кристалла (одномерная схема).

Амплитуда рассеяния от такого тела

$$F\{S(\mathbf{r})\} = \int S(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{s}\mathbf{r})} d\mathbf{v}_r = \int_{S(\mathbf{r})} e^{i(\mathbf{s}\mathbf{r})} d\mathbf{v}_r = D(\mathbf{s}) \quad (26)$$

является непериодической функцией и называется «трансформацией формы» или (иногда) «кристаллформфактором». Количественные оценки (которые сделаны ниже, в главе II) показывают, что  $D(\mathbf{s})$  практически отличается от «точки» только для самых маленьких кристалликов; кристаллы линейных размеров более  $10^{-4}$  см являются уже «бесконечными». Таким образом, ограниченный кристалл описывается как  $S(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})$ , и по теореме умножения (21) амплитуда рассеяния для него

$$\Phi_{\text{крист}} = F\{S(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})\} = \widehat{D}\Phi(\mathbf{H}) \quad (27)$$

является сверткой амплитуды бесконечного кристалла и трансформации формы. Здесь под  $\Phi(\mathbf{H})$  подразумевается вся совокупность точек обратной решетки с весом каждой из них  $\Phi_{\mathbf{H}}$ . Основное свойство свертки (19) заключается в распределении одной из функций по закону другой. Это означает, что трансформация формы  $D(\mathbf{s})$  воспроизведется во всех узлах обратной решетки, т. е. что узлы обратной решетки конечного кристалла являются не точками, а некоторыми областями формы  $D(\mathbf{s})$ , одинаковой для всех узлов. Следовательно, амплитуда рассеяния для отдельного узла есть теперь  $\Phi_{\mathbf{H}}D(\mathbf{s})$ .

Пользуясь обратимостью  $D(\mathbf{s})$ :

$$F^{-1}\{D(\mathbf{s})\} = S(\mathbf{r}), \quad (28)$$

можно решать задачи определения размеров и формы микрокристаллов на основе формы и размеров диффракционного пятна. Рассмотрение вида  $D(\mathbf{s})$  позволяет решать также вопросы так называемой двумерной и одномерной диффракции, т. е. вопросы рассеяния от объектов, имеющих вид тонких пластинок или игл (см. главу II).

После того как было учтено влияние внешней формы, можно получить формулу интенсивности рассеяния от кристалла. Амплитуда рас-



сеянной волны выражается интегралом Фурье. Размеры объекта много меньше расстояний  $r$  до экрана, где фиксируется диффракционная картина. Волна, исходящая из объекта, как из центра, является сферической, амплитуда ее спадает обратно пропорционально расстоянию  $r$ , а интенсивность — обратно пропорционально  $r^2$ . Кроме того, следует учесть, что амплитуда рассеянной волны пропорциональна амплитуде начальной волны, т. е. что и рассеянная интенсивность пропорциональна начальной. Таким образом, распределение интенсивности на всем диффракционном поле определяется выражением:

$$J = \frac{J_0}{r^2} |\Phi_{\text{крист}}|^2 = \frac{J_0}{r^2} |\widehat{D\Phi}(H)|^2. \quad (29)$$

Для отдельного диффракционного максимума

$$J = \frac{J_0}{r^2} |\Phi_H|^2 |D|^2. \quad (30)$$

При этом, поскольку  $\Phi_H$  вычисляется по формуле (12) без множителя  $1/\Omega$  [ср. (5)], этот множитель следует ввести в выражение (26) для  $D(\mathbf{s})$ :

$$D(\mathbf{s}) = \frac{1}{\Omega} \int_{S(\mathbf{r})} e^{i(\mathbf{s}\mathbf{r})} dV_r. \quad (31)$$

Более строго формула (30) получена ниже, в главе III.

Функция межатомных расстояний [18]. Образует свертку распределения  $\varphi(\mathbf{r})$  в любом объекте (молекуле, кристалле и т. п.) с этим же самым распределением, преобразованным операцией инверсии (центра симметрии) относительно начала координат  $\varphi(-\mathbf{r})$ , которое обозначим кратко  $\varphi^*$ . Тогда

$$\widehat{\varphi\varphi^*}(\mathbf{u}) = \int \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{u}) \varphi(\mathbf{r}) dV_r. \quad (32)$$

Эта функция представляет большой интерес благодаря характерному свойству «атомности»  $\varphi(\mathbf{r})$  (16), т. е. наличию у функции  $\varphi(\mathbf{r})$  ряда пиков, соответствующих атомам. Свертка  $\widehat{\varphi\varphi^*}(\mathbf{u})$  также имеет пики, которые появляются тогда, когда оба сомножителя под знаком интеграла (32) имеют большую величину, т. е. когда  $\mathbf{r}$  совпадает с центром какого-либо атома и  $\varphi(\mathbf{r})$  имеет большое значение, а  $(\mathbf{r} + \mathbf{u})$  совпадает с центром другого атома, приводя к большому значению  $\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{u})$ . Но в таком случае  $\mathbf{u}$  есть вектор, соединяющий пару атомов.

Таким образом, функция  $\widehat{\varphi\varphi^*}(\mathbf{u})$  имеет пики, расстояния которых от начала координат равны межатомным расстояниям в объекте. Это показано на рис. 10, из которого видно также, что  $\widehat{\varphi\varphi^*}(\mathbf{u})$  всегда обладает центром симметрии, поскольку, например, наряду с вектором  $\mathbf{ab}$  от атома  $a$  до атома  $b$  всегда есть равный и обратный ему вектор  $\mathbf{ba}$ . Высота пиков  $\widehat{\varphi\varphi^*}(\mathbf{u})$  пропорциональна произведению высот пиков атомов в  $\varphi(\mathbf{r})$ .

Интеграл Фурье от свертки (20) есть произведение интегралов Фурье каждой из функций. В (32) входят функции  $\varphi(\mathbf{r})$  и  $\varphi(-\mathbf{r}) = \varphi^*(\mathbf{r})$ ; интегралы Фурье их есть  $f(s)$  и  $f^*(s)$  (комплексно сопряженные величины). Тогда

$$F\{\widehat{\varphi\varphi^*}(\mathbf{u})\} = f^*(s)f(s) = |f(s)|^2. \quad (33)$$

Величины  $|f(s)|^2$  пропорциональны интенсивностям и являются действительными — не имеют фаз.

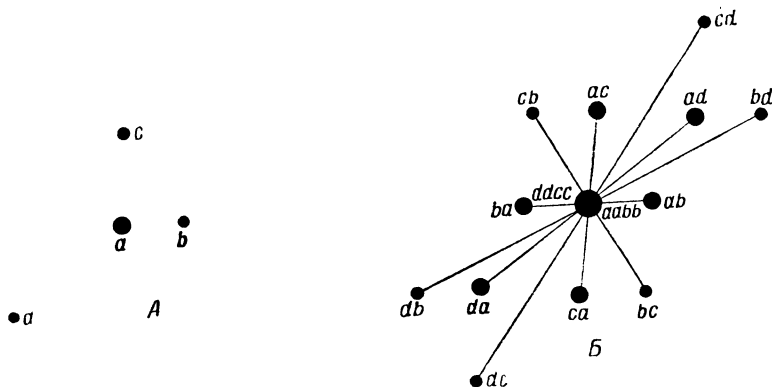


Рис. 10. Связь расположения атомов (А) с функцией межатомных расстояний (В).

Следовательно, при помощи интеграла Фурье, по находимым непосредственно из опыта значениям  $|f(s)|^2$  можно прямо получить картину межатомных расстояний в объекте:

$$\widehat{\varphi\varphi^*}(\mathbf{u}) = \frac{1}{8\pi^3} \int |f(s)|^2 e^{-i(\mathbf{u}\mathbf{s})} dv_s. \quad (34)$$

Этот способ широко используется (в несколько измененном виде) в диффракционных исследованиях строения молекул, аморфных и жидких тел, а также в структурном анализе кристаллов. В последнем случае, в соответствии с (33) и (34) и аналогично (12) и (13), непрерывная функция  $|f(s)|^2$  переходит в набор величин  $|\Phi_H|^2$ .

Построение ряда Фурье по полученным прямо из опыта  $|\Phi_H|^2$  дает векторную диаграмму межатомных расстояний в ячейке кристалла:

$$P(\mathbf{u}) = \widehat{\varphi\varphi^*}(\mathbf{u}) = \frac{1}{\Omega} \sum_H |\Phi_H|^2 e^{-2\pi i(\mathbf{u}\mathbf{H})}, \quad (35)$$

называемую также синтезом Паттерсона или  $\Phi^2$ -рядом. Использование  $\Phi^2$ -рядов является необходимым этапом почти всякого структурного исследования, предшествующим получению картины структуры путем построения  $\Phi$ -ряда — синтеза Фурье (13). Свойства  $\Phi^2$ -рядов несколько подробнее освещены ниже, в главе IV.

Основные положения кинематической теории рассеяния и структурного анализа кристаллов естественно выводятся из теории рядов и интегралов Фурье.

Геометрическая теория обратной решетки совершенно одинакова для рентгеновых лучей, электронов и нейтронов. Особенность диффракции электронов состоит здесь лишь в малой длине волны, т. е. малой кривизне сферы отражения.

После того как из опыта уже получены значения  $|\Phi|^2$ , расчеты синтезов Фурье одинаковы во всех трех методах. Специфика того или иного метода состоит в характере самих величин  $\Phi$ , фурье-суммирование которых дает для каждого из методов картину, отличную в отношении высот и форм пиков, но не их положения. Действительно, атом в  $\varphi(\mathbf{r})$  представляет собой нечто отличное для каждого из трех упомянутых излучений (рис. 1), что определяет, по (14), особенности  $f_{эл}$ -,  $f_{рент}$ - и  $f_{н}$ -кривых, а следовательно, по (17), и структурных амплитуд.

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ I

1. П. С. Тартаковский. Экспериментальные основания волновой теории материи. ГТТИ, 1932.
2. В. Е. Лашкарев. Диффракция электронов. ГТТИ, 1933.
3. G. P. Thomson, W. Cochranе. Theory and Practice of Electron Diffraction. London, 1939.
4. Э. Г. Пинскер. Диффракция электронов. Изд. АН СССР, 1949.
5. M. von Laue. Materiewellen und ihre Interferenzen. Leipzig, 1948.
6. П. Д. Данков, Д. В. Игнатов, Н. А. Шишаков. Электронографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах. Изд. АН СССР, 1953.
7. Г. С. Жданов. Основы рентгеновского структурного анализа. Гостехиздат, 1940.
8. А. И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ. ГИТТЛ, 1950.
9. Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, 1947.
10. Н. В. Белов. Структурная кристаллография. Изд. АН СССР, 1951.
11. Г. Б. Боксий, М. А. Порай-Кошиц. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Изд. МГУ, 1947.
12. Р. Джеймс. Оптические принципы диффракции рентгеновских лучей. ИЛ, 1950.
13. Г. Липсон и В. Кокрен. Определение структуры кристаллов. ИЛ, 1956.
14. М. Д. Бургер. Рентгеновская кристаллография. ИЛ, 1948.
15. G. E. Vason. Neutron Diffraction. Oxford, 1955.
16. Ф. Франклин. Математический анализ, ч. II. ИЛ, 1950.
17. P. P. Ewald. Proc. Roy. Soc. A, 52, N 289, 1 (1940):
18. A. L. Patterson. Zs. f. Krist., 90, 517 (1935).

## Глава II

### ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОНОГРАММ

#### § 1. Основная формула. Типы электронограмм

Интерференционное изображение, фиксируемое на фотопластинке или на экране, соответствует сечению обратной решетки кристалла сферой отражения (рис. 11, *a*; ср. рис. 4). Выше было указано, что малая длина волны быстрых электронов, используемых в электронографии, позволяет упростить это общее положение. Для ускоряющего напряжения в 50 кв значение  $\lambda$  составляет около  $0,05 \text{ \AA}$ , т. е.

в 20—30 раз меньше длин волн, применяемых в рентгенографии. С другой стороны, пределом наблюдаемых значений  $\sin \vartheta / \lambda$  в электронографии кристаллов является примерно  $1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ , чему соответствует  $2\vartheta_{\text{макс}} \approx 0,1$  радиана<sup>1</sup>  $\approx 6^\circ$  (рис. 11). В этом угловом интервале участок сферы с достаточной точностью можно принять за плоскость. Из подобия треугольников на рис. 11, *a*,

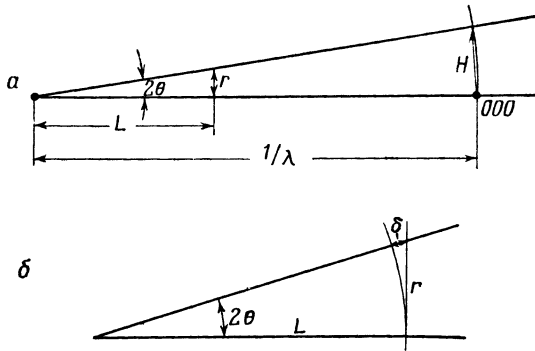


Рис. 11. Схемы к выводу уравнений:  
*a* — уравнения (1), *б* — уравнения (3).

где  $r$  — измеряемое расстояние на фотопластинке,  $L$  — расстояние объект—фотопластинка,  $H$  — расстояние от узла 000 в обратном пространстве,  $1/\lambda$  — радиус сферы отражения, получим:

$$\frac{H}{1/\lambda} = \frac{r}{L},$$

т. е.

$$r = HL\lambda \text{ или } H = r(L\lambda)^{-1}. \quad (1a)$$

Таким образом, электронограмма является плоским сечением обратной решетки, проходящим через ее начало координат, в масштабе  $L\lambda$ .

<sup>1</sup> Это значение 0,1 является также критерием для определения размера фотопластинки: радиус диффракционного поля  $r$  должен составлять не менее  $0,1L$  — расстояния от объекта до фотопластинки.

Поскольку  $H = d^{-1}$ , то, переходя к  $d$ , получим основную расчетную формулу электронографии:

$$rd = L\lambda, \quad (16)$$

которую практически чаще используют в виде:

$$(2r) d = 2L\lambda, \quad (17)$$

измеряя расстояние  $2r$  между симметричными рефлексами (или диаметр дифракционного кольца), а не расстояние  $r$  от центра электронограммы до рефлекса (или радиус кольца).

Формула (1) следует также из уравнения Брегга-Вульфа:

$$\lambda = 2d \sin \vartheta, \quad (1, 11)$$

если, учитывая малость углов рассеяния, заменить  $2 \sin \vartheta$  на  $\text{tg } 2\vartheta = r/L$ .

Точной же формулой будет

$$rd = L\lambda \left( \frac{\text{tg } 2\vartheta}{2 \sin \vartheta} \right),$$

в которой множитель в скобках очень близок к единице. Отличие его от единицы следует учитывать лишь при прецизионных измерениях  $d$ . Можно во всех случаях использовать выражение (1а), вводя вместо  $r$  величину  $\bar{r} = r \frac{2 \sin \vartheta}{\text{tg } 2\vartheta}$ . Выражая  $\sin \vartheta$  через  $\text{tg } 2\vartheta = r/L = x$  и проводя преобразования, получим:

$$\bar{r} = r \left( 1 - \frac{3}{8}x^2 + \frac{37}{128}x^4 \dots \right) = r(1 - \Delta), \quad (2)$$

где  $\Delta$  — малая поправка, имеющая значение лишь для дальних отражений. График ее дан на рис. 12 для  $L = 685$  мм. Этот график легко построить для любого  $L$ , уменьшая или увеличивая  $\Delta$  пропорционально новому  $L$  (см. также § 6 этой главы).

Поскольку электронограмма по (1а) есть сечение обратного пространства в масштабе  $L\lambda$ , а радиус сферы отражения равен  $1/\lambda$ , то в масштабе самой электронограммы радиус сферы есть  $L\lambda \cdot 1/\lambda = L$ , т. е. равен расстоянию от объекта до фотопластинки (см. рис. 11, б). На электронограмме II, представляющей собой снимок от  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученный на электронографе Института кристаллографии Академии наук с  $L = 685$  мм, сбоку показано сечение сферы отражения. Можно наглядно оценить, в какой степени правильна аппроксимация ее плоскостью.

Количественно оценить расстояние  $\delta$  между сферой и плоскостью (рис. 11, б) можно из соотношений:

$$\frac{L}{L + \delta} = \cos 2\vartheta \quad \text{и} \quad \text{tg } 2\vartheta = \frac{r}{L}.$$

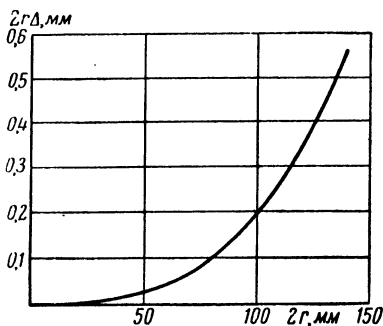


Рис. 12. График зависимости поправки  $2r\Delta$  от  $2r$ .

Выражая косинус через тангенс, получим:

$$\delta = \frac{r^2}{2L}. \quad (3a)$$

Например, для  $r = 50$  мм при  $L = 685$  мм значение  $\delta = 1,82$  мм. В обратном пространстве абсолютная величина отклонения сферы от плоскости при расстоянии  $H$  от начала координат есть

$$\delta_H = \frac{H^2 \lambda}{2} = \delta (L \lambda)^{-1}. \quad (3b)$$

Для приведенного примера при  $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$ , т. е.  $L \lambda = 34,2 \text{ мм} \cdot \text{\AA}$ , расстоянию  $r = 50$  мм соответствует  $H = 1,46 \text{ \AA}^{-1}$ , а  $\delta_H = 0,053 \text{ \AA}^{-1}$ .

Типы электронограмм. При просвечивании тонкой пленки исследуемого вещества получают так называемые электронограммы «на прохождение», при съемке под скользящим углом поверхности массивных образцов получают электронограммы «на отражение». Первый тип электронограмм является основным для проведения структурных определений, однако в некоторых случаях могут быть использованы и дают ценные сведения электронограммы на отражение.

Вид диффракционной картины зависит от характера взаимной ориентации и упорядоченности расположения кристалликов в образце. Если размеры монокристалльных блоков, составляющих образец, находятся в пределах  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  см (об этом см. ниже, в главе III, § 6), то рассеяние в большинстве случаев имеет кинематический характер. Различают следующие типы электронограмм:

1) точечные электронограммы (с рефлексами в виде пятен) — получаются от монокристаллов или монокристалльных сростков (мозаики) с угловым разбросом блоков порядка  $2$ — $3^\circ$ ;

2) электронограммы от текстур (с рефлексами в виде колец или дуг) — получаются от закономерно ориентированных на подложке кристалликов, имеющих одну степень свободы (у которых определенная грань параллельна подложке, но сами они беспорядочно распределены по азимуту);

3) электронограммы от поликристалла (с рефлексами в виде колец) — получаются от агрегата хаотически распределенных кристалликов.

Часто образцы имеют упорядоченность, промежуточную между основными типами. Электронограммы от них, как правило, менее пригодны для исследования — как для определения элементарных ячеек, так и для оценки интенсивностей и перехода к  $|\Phi|^2$ .

При возрастании величины блоков в монокристалльных образцах рассеяние становится динамическим, что характеризуется следующими признаками. Интенсивность рассеянных пучков возрастает и становится сравнимой с интенсивностью начального пучка, рефлексы точечных электронограмм делаются очень яркими. При дальнейшем увеличении толщины монокристалльного образца все большее значение приобретает поглощение, ослабляющее интенсивность первичного и рассеянных пучков. Появляются характерные для динамического рассеяния кикучилинии и полосы на электронограммах (см. [1, 4]), наличие которых

свидетельствует о большой величине идеальных монокристалльных блоков. Из таких электронограмм можно получить интересные сведения, однако для определения атомной структуры они менее пригодны, чем снимки указанных выше трех основных типов.

Ниже в настоящей главе для каждого из этих трех типов электронограмм рассматриваются: механизм образования, их геометрические закономерности, определение по ним элементарной ячейки.

## § 2. Образование точечных электронограмм

Если на участке подложки, просвечиваемом электронами, находится мозаика из кристалликов, кристаллографические оси которых приблизительно параллельны друг другу, то получаются точечные или «монокристалльные» электронограммы. Кристаллики лежат на подложке своей наиболее развитой, кристаллографически важной гранью, которая часто является координатной.

Возможность получения препарата такого типа зависит как от характера исследуемого вещества, так и от условий его кристаллизации на подложке. Почти каждое вещество обладает склонностью к образованию на подложке образцов одного определенного типа — «монокристаллов», текстур или поликристалла; от некоторых веществ подбором условий кристаллизации (температуры, концентрации раствора и т. д.) удастся получать препараты различных типов. Получению «монокристаллов» (из растворов) способствует обычно медленная кристаллизация при низкой (комнатной) температуре, хотя иногда оказывается полезным и некоторый подогрев. Богатейшие возможности для получения металлических монокристалльных пленок дает метод возгонки в вакууме на ориентирующие подогреваемые подложки (NaCl, слюду и др.).

Обратная решетка монокристалла представляет собой правильную периодическую трехмерную систему узлов. В идеальном случае плоской монокристаллической волны и точечной обратной решетки сфера отражения могла бы пройти только через три узла (включая начальный) данной плоскости обратной решетки. Однако по причинам, имеющим значение в реальных условиях опыта и приводящим к изменению как строения обратной решетки, так и самой сферы отражения, возможно возникновение сразу многочисленных отражений от «монокристалльных» препаратов. Это позволяет почти во всех случаях пользоваться общим определением электронограммы как плоского сечения обратного пространства, т. е. аппроксимацией сферы отражения плоскостью. Поэтому точечные электронограммы при надлежащей юстировке препарата представляют собой одну из плоскостей обратной решетки, проходящих через начало координат.

В образовании точечных электронограмм играют роль следующие факторы:

- 1) конечная величина кристалликов, что приводит к превращению узлов обратной решетки из точек в области определенного размера и формы;

2) наличие в образце набора кристалликов с той или иной расстройкой в ориентации, т. е. мозаичность образца, что вызывает соответствующую угловую расстройку узлов в обратной решетке;

3) конечная угловая ширина начального пучка.

При большой величине блоков мозаики сказываются, кроме того, и динамические эффекты.

На рис. 13 схематически изображено действие каждого фактора в отдельности. Остановимся подробнее на действии каждого из них и оценим его влияние количественно, принимая, что в остальных отношениях условия интерференции идеальные.

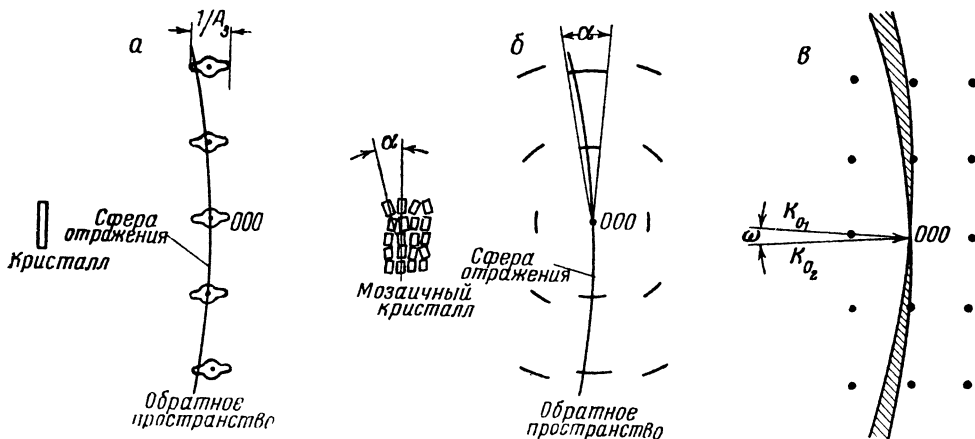


Рис. 13. Факторы, влияющие на образование точечных электрограмм.

Растяжение интерференционных областей: *a* — вследствие конечных размеров кристаллов и *б* — вследствие мозаичности кристаллов; *в* — влияние расходимости первичного пучка.

Форма и размер кристаллов учитываются фактором кристаллической формы (см. главу I, § 3, а также [1 и I, 12]), т. е. Фурье-преобразованием формы кристалла  $F\{S(\mathbf{r})\}$ , которое определяет величину и форму интерференционной области  $D(\mathbf{s})$ , одинаковой для всех узлов обратной решетки:

$$F\{S(\mathbf{r})\} = \Omega^{-1} \int S(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{s}\mathbf{r})} d\mathbf{v}_r = D(\mathbf{s}). \quad (\text{I, 31})$$

Этот интеграл берется по бесконечному объему; однако, поскольку  $S$  равно нулю вне кристалла и единице внутри него (рис. 9), для вычисления  $D$  следует взять интеграл в конечных пределах, равных форме  $S(\mathbf{r})$  с подинтегральной функцией  $S=1$ . Одновременно перейдем в пространстве обратной решетки от вектора  $\mathbf{s}$  к вектору  $\mathbf{h} = \mathbf{s}/2\pi$  с компонентами  $h_1, h_2, h_3$ , которыми (в  $\text{\AA}^{-1}$ ) будут измеряться расстояния от центра данного узла в соответствующем направлении:

$$D(\mathbf{h}) = \Omega^{-1} \int_{S(\mathbf{r})} e^{2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{h})} d\mathbf{v}_r. \quad (4a)$$



Рассмотрим рассеяние на кристалле, имеющем форму параллелепипеда со сторонами  $A_1, A_2, A_3$ . Тогда

$$D(h_1, h_2, h_3) = \Omega^{-1} \int_{-\frac{A_1}{2}}^{\frac{A_1}{2}} \int_{-\frac{A_2}{2}}^{\frac{A_2}{2}} \int_{-\frac{A_3}{2}}^{\frac{A_3}{2}} e^{2\pi i(h_1 x + h_2 y + h_3 z)} dx dy dz. \quad (4б)$$

Интегрируя, получим:

$$D(h_1, h_2, h_3) = \Omega^{-1} \frac{\sin \pi A_1 h_1}{\pi h_1} \frac{\sin \pi A_2 h_2}{\pi h_2} \frac{\sin \pi A_3 h_3}{\pi h_3}. \quad (4в)$$

Каждый из сомножителей представляет собой функцию типа

$$\frac{1}{\pi} \frac{\sin \pi K x}{x} = \delta(K, x). \quad (4г)$$

Функции  $D$  и  $|D|^2$  изображены на рис. 14.

При  $K \rightarrow \infty$  главный максимум  $D$  в точке  $x=0$  бесконечно возрастает, побочные максимумы уменьшаются. Выражение (4г) при  $K \rightarrow \infty$  является аналитическим представлением  $\delta$ -функции, существующей лишь в точке  $x=0$ , но равной нулю вне ее. Следовательно, для бесконечного кристалла ( $A_i \rightarrow \infty$ ) интерференционная область — точка. Квадрат модуля выражения (4в) дает распределение интенсивности в интерференционной области в виде произведения трех сомножителей:

$$|D|^2 = \prod_{i=1,2,3} \frac{\sin^2 \pi A_i h_i}{(\pi a_i h_i)^2}. \quad (5)$$

Значение каждого из сомножителей в максимуме, при  $h_i=0$ , есть  $(A_i/a_i^*)^2$ , т. е.  $(A_i/a_i)^2$ , а значение интеграла (площади под главным максимумом  $|D|^2$ , см. рис. 14)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \pi A_i h_i}{(\pi a_i h_i)^2} dh_i = \frac{A_i}{a_i^2}. \quad (6)$$

При конечных размерах кристалла первый нуль функции (5) в направлении  $h_i$  будет при  $\pi A_i h_i = \pi$ , т. е. при  $A_i h_i = 1$ . Следовательно,  $h_{i_0} = 1/A_i$  есть расстояние от центра главного максимума до края — его «полуширина». В соотношении  $h_{i_0} = 1/A_i$  проявляется общее свойство взаимной «обратности» кристаллического и обратного пространства.

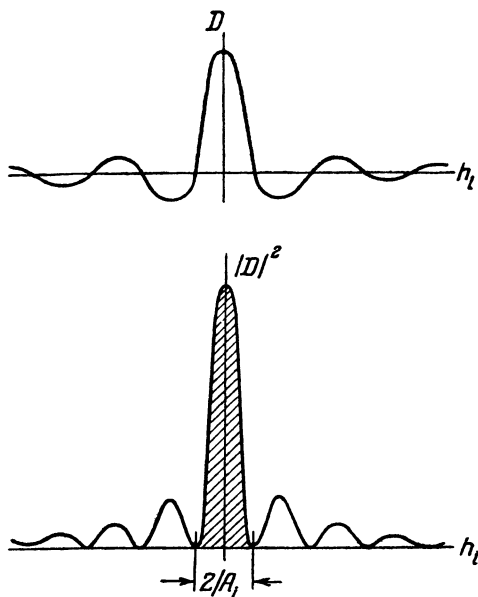


Рис. 14. Графики функций  $D$  и  $|D|^2$ .

Если кристалл, имеющий форму параллелепипеда, мал во всех трех измерениях, то максимум широк во всех трех направлениях. Если имеется тонкая кристаллическая пластинка большой площади  $A_1A_2$ , то величины  $h_1$  и  $h_2$  стремятся к нулю, а  $h_3 = 1/A_3$ , т. е. наблюдается растяжение интерференционной области в направлении  $h_3$  (рис. 13, а). Если размер  $A_3$  уменьшается еще более, то интерференционные области в обратном пространстве превращаются в непрерывные стержни, направленные вдоль  $h_3$ , т. е. обратная решетка представляет собой уже не совокупность точек, а совокупность прямых с индексами  $h$  и  $k$ ; введение третьего индекса теряет смысл. Это — случай двумерной диффракции.

Основные закономерности формы интерференционных областей в зависимости от формы кристалла были установлены Лауэ [1 и 1,5]. Кристаллформфактор (4а) для некоторых кристаллографических многогранников, шара и других фигур был подсчитан Паттерсоном [2]. Общая закономерность состоит в том, что интерференционные области имеют вытянутости («шипы»), направленные по нормальям к важнейшим граням кристалла. Теория кристаллформфактора нашла подтверждение и широкое применение в электронографии (см., например, [1,4 и 1,5]), так как электронографически исследуют кристаллики и весьма малых размеров, когда эффект формы имеет значение. Интересно отметить, что электронографически наблюдалось не только расширение главного максимума и возникновение «шипов» на интерференционных областях, перпендикулярных к граням кристалликов, но и наличие побочных максимумов интерференционной функции (см. рис. 14). На электронограмме III, заимствованной из работы австралийских авторов [3], воспроизведен рефлекс  $(11\bar{2}0)$  от кристаллов ZnO, имеющих форму гексагональных призм, причем явление осложнено еще преломлением электронов.

Оценим размеры интерференционных областей для малых кристаллов.

Для того, чтобы можно было аппроксимировать сферу отражения плоскостью, размер интерференционных областей должен быть не менее отстояния  $\delta$  (3) сферы от плоскости. Проведем этот расчет в миллиметрах (см. рис. 11, б). Поскольку  $\delta$  по (3а) составляет для далеких отражений около 2 мм (см. стр. 30),

$$h_0 \text{ (мм)} = h_0 L \lambda = 2 \text{ мм} = \frac{34,2 \text{ (мм} \cdot \text{Å)}}{A},$$

что отвечает размеру кристалла  $A$  порядка 20 Å.

Такое размытие действительно иногда наблюдается, однако в большинстве случаев размер кристаллов больше, а размер интерференционных областей намного меньше и составляет десятую или несколько сотых миллиметра при наличии всех других факторов расширения линий. При размерах кристалла порядка 300—400 Å полуширина максимума  $h_0$  порядка 0,1 мм. Следовательно, расширение интерференционных областей из-за малости кристаллов не обеспечивает одновременного пересечения сферой отражения всей плоскости обратной решетки,

и при образовании точечных электронограмм в условиях трехмерной диффракции основную роль должны играть другие факторы.

Влияние расширения интерференционных областей на вид диффракционной картины становится существенным лишь тогда, когда диффракция практически теряет трехмерный характер, становится двумерной, и узлы обратной решетки в одном направлении начинают сливаться между собой. Допустим, для определенности, что решетка кубическая и ее период составляет  $a_{\text{куб}} = 5 \text{ \AA}$ . Тогда  $a^* = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ . Чтобы возникла двумерная диффракция, должны сомкнуться, образуя стержни в обратном пространстве, две соседние интерференционные области, находящиеся на расстоянии  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ . При этом  $h_0 \geq 0,1 \text{ \AA}^{-1}$  и  $A \leq 10 \text{ \AA}$ , т. е. толщина пластинки должна быть порядка  $10^{-7}$  см. В действительности эта величина может быть несколько больше, так как при малых  $A$  заметную роль играют не только главный, но и следующие максимумы функции (6). Это появление двумерности легко проследить при съемке под углом. Однако такие электронограммы мало пригодны для структурных исследований.

Мозаичность образцов. Основную роль в образовании точечных электронограмм играет мозаичность образца, т. е. существование в пленке набора кристалликов, ориентации которых имеют разброс в несколько градусов. Обратная решетка такого мозаичного монокристалла будет совокупностью обратных решеток входящих в образец кристалликов и, следовательно, узлы ее будут захватывать некоторый угловой интервал  $\alpha$ , соответствующий угловому разбросу кристалликов, что удобно описывать как «покачивание» обратной решетки отдельного монокристалла вокруг узла 000. Узел обратной решетки превратится в небольшой участок сферы, причем распределение плотности на этом участке может быть как равномерным, так и неравномерным — оно отражает функцию распределения кристалликов по углам.

Обращаясь к рис. 11, б и к формуле (3а), видим, что для выявления самых дальних узлов, находящихся на расстоянии 60—70 мм от центра электронограммы,  $\delta$  должно достигать 3—4 мм, что соответствует угловому разбросу  $\alpha \approx 0,06$  радиана, т. е.  $\pm 3^\circ$ . Примером снимка от образца, обладающего таким набором ориентаций, и заполнения всего поля рефлексами, является электронограмма II. Электронограмма IV (пентаэритрита) иллюстрирует еще более сильный угловой разброс кристалликов, вследствие чего рефлексы превращаются в дужки и выявляются не только  $hk0$ , но и  $hk1$  отражения.

Если образец не обладает необходимым полным набором ориентаций, то при симметричном расположении его относительно пучка (т. е. при строгом выполнении условия «касания» сферы отражения и плоскости обратной решетки) на электронограмме отсутствуют дальние рефлексы. Однако при небольшом изменении угла между первичным пучком и кристалликом, т. е. при повороте образца, они начинают выявляться с одной стороны снимка и при некотором положении становятся наиболее сильными, тогда как рефлексы на другой стороне ослабляются — узлы выходят из соприкосновения со сферой отражения.

Все интерференционное поле становится асимметричным. Это видно на электронограммах V и VI (фенантрен; см. также рис. 19).

Наличие кристалликов разной ориентации в мозаичном образце можно выявить при съемке в сходящемся пучке — схема ее дана на рис. 15. Если бы кристаллики, составляющие образец, не имели набора ориентаций, то отражающие плоскости «использовали» бы из набора углов в пучке только лучи, падающие под брегг-вильфовским углом, причем рефлекс имел бы форму точки. Электронограмма VII представляет собой снимок в сходящемся пучке<sup>1</sup>, причем видно, что форма «рефлексов» отвечает форме центрального пятна, т. е. для всего набора углов пучка в образце находятся отражающие плоскости.

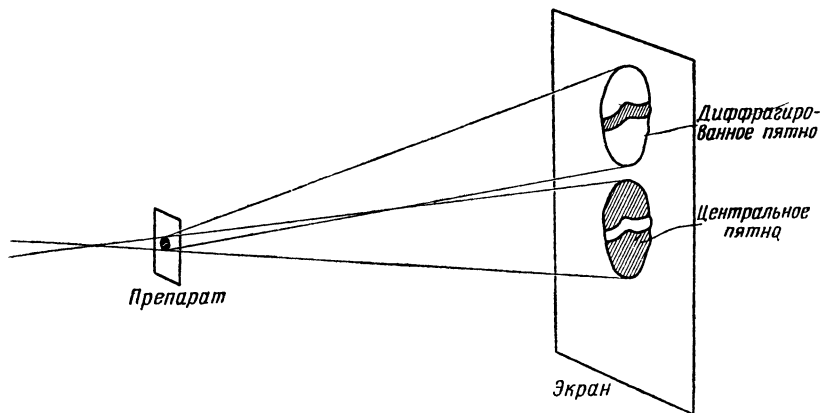


Рис. 15. Схема съемки в сходящемся пучке.

Угловая ширина рефлексов электронограммы VII составляет примерно  $1,5^\circ$ , следовательно в этом образце, приготовленном возгонкой сплава в вакууме на слюду, имеется такой набор ориентаций.

Сходимость и немонахроматичность начального пучка. Набор углов в сходящемся пучке (рис. 13, в) при фокусировке его в точку на экран, т. е. в нормальных условиях съемки, зависит от величины отверстия в диафрагме магнитной линзы. Угловая ширина пучка не превышает обычно нескольких минут. Наличие лучей, падающих под разными углами в пучке, совершенно эквивалентно для образования изображения действию набора ориентаций отдельных кристалликов в образце (рис. 13, б), поскольку качание сферы отражения можно заменить качанием обратной решетки. Однако

<sup>1</sup> Снимками типа электронограммы VII, между прочим, можно воспользоваться для объяснения механизма образования светлополюсного и темнопольного изображения в электронной микроскопии. Центральное пятно этого снимка — обычное светлополюсное изображение объекта, который выявляется в виде «тени». Каждое из дифракционных пятен представляет собой «негатив» по отношению к центральному пятну — светлые места на них соответствуют рассеянию образцом (отражению) и отвечают тени на центральном пятне, темные места, т. е. те, куда образец не рассеивает, отвечают щелям и дыркам в пленке, но именно эти места пропускают электроны в центральное пятно (см. рис. 15).

количественное влияние набора углов, ввиду малости  $\omega$ , значительно меньше. При рассмотрении совместного действия обоих факторов в первом, приближении можно складывать угловые величины, характеризующие каждый из них в отдельности.

Остановимся несколько на влиянии немонохроматичности пучка, которая в рентгенографии интерпретируется обычно как наличие набора радиусов сферы отражения (рис. 16, а). Как было указано выше, в электронографии радиус сферы отражения постояен и равен  $L$  — длине прибора, и изменение длины волны  $\lambda$  удобно описывать как

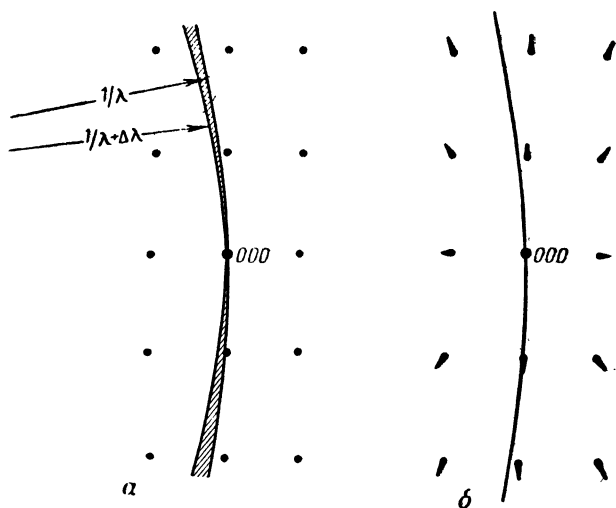


Рис. 16. Влияние изменений длины волны на возникновение рефлексов на электронограммах.

а — интерпретация при помощи изменения радиуса сферы отражения, б — при помощи изменения масштаба изображения обратной решетки (радиальное растяжение узлов).

изменение масштаба изображения обратной решетки  $L\lambda$ , т. е. расстояний на электронограмме  $r$ , в  $\frac{L\lambda}{L(\lambda + \Delta\lambda)} = \frac{\lambda}{\lambda + \Delta\lambda}$  раз, что выражается в радиальном растяжении узлов (рис. 16, б).

Это растяжение мало способствует увеличению возможностей пересечения узлов обратной решетки со сферой отражения, поскольку оно направлено вдоль нее. Немонхроматичность пучка электронов при хорошей стабилизации высокого напряжения не превышает  $0,1\%$ ; следовательно, отвечающее ей растяжение узлов составляет  $0,1\%$   $r$ , т. е. для самых дальних узлов оно меньше  $0,1$  мм. Практически влияние немонохроматичности пучка проявляется лишь при случайных скачках напряжения (например, при разрядах). Тогда рефлексy превращаются в характерные радиальные черточки.

Динамическая теория дифракции электронов, описывающая рассеяние в достаточно больших идеальных монокристаллах, предсказывает смягчение условий интерференции в том смысле, что отражение может возникать не только при непосредственном пересечении узла

обратной решетки сферой отражения, но и при некотором их взаимном отстоянии  $\zeta$ . Этот эффект, в сущности, эквивалентен существованию некоторых конечных размеров интерференционной области в кинематической теории и находится в связи с угловой шириной максимумов. Экспериментальная проверка динамической теории (см. [1,4]) не оставляет уверенности в полной правильности ее выводов относительно ширины интерференционных максимумов. Из теоретических, а также из экспериментальных данных следует, что динамические эффекты могут обеспечить появление лишь первых, но не дальних порядков отражений на точечных электронограммах; следовательно, эти эффекты не объясняют возникновения полного интерференционного поля. Для появления его даже в случае динамического рассеяния также, повидимому, необходима мозаика (хотя и более «крупная»). Возможно, что возникновение дальних порядков отражений на электронограммах облегчается последовательным отражением уже диффрагированных пучков (см. стр. 52).

Резюмируем сказанное в этом параграфе о причинах образования точечных электронограмм. Точечные электронограммы от кристалликов, рассеивающих кинематически, образуются вследствие мозаичности образца, т. е. наличия в нем кристалликов с некоторым набором ориентаций. Образцы определенных типов (например, тонкие пластинки слюды, служившие излюбленным объектом в первых электронографических исследованиях, или некоторые слоистые кристаллы) дают точечные электронограммы, в образовании которых большую роль играет двумерная диффракция. Наличие ее легко проследить по съемке под углом. Если при повороте препарата рефлексy, например  $hk0$ , непрерывно переходят в рефлексy  $hk1$ , т. е. интерференционное пятно не гаснет, то диффракция является двумерной. При четком разделении в обратном пространстве узлов  $hk0$ ,  $hk1$ ,  $hk2$  и так далее диффракция является трехмерной. В крупных (для электронографических исследований) кристаллах происходит динамическое рассеяние. Однако как раз электронограммы от образцов с двумерностью диффракции и от образцов, в которых рассеяние имеет динамический характер, менее пригодны для оценки интенсивностей и установления статистики погашений. Наиболее подходящими для структурных исследований следует считать электронограммы от мозаичных образцов, по которым можно проводить полное определение элементарной ячейки и надежно оценивать интенсивности.

### § 3. Геометрия точечных электронограмм и определение по ним элементарной ячейки

Точечная электронограмма является изображением одной из плоскостей обратной решетки, проходящих через начало координат. Поэтому рассмотрение геометрии и определения элементарной ячейки по точечным электронограммам сводится к рассмотрению возможных плоских сеток обратной решетки кристаллов различных систем и связи между ними.

Симметрия точечных электронограмм [4]. Существование центра симметрии в узле 000 обратной решетки приводит к тому, что при наличии 32 классов симметрии кристаллов можно различить только 11 классов симметрии диффракционных явлений (лауэвских классов), т. е. видов симметрии обратной решетки, среди которых известным образом распределены 32 кристаллических класса. Эти 11 видов различают в рентгенографии путем получения лауэграмм, симметрия которых прямо отвечает симметрии диффракционного класса при съемке по соответствующему направлению.

Симметрия электронограмм — это симметрия плоских сеток обратной решетки, проходящих через узел 000 — центр симметрии. Точечные электронограммы могут обладать симметрией тех точечных групп на плоскости, которые имеют центр симметрии, или, как это принято для плоских групп, обладают двойной осью  $C_2$ .

Из 10 возможных точечных плоских групп

$$C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, C_{1v}, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$$

остается лишь шесть:

$$C_2, C_4, C_6, C_{2v}, C_{4v}, C_{6v}$$

Выпавшие группы  $C_1$ ,  $C_3$ ,  $C_{1v}$  и  $C_{3v}$  присоединены к оставшимся добавлением к каждой из них двойной оси.

Таким образом, имеется всего шесть классов симметрии точечных электронограмм. На рис. 17 классы симметрии точечных электронограмм сопоставлены с 11 классами диффракционных явлений. В первом столбце указана симметрия электронограмм; во втором приведены те диффракционные классы, которые могут проявить себя в электронограммах соответствующего класса при съемках по различным направлениям; в третьем столбце указано, для какого диффракционного класса данная симметрия электронограммы является наивысшей (кристалл снимается по наиболее симметричному направлению). На рис. 18 показано строение нулевого слоя обратной решетки этих классов симметрии.

Для исследования кристаллической структуры ценны точечные электронограммы, снятые именно по направлениям с наибольшей симметрией, т. е. по направлениям главных осей. При этом в случае съемки по оси  $c$  (т. е. когда направление первичного пучка совпадает с направлением оси  $c$ ) на электронограмме фиксируется сечение, совпадающее с осями  $a^*$  и  $b^*$  обратной решетки, т. е. ее нулевой слой, в котором расположены  $hk0$ -рефлексы. Снимая кристалл по разным направлениям, т. е. поворачивая препарат под различными углами к начальному пучку электронов, можно получать другие сечения обратной решетки (также проходящие через узел 000), обладающие симметрией, низшей по сравнению с главным сечением, но обязательно принадлежащей к одному из указанных выше шести классов.

Симметрия электронограмм выше симметрии рентгенограмм вследствие обязательного присутствия двойной оси. Вследствие этого в один

электронографический класс  $C_6$  попадают диффракционные классы  $C_{6h}$  и  $C_{3i}$ , в класс  $C_{6v}$  — классы  $D_{6h}$  и  $D_{3d}$  (ибо тройная ось превращается в шестерную). В диффракционный (лауэвский) класс  $C_{2h}$  входят все три кристаллических класса моноклинной системы. Обратная решетка кристаллов класса  $C_{2h}$  имеет два основных прямоугольных

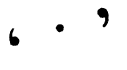
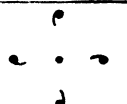

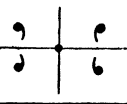
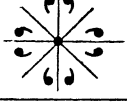
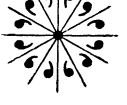
Класс симметрии электронограмм	Возможная диффракционная симметрия	Наивысшая для диффракционного класса симметрии электронограммы
 $C_2$	Все классы	$C_1$
 $C_6$	$C_{6h}$	$C_{6h}$
 $C_{6h}$	$C_{6h}, C_{3i}, T_h$	$C_{6h}, C_{3i}, T_h$
 $C_{2v}$	Все классы, кроме $C_1, C_{3i}$	$C_{2h}, D_{2h}$
 $C_{4v}$	$D_{4h}, O_h$	$D_{4h}, O_h$
 $C_{6v}$	$D_{3d}, D_{6h}, O_h$	$D_{3d}, D_{6h}, O_h$

Рис. 17. Сопоставление классов симметрии электронограмм с классами симметрии диффракционных явлений.

сечения, соответствующих зонам  $hk0$  и  $Ok_l$ . Прямоугольными будут также все сетки, проходящие через ось  $b^*$ . Согласно симметрии класса  $C_{2h}$ , эти сетки имеют плоскость симметрии, а наличие двойной оси на электронограмме приводит к появлению второй плоскости симметрии, перпендикулярной к первой. Таким образом, диффракционный класс  $C_{2h}$  вместе с классом  $D_{2h}$  имеет на электронограммах, снятых по наиболее симметричному направлению, симметрию  $C_{2v}$ .

Электронограммы IV, V, XIII являются примерами снимков различной симметрии. Для определения симметрии обратной решетки в целом, т. е. лауэвского класса, достаточно сопоставить между собой два или три плоских сечения, поворачивая образец вокруг какой-либо оси обратной решетки (об этом подробнее сказано ниже, при описании



метода вращения, см. стр. 44). Следует отметить, что аппроксимация сферы отражения плоскостью не всегда является достаточно строгой, поэтому на точечных электронограммах возможны отклонения от условия центросимметричности, особенно для дальних рефлексов (см. электронограмму VI и рис. 19). Возможны также случаи псевдосимметрии вследствие двойникования или закономерного срастания монокристаллов [III, 21].

Индексирование точечных электронограмм. Как было рассмотрено в главе I, обратная решетка кристалла представляет собой трехмерную периодическую систему узлов, каждый из которых характеризуется вектором  $H_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$ , где  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  — осевые векторы,  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — индексы (координаты) узла.

Точечная электронограмма представляет собой определенную плоскость обратной решетки, обязательно проходящую через начало координат, т. е. узел 000. Удобнее всего обозначать точечную электронограмму общим символом расположенных на ней рефлексов, например  $(hk0)$ ,  $(0kl)$ . Если плоскость является координатной (т. е. выбрана за такую), то вследствие того, что в ней всегда лежит узел 000,

один из индексов обязательно равен нулю. Плоскость обратной решетки, т. е. двумерная система точек, описывается всегда двумя независимыми индексами. Однако если плоскость не координатная, то все три ее индекса  $(h, k, l)$  не равны нулю, но они должны быть комбинацией двух независимых индексов  $h$  и  $k$  (или  $k$  и  $l$ ,  $h$  и  $l$ ), например:  $H = h + 2k$ ,  $K = k$ ,  $L = \bar{h}$ , что можно записывать прямо как  $(h + 2k, k, \bar{h})$ , причем  $h$  и  $k$  принимают любые значения. Этой плоскости принадлежат, например, рефлексы  $31\bar{1}$  ( $h = 1, k = 1$ ),  $432$  ( $h = \bar{2}, k = 3$ ) и т. д.

Плоскость обратной решетки  $hkl$  содержит отражения от определенной зоны плоскостей кристалла, поскольку каждый вектор обратной решетки отвечает соответствующей кристаллографической плоскости (см. главу I, рис. 5). Если ось зоны имеет индексы  $[uvw]$ , то связь  $(hkl)$  и  $[uvw]$  определяется соотношением (см., например, [I, 8 и I, 10]):

$$hu + kv + lw = 0. \quad (7)$$

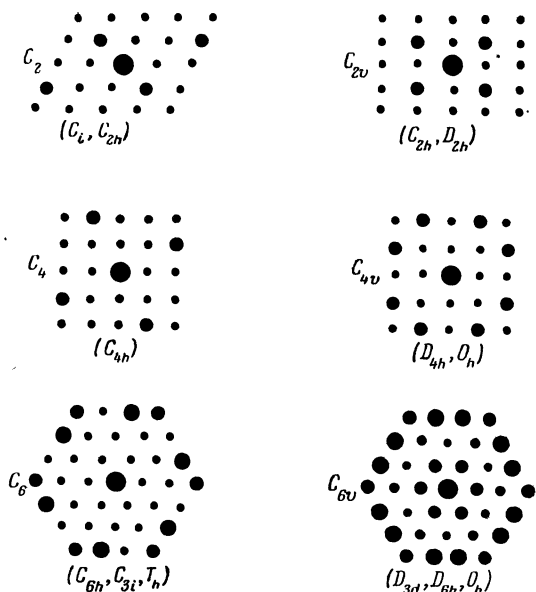


Рис. 18. Схемы, иллюстрирующие строение нулевого слоя обратной решетки для шести классов симметрии электронограмм.

Например, если осью зоны является  $[001]$ , то по (7) получим  $l=0$ ,  $h$  и  $k$  — любые, т. е. плоскость  $(hk0)$ . Для  $[310]$   $l$  — любое, но  $k=-3h$ , т. е. плоскость  $(h, 3\bar{h}, l)$ .

Индексирование электронограммы определяется выбором на ней осей и наименованием их (рис. 20). Если электронограмма отвечает координатной плоскости (исследуется известный кристалл) или выбрана за таковую (исследуется новая, неизвестная структура), то ее осями являются две из трех осей обратной решетки  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ . Выбор осей производится в согласии с симметрией данной сетки по установленным в кристаллографии правилам [I, 8 и I, 10]. Иногда, вследствие воз-

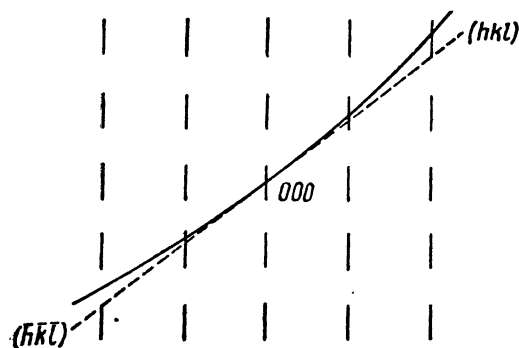


Рис. 19. Возможные отклонения от центрoсимметричности электронограмм.

Реальное сечение, обладающее кривизной (сплошная линия), выявляет на электронограмме рефлекс  $hkl$ , но не выявляет рефлекса  $hk\bar{l}$ , в то время как при идеальном плоском сечении (пунктирная линия) оба рефлекса выявились бы одинаково.

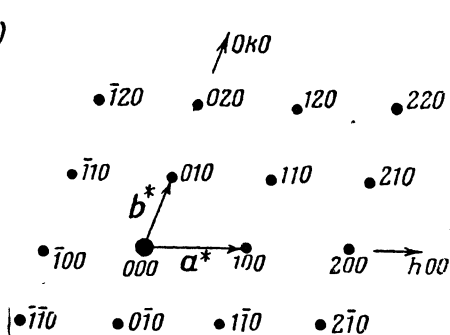


Рис. 20. Индексирование электронограммы, представляющей координатную плоскость обратной решетки.

Периоды  $a^*$  и  $b^*$  выбирают так, чтобы длина их была наименьшей, а угол между ними был наиболее близок к прямому.

можных только на данной сетке погашений, в дальнейшем может оказаться необходимым уменьшить в кратное число раз принятые первоначально оси обратной решетки или выбрать их по-другому.

Оси, как и плоскости, удобно обозначать общим символом расположенных на них рефлексов. Например, для плоскости  $(hk0)$  осями являются  $[h00]$  и  $[0k0]$ . Вообще любая прямая, проходящая через узел  $000$ , может описываться индексами первого встреченного узла  $HKL$ , т. е. обозначаться символом  $[HKL]$ , причем ясно, что хотя бы один из индексов не равен нулю. Понятно, что следующие встреченные узлы будут иметь индексы  $[2H, 2K, 2L]$ ,  $[3H, 3K, 3L]$  и так далее, что отвечает последовательному увеличению вектора  $\mathbf{H}_{HKL}$  в 2, 3, ...,  $h$  раз. При этом вся совокупность узлов будет описываться изменением некоторого независимого индекса  $h=-2, -1, 0, 1, 2, \dots$  при фиксированных значениях  $H, K$  и  $L$ . Например, если  $H=2, K=1$  и  $L=-3$ , то все узлы рассматриваемой прямой имеют индексы  $[2h, h, 3\bar{h}]$ .

Индексирование рефлексов электронограмм некоординатных плоскостей легко проводить, пользуясь следующим простым правилом: если известны индексы каких-либо двух узловых прямых, лежащих в дан-

ной плоскости —  $[H, K, L]$  и  $[H_1, K_1, L_1]$ , то, пользуясь этими любыми прямыми как координатными осями, находим индексы любого рефлекса как сумму индексов соответствующих координатных узлов (см. рис. 21). При этом, поскольку индексы узлов, лежащих вдоль прямой, могут быть получены умножением фиксированных величин  $H, K, L$  и  $H_1, K_1, L_1$  соответственно на одну независимую, то любой рефлекс плоскости опишется как комбинация двух независимых индексов, как это и следует для плоскости. Например, пусть  $[H, K, L] = [2k, k, 0]$  и  $[H_1, K_1, L_1] = [h, 2\bar{h}, h]$ . Тогда рефлекс, соответствующий на рис. 21 третьему порядку по первой оси и второму — по второй, будет иметь индексы:  $6 + 2, 3 + \bar{4}, 0 + 2 = 8\bar{1}2$ . Конечно, всегда следует учитывать знаки индексов.

Сопоставление различных точечных электронограмм данного кристалла позволяет установить трехмерную систему осей в обратной решетке, т. е. полностью решить задачу определения обратной элементарной ячейки и индцирования всех снимков. Для этого достаточно иметь две электронограммы и знать угол между отображенными на них сечениями обратной решетки, либо иметь три электронограммы,

не обладающие общей для всех трех узловых прямой. Это сопоставление электронограмм, т. е. плоскостей обратной решетки, облегчается следующим простым правилом: любые два сечения обратной решетки имеют какую-либо общую узловую прямую, т. е. на любых двух точечных электронограммах данного кристалла имеются некоторые одинаковые рефлексы, расположенные на прямой. Тогда, если выбраны оси  $[h00]$  и  $[0k0]$  на первой электронограмме и она проиндцирована, то известны индексы и этой прямой, т. е. известны индексы одной из осей на второй электронограмме, и можно выбирать на ней третью ось. Если известен еще угол пересечения этих двух плоскостей, то тем самым уже зафиксирована трехмерная система координат. Если угол пересечения отображенных на электронограммах плоскостей неизвестен, то достаточно любой третьей электронограммы, не проходящей через ту же общую ось первых двух электронограмм, чтобы полностью выбрать трехмерную систему координат, так как пересечение третьей электронограммы с первой определяет одну ось на ней, а со второй — другую, т. е. индцирование будет проведено полностью на основе выбранных на двух первых снимках осей.

Это иллюстрирует рис. 22, на котором изображены лишь некоторые узловые прямые. Пусть на снимке  $I$  произвольно выбраны оси  $a^*$

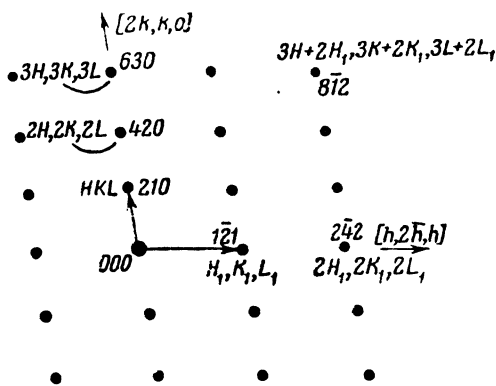


Рис. 21. Индцирование электронограммы, соответствующей некоординатной плоскости обратной решетки.

и  $b^*$  и проиндексированы все рефлексy. Из рассмотрения снимка *II* обнаруживается, что одна из узловых прямых на нем совпадает, например, с узловой прямой  $[2h, h, 0]$  снимка *I*, чем и определяются ее индексы. Выбираем на снимке *II* ось  $c^*$ . Любой третий снимок должен индексироваться на основе принятой системы осей, причем он фиксирует взаимный наклон снимков *I* и *II*, т. е. угол между соответствующими плоскостями обратной решетки. Действительно, пусть на снимке *III* обнаружилось, что одна из его узловых прямых

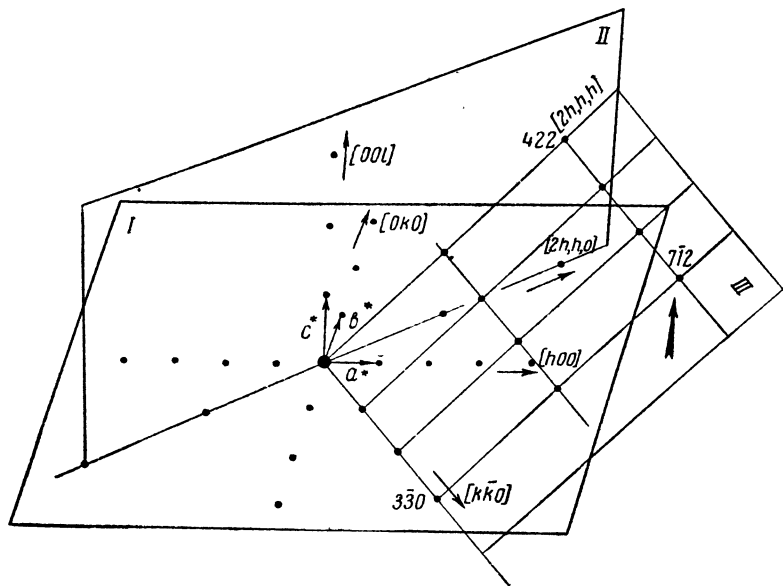


Рис. 22. Взаимная связь трех сечений обратной решетки — трех электронограмм различных зон.

совпадает с прямой  $[k, \bar{k}, 0]$  снимка *I*, а другая — с прямой  $[2h, h, h]$  снимка *II*. Зная индексы этих прямых, находим индексы любого рефлекса снимка *III* путем суммирования индексов соответствующих рефлексов этих прямых. Например, рефлекс, отмеченный стрелкой, соответствует второму порядку по оси  $[2h, h, h]$ , т. е. 422, и третьему по оси  $[k, \bar{k}, 0]$ , т. е.  $3\bar{3}0$ ; следовательно, его индексы есть  $4 + 3$ ,  $2 + \bar{3}$ ,  $2 + 0$ , т. е.  $7\bar{1}2$ . Общий символ плоскости, отвечающей снимку *III*, будет  $(2h + k, h + \bar{k}, h)$ .

Получение трех или большего числа электронограмм, не пересекающихся по одной общей прямой, возможно в случае примерно равного развития нескольких важных граней исследуемых кристаллов, которыми они и могут ориентироваться параллельно подложке.

**Метод вращения.** Чаще всего кристаллы того или иного соединения кристаллизуются одной определенной гранью параллельно поверхности подложки. Получение различных сечений обратной решетки в этом случае возможно при применении метода вращения [5]. Для этого в кристаллодержателе электронографа, кроме двух смещений в плоскости, перпендикулярной к пучку, и наклона вокруг оси,

также перпендикулярной к пучку, должен осуществляться и азимутальный поворот, т. е. поворот вокруг оси пучка. Наблюдая на экране точечную электронограмму от какого-либо препарата, вращением по азимуту выводим определенную узловую прямую (лучше всего координатную) в положение, параллельное оси наклона кристаллодержателя. Наклоняя после этого препарат под углом к пучку, что эквивалентно вращению обратной решетки вокруг выбранной узловой прямой, будем по очереди выявлять различные плоскости обратной решетки, имеющие в качестве общей оси эту прямую, рефлексy которой, таким образом, присутствуют на всей совокупности снимков

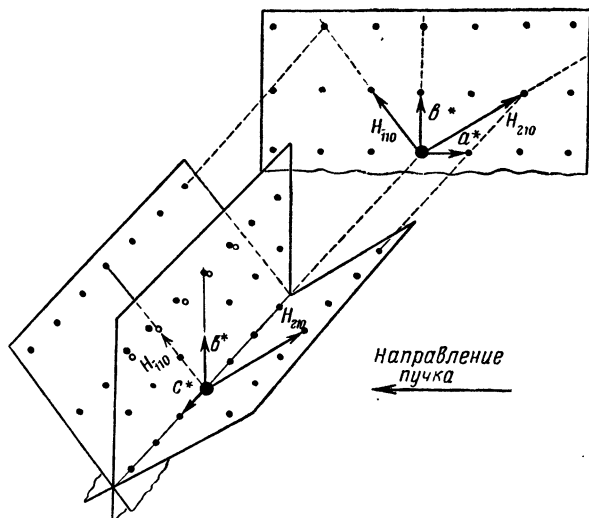


Рис. 23. Схема к методу вращения.

Период  $c^*$  — общий для всех электронограмм, получаемых методом вращения. Другой период этих электронограмм определяется строением сетки, перпендикулярной к оси вращения.

(рис. 23). При этом, отсчитывая относительные углы поворота по лимбу прибора (это достаточно делать с небольшой точностью), получим картину строения обратной решетки.

Чаще всего одна из полученных методом вращения электронограмм отвечает координатной плоскости обратной решетки, и по ней можно определить два из трех ее периодов. Чтобы определить третий период, следует обратить внимание на то, что характер получаемых сечений связан со строением плоскости обратной решетки, перпендикулярной к выбранной оси вращения (рис. 23). Поскольку эта плоскость сама обладает правильным периодическим строением, измеряя радиальные расстояния  $H$  на получаемых методом вращения электронограммах, можно точно рассчитать третий период [см. формулы (11) и (12)], а если нужно, и углы между координатными осями. Предварительно знать углы, отсчитываемые по лимбу, требуется лишь для того, чтобы построить совокупность сечений, выявляющую периодичность по третьей оси (см. рис. 27). Для определения элементарной ячейки достаточно трех снимков, если приблизительно

известны углы поворота, или двух снимков, если углы поворота известны точно.

Съемка методом вращения, проводимая как для определения элементарной ячейки, так и для выявления всех узлов обратной решетки с целью оценки их интенсивности, должна осуществляться с учетом симметрии кристалла, т. е. с учетом симметрии его обратной решетки. Ясно, что достаточно зафиксировать на снимках симметрически независимую область обратной решетки, в которой расположены кристаллографически независимые узлы. Значения интенсивности всех остальных узлов получаются за счет применения операций симметрии.

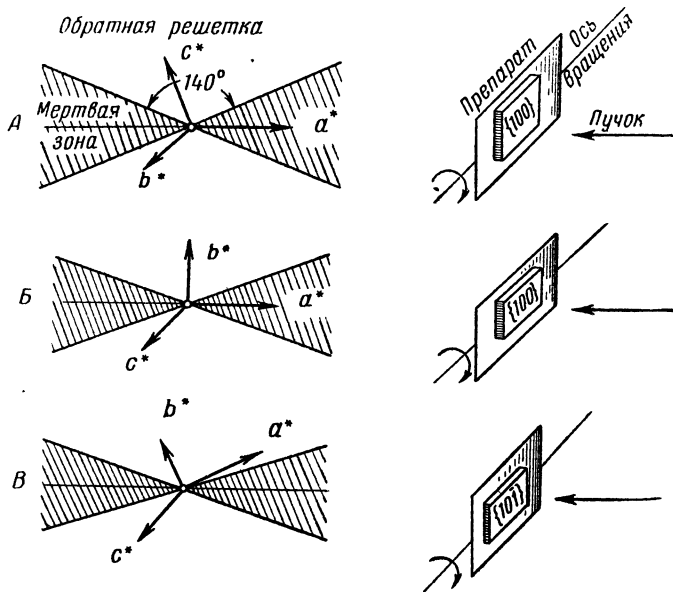


Рис. 24. Мертвая зона в обратной решетке, которая не может быть выявлена на электрограммах, получаемых при помощи метода вращения.

Слева — обратная решетка, справа — препарат. А — моноклинная решетка; Б — ромбическая решетка при ориентации координатной грани параллельно подложке; В — ромбическая решетка при ориентации параллельно подложке некоординатной грани; в этом случае можно выявить все необходимые сечения.

Например, если обратная решетка имеет симметрию  $C_{4v}$  (ср. рис. 17 и 18), то уже съемка в угловом интервале  $45^\circ$  выявит независимую область обратной решетки, и дальнейший поворот препарата будет давать сечения, симметрично равные уже полученным и, следовательно, уже известные.

В зависимости от симметрии кристалла и от выбора оси вращения можно ограничиться определенным интервалом углов поворота для выявления и оценки интенсивностей всех кристаллографически независимых узлов обратной решетки. Величина интервала углов поворота зависит от симметрии плоскости обратной решетки, перпендикулярной к оси вращения, и составляет для  $C_4$  и  $C_{2v}$   $90^\circ$ , для  $C_6$  —  $60^\circ$ , для  $C_{6v}$  —  $30^\circ$ , для  $C_{4v}$  —  $45^\circ$ , для  $C_2$  —  $180^\circ$  (ср. рис. 18). После поворота на такие

углы картина сечений будет повторяться. Кристаллы с моноклинной решеткой удобнее всего вращать вокруг оси  $b^*$ , причем вследствие невозможности повернуть препарат более чем на  $\pm 70^\circ$ <sup>1</sup> (т. е. всего на  $140^\circ$ , тогда как нужно повернуть на  $180^\circ$ ), в картине обратной решетки будет мертвая зона (рис. 24, А; ср. рис. 27).

Наличие мертвой зоны возможно и в кристаллах с ромбической решеткой, если они лежат координатной гранью на подложке (рис. 24, В). Если кристаллы с ромбической решеткой лежат на подложке гранью типа (101), то вращение их вокруг третьей оси даст все необходимые сечения (рис. 24, В). В кристаллах с более высокой симметрией, вследствие сокращения симметрически независимого интервала углов, при подходящем выборе оси вращения возможно получение всех кристаллографически независимых отражений.

Если симметрия обратной решетки заранее неизвестна, то, используя метод вращения, ее можно установить. Вывод о симметрии сечения, перпендикулярного к оси вращения, можно сделать, наблюдая картины, возникающие при наклоне препарата в определенном интервале углов  $\pm\varphi$ , или фотографируя эти картины. При сопоставлении с симметрией самой электронограммы симметрия сечения определяет симметрию обратной решетки в целом. Поясним это следующим примером. Пусть, например, имеется электронограмма с ромбической симметрией и при повороте препарата (по часовой стрелке и в обратном направлении) на одинаковый угол  $+\varphi$  и  $-\varphi$  наблюдается в обоих случаях одинаковая картина, содержащая плоскость симметрии  $m$  (рис. 25). В этом случае сама исходная плоскость (исходная электронограмма) является плоскостью симметрии  $M$  сечения, перпендикулярного к оси вращения, и, следовательно, симметрия обратной решетки будет по крайней мере  $mM$ , т. е.  $D_{2h}$ . При вращении моноклинных решеток вокруг оси  $b^*$  картины не повторяются (см. рис. 24, а), но при вращении вокруг  $a^*$  или  $c^*$  (или любой прямой, лежащей в плоскости  $a^*c^*$ ) наблюдается интересное явление. Поскольку плоскость  $a^*c^*$  представляет собой естественную плоскость симметрии моноклинной обратной решетки, вращение препарата на одинаковой величины угол  $+\varphi$  и  $-\varphi$  дает два зеркально равных изображения с наинизшей симметрией  $C_2$  (рис. 26 и электронограммы VIII, а, б). То же самое будет наблюдаться и при вращении препарата вокруг некоординатных осей, лежащих в плоскостях симметрии более симметричных обратных решеток.

Выше уже было отмечено, что при использовании метода вращения необходимо расположить кристалл так, чтобы ось его обратной решетки была параллельна горизонтальной оси наклона кристаллодержателя. Так как с плоскостью подложки совпадают грани исследуемых кристаллов, т. е. и оси атомной решетки, в низкосимметричных решетках, в которых направления прямых и обратных осей совпадают

<sup>1</sup> Это невозможно вследствие ухудшения качества диффракционной картины, поскольку при увеличении наклона препарата величина пути, проходимого в нем электронами, становится больше, что увеличивает поглощение и некогерентное рассеяние.

не всегда, для выведения оси обратной решетки в горизонтальное положение перпендикулярно к пучку недостаточно четырех движений кристаллодержателя. Необходимо пятое движение — поворот препарата вокруг другой оси, перпендикулярной одновременно к первой оси наклона и к пучку.

При наличии очень хорошего препарата, монокристалльный участок которого покрывает большую площадь, возможна съемка не отдельных сечений, проходящих через данную ось, а одновременно всех сечений — путем вращения препарата вокруг этой оси во время экспозиции (электронोगрамма IX). Такой снимок является аналогом рентгенограмм вращения, а геометрия его идентична геометрии снимков «прямых текстур» (см. стр. 64).

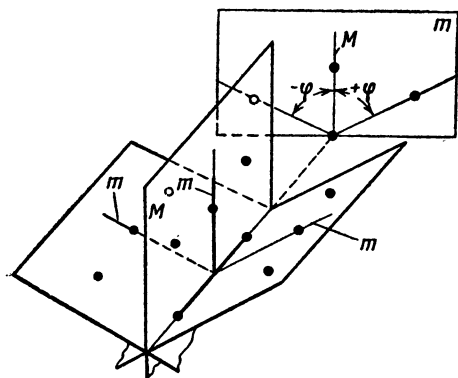


Рис. 25. Установление симметрии обратной решетки при помощи поворота на  $\pm\varphi^\circ$ .

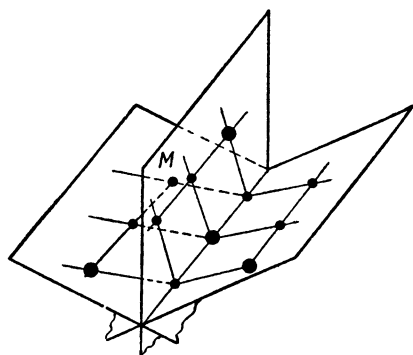


Рис. 26. Зеркально равные сечения в косоугольной решетке при повороте препарата на  $\pm\varphi^\circ$  (см. электронोगраммы VIII, а и б).

Электронोगраммы V, X—XII — некоторые из серии снимков, полученных при вращении вокруг оси  $b^*$  препарата моноклинной структуры — фенантрена. На рис. 27 дано сечение плоскости  $a^*c^*$  —  $(h0l)$ , перпендикулярной к оси вращения  $b^*$  —  $[0k0]$ , построенное по этим электронограммам, снятым в интервале  $(+39^\circ, -57^\circ)$ . Вначале были построены под соответствующим углом радиальные прямые и на них отложены выявившиеся на соответствующих снимках узлы. Совокупность этих узлов ясно выявляет строение плоскости  $a^*c^*$  фенантрена. Одной осью всех этих электронограмм является  $[0k0]$ , другой — соответствующая каждой из них радиальная прямая рис. 27, которая и определяет индексы оси.

Электронोगрамма XIII отвечает сечению обратной решетки фенантрена, не проходящему через ось  $b^*$ ; она получена при повороте кристалла вокруг  $[110]$ . Такое сечение уже является косоугольным.

Недостатки метода вращения следующие: наличие в случае низкосимметричных кристаллов «мертвой зоны» и необходимость съемки большого числа электронограмм, для того чтобы не пропустить каких-либо дальних отражений («пустые» узлы на рис. 27 — следствие таких пропусков). Впрочем, получение полного набора отражений облегчается



мозаичностью кристалла, ведущей как бы к некоторому собственному «покачиванию» обратной решетки. Из-за этого электронограммы зачастую захватывают не только узлы данной плоскости, но и некоторые соседние (см., например, электронограмму IV).

Определение элементарных ячеек по точечным электронограммам. Рассмотрим сначала наиболее простой случай, когда все три оси обратной элементарной ячейки выявляются на электронограммах непосредственно (например, две на одном снимке, а третья —

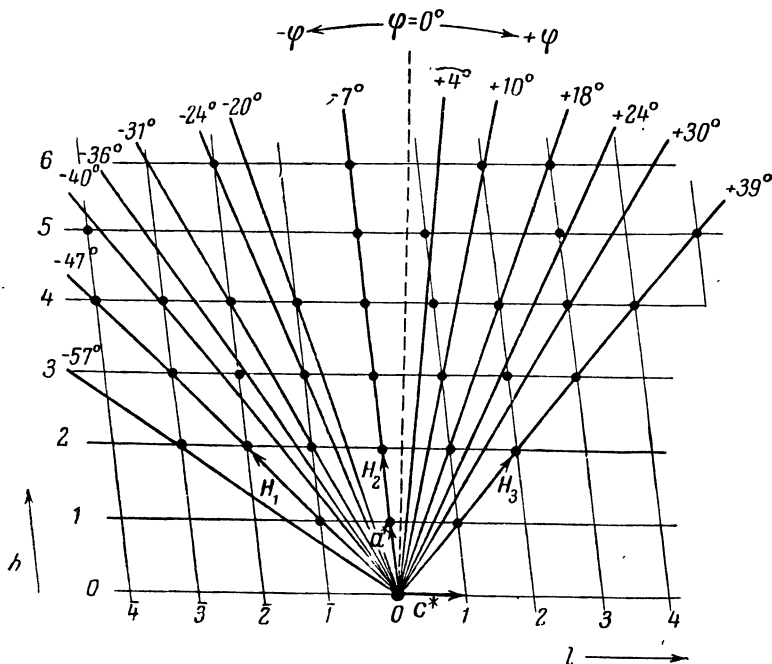


Рис. 27. Строение плоскости  $hOl$  обратной решетки фенантрена, выявленное съемкой методом вращения серии электронограмм под различными углами, указанными на чертеже.

Некоторые из этих снимков даны на электронограммах V, VI, X—XII.

на другом). Тогда измерение расстояний  $r$  от узла  $000$  до отражений  $h00$ ,  $0k0$  и  $00l$  дает, по (1а), длину периодов:

$$a^* = \frac{r_{h00}}{L\lambda h}; \quad b^* = \frac{r_{0k0}}{L\lambda k}; \quad c^* = \frac{r_{00l}}{L\lambda l}. \quad (1г)$$

В этом случае, так же как и в большинстве других, лучше измерять  $2r$  — расстояния между симметричными рефлексами. В соответствии с этим следует удвоить и  $L\lambda$ . Предварительно углы между осями элементарной ячейки, если они не равны  $90^\circ$ , можно определить непосредственным измерением. Более точно величину их дает расчет (см. стр. 51). Далее переходят от обратной ячейки к атомной (см. приложение I).

Однако не всегда удается непосредственно измерить длины всех трех периодов на электронограммах. Типичным является случай, когда выявляются только две координатные оси (например,  $a^*$  и  $b^*$ ), а третья

ось попадает в «мертвую зону». Тогда для определения третьего периода  $c^*$  необходимо получить какое-либо сечение обратной решетки с рефлексами при  $l \neq 0$ , лучше с большими значениями  $l$ . В случае ортогональных решеток определение третьего периода основано на теореме Пифагора (рис. 28, а). Поскольку

$$(lc^*)^2 + H_{hk0}^2 = H_{hkl}^2, \quad (8a)$$

то  $c^*$  легко определить, зная любой вектор обратной решетки  $H_{hk0}$  и отвечающий ему  $H_{hkl}$ :

$$c^* = \frac{\sqrt{H_{hkl}^2 - H_{hk0}^2}}{l} = \frac{\sqrt{r_{hkl}^2 - r_{hk0}^2}}{L\lambda}, \quad (8б)$$

где, согласно (1а),  $r$  — измеряемые на снимках расстояния.

Определение периода, не выявляющегося непосредственно на точеч-

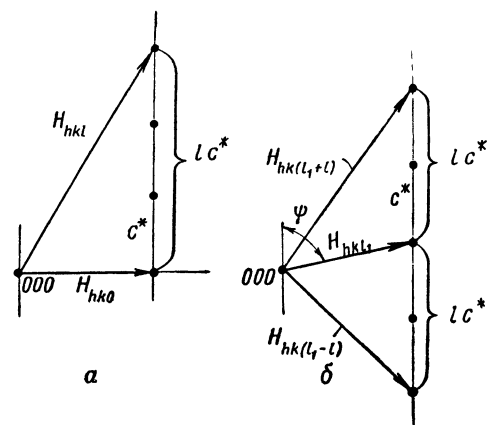


Рис. 28. Схемы определения периода  $c^*$  из ортогональных (а) и косоугольных (б) сеток обратной решетки.

ной электронограмме, в случае изучения кристаллов с косоугольной ячейкой основано на теореме для косоугольных треугольников. Для его вычисления нужно знать длины трех векторов, исходящих из одной точки 000 и опирающихся на узловую прямую, параллельную искомой оси (рис. 28, б). Обозначим для определенности эту ось  $c^*$ . Векторы, опирающиеся на нее, имеют одинаковые  $h$  и  $k$ , но различные  $l$ . Обозначим средний из них  $H_{hkl_1}$ , два других выберем как  $H_{hk(l_1+l_2)}$  и  $H_{hk(l_1-l_2)}$ . Тогда из двух треугольников рис. 28, б следует (опускаем для простоты индексы  $h$  и  $k$ ):

$$\left. \begin{aligned} H_{l_1+l_2}^2 &= H_{l_1}^2 + (lc^*)^2 + 2(lc^*H_{l_1}) \cos \psi; \\ H_{l_1-l_2}^2 &= H_{l_1}^2 + (lc^*)^2 - 2(lc^*H_{l_1}) \cos \psi. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Складывая эти равенства, получим формулу для определения третьего периода:

$$c^{*2} = \frac{H_{l_1+l_2}^2 + H_{l_1-l_2}^2 - 2H_{l_1}^2}{2l^2}; \quad c^* = \frac{\sqrt{\frac{r_{l_1+l_2}^2 + r_{l_1-l_2}^2 - 2r_{l_1}^2}{2}}}{L\lambda}. \quad (10a)$$

Равенства (9) можно написать и для различных значений  $l$ , отсчитываемых вверх и вниз от  $H_{l_1}$ , т. е. для тройки векторов  $H_{l_1}$ ,  $H_{l_1+l_2}$ ,  $H_{l_1-l_2}$ , при  $l_2 \neq l_3$ . Тогда получится формула несколько более сложная, чем (10а).

Удобнее всего брать  $l_1 = 0$ . Большую точность дает использование больших  $l$  и малых  $h$  и  $k$ . Тогда формулы (10а) примут вид:

$$c^{*2} = \frac{H_{hkl}^2 + H_{h\bar{l}}^2 - 2H_{h\bar{l}0}^2}{2l^2}; \quad c^* = \sqrt{\frac{r_{h^*l}^2 + r_{h^*i}^2 - 2r_{h^*k0}^2}{2L\lambda}} \quad (10б)$$

они переходят для ортогональных решеток в формулы (8а, б). Если заранее были рассчитаны межплоскостные расстояния  $d$ , то вместо  $H$  в эти формулы можно подставить соответствующие межплоскостные расстояния, заменяя всюду  $H^2$  на  $(d^2)^{-1}$ .

Определение угла  $\psi$  любого вектора с любой осью возможно из каждого равенства (9), причем если величина  $c^*$  не измеряется непосредственно по электронограмме, то ее находят заранее по (10а, б).

Практически существенно нахождение моноклинных и триклинных углов. Тогда, например для  $\psi = \beta^*$ , имея в виду, что при этом в (9)  $H_{l_1} = H_{h00} = ha^*$ , получим:

$$\cos \beta^* = \frac{(ha^*)^2 + (lc^*)^2 - H_{h0\bar{l}}^2}{2hla^*c^*} = \frac{H_{h0l}^2 - (ha^*)^2 - (lc^*)^2}{2hla^*c^*}. \quad (11)$$

Более симметричная формула, включающая не три, а четыре величины, и дающая большую точность, получается при вычитании равенств (9) или при суммировании выражений (11):

$$\cos \beta^* = \frac{H_{h0l}^2 - H_{h0\bar{l}}^2}{4hla^*c^*} = \frac{r_{h0l}^2 - r_{h0\bar{l}}^2}{4r_{h00}r_{00l}}. \quad (12)$$

Для определения углов нет необходимости использовать абсолютные значения величин  $H$ , переходя к ним от измеряемых  $r$  умножением на  $(L\lambda)^{-1}$ , поскольку этот множитель, присутствующий в (8б), (10а) и (10б) в выражениях с  $r$ , сокращается в формуле (12). Следует отметить, что хотя углы часто можно измерить непосредственно, значительно более точный результат дает их расчет по формулам (11) или (12).

При использовании метода вращения (см., например, схему съемки электронограмм фенантрена, рис. 27) для определения  $c^*$  и  $\beta^*$  достаточно измерить, например, векторы  $H_1$ ,  $H_2$  и  $H_3$  на трех электронограммах. Из геометрического построения рис. 27 ясно, что выявить периодичность по оси  $c^*$  и примерно оценить ее таким путем можно по трем-четырем сечениям обратной решетки (электронограммам). Для уточнения этой величины (так же, как и углов) производятся подсчеты по одной из формул (10а, б). Конечно, все это приходится делать только тогда, когда искомый период попадает в мертвую зону и не может быть измерен непосредственно по общей формуле (1г).

Определение пространственной группы. Особенности некоторых точечных электронограмм. Пространственная группа исследуемого кристалла определяется по погашениям, закон которых, в силу наглядности индцирования электронограмм,

устанавливать очень легко. Погашения, определяющие трансляционную группу (решетку Браве) кристалла, характеризуются закономерным отсутствием определенных узлов во всем пространстве обратной решетки, т. е. определенным условием, касающимся всех трех индексов  $h$ ,  $k$ ,  $l$  рефлексов. Например, на электронограммах объемноцентрированных кристаллов погашены все рефлексы, для которых  $h + k + l \neq 2n$ . Такого рода погашения легко выявить, сопоставляя картину нескольких плоских сечений обратной решетки (чаще всего для этого достаточно двух сечений), т. е. нескольких точечных электронограмм.

Погашения, характеризующие наличие скользящих плоскостей симметрии в структуре исследуемого кристалла, возможны только на плоскостях обратной решетки ( $hk0$ ), ( $0kl$ ) и ( $h0l$ ), или ( $hhl$ ). Если какая-либо из таких плоскостей попадет в мертвую зону, то возможные для нее погашения останутся невыявленными, что увеличивает неопределенность в выборе пространственной группы. То же относится и к погашениям на осях обратной решетки, которые соответствуют наличию винтовых осей симметрии в структуре.

Статистику погашений следует уточнять, используя всю совокупность электронограмм различных типов от данной структуры, а не только точечные электронограммы. Это замечание относится, конечно, и к другим этапам исследования — к определению ячейки, оценке интенсивностей и т. д.

К эффектам, маскирующим закон погашений для данной структуры и приводящим к появлению запрещенных отражений, относится в первую очередь двумерная диффракция, когда, например, вследствие малой толщины кристалликов, рефлекс  $hk1$ , растягиваясь в направлении  $c^*$ , дает некоторую плотность узла на месте рефлекса  $hk0$ , который в действительности погашен. Однако наличие двумерности легко проследить: запрещенный рефлекс должен быть непрерывно геометрически связан с породившим его узлом, а это обнаруживается при повороте препарата.

Другой маскирующий эффект возможен в случае возникновения в некоторых условиях вторичных отраженных пучков (об этих условиях будет сказано в § 8 главы III), что иллюстрирует электронограмма XIV. Монокристалльный препарат серебра дал настолько сильные рассеянные пучки, что они, как и центральный пучок, сами дали диффракцию (вторичное рассеяние) от нанесенной на серебро пленки парафина (кольца) [6]. Эффект вторичного рассеяния в одном и том же веществе наблюдался в работах [7] и [III, 26].

Вторичное отражение (рассеяние), возможное на различных структурах, не менее вероятно при наличии сильных пучков в одной и той же структуре. Однако существование его во втором случае не проявляется так же наглядно, ибо отраженные вторично пучки попадают на точечной электронограмме в места, совпадающие с первичными рефлексами от центрального пучка. Схема такого совпадения дана на рис. 29. Центр вторичной картины, более слабой, чем основная, следует совместить с каким-либо сильным рефлексом основной картины. Очевидно, общая диффракционная картина от вторично рассеивающего

кристалла будет представлять собой суперпозицию первичной картины и вторичных картин, интенсивность каждой из которых в целом пропорциональна интенсивности породившего их пучка.

Схема рис. 29 соответствует электронограмме с погашенными нечетными порядками отражения по одной из осей. Вторичное рассеяние при этом приводит к возникновению «запрещенных» отражений, по сути дела являющихся незапрещенными и происшедших от какого-либо сильного пучка, который сыграл роль начального. Непосредственным доказательством «вторичности» таких отражений может служить поворот препарата вокруг оси,

на которой имеются погашения, на иррациональный угол, т. е. угол, при котором все остальные отражения пропадают (или становятся слабыми). Тогда источником вторичного отражения будут лишь рефлексы, расположенные на данной оси, которые не могут дать отражений на запрещенных местах. Действительно, если на этой оси имеются погашения, то узлы расположены вдоль нее с периодом, вдвое бóльшим истинного периода, который выявляется на других прямых в обратной решетке, параллельных данной оси, но уже не имеющих погашений.

Поскольку все остальные отражения, отвечающие истинному периоду, исключены поворотом на указанный угол, вторичное рассеяние пучков, дающих рефлексы рассматриваемой оси, не изменит присущего ей удвоенного периода, т. е. не даст запрещенных отражений на местах, соответствующих истинному периоду.

Суперпозиция всех вторичных (а может быть и «третичных» и т. д.) картин усиливает все слабые рефлексы дифракционной картины и искажает интенсивности, нивелируя их. Этим объясняется тот факт, что иногда при сравнении найденных из точечных электронограмм интенсивностей с вычисленными их экспериментальные значения для слабых рефлексов идут не ниже определенного уровня и систематически превышают теоретические. Необходимые поправки [7; III, 26] можно внести расчетным путем.

Образцы, дающие вторичное рассеяние, встречаются довольно редко. Однако если оно осуществляется, но не учтено при расчетах, то результаты исследования ухудшаются. Критерием наличия вторичного рассеяния в кристалле может служить как раз возникновение хотя бы

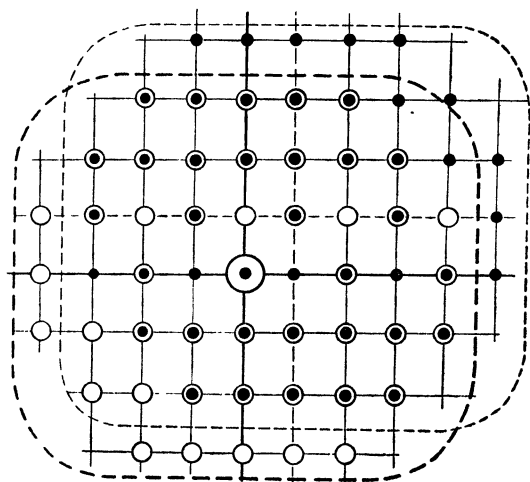


Рис. 29. Схема наложения первичной (белые кружки) и вторичной (черные точки) дифракционной картины при вторичном рассеянии в одном и том же веществе.

Погашены рефлексы  $h00$  при  $h \neq 2n$ , расположенные по горизонтальной оси.

слабых запрещенных рефлексов. Установление закона погашений лучше всего проводить по электронограммам, содержащим узловые прямые, при иррациональном угле поворота.

Суммируя все изложенное в данном параграфе относительно точечных электронограмм, можно сказать следующее. Использование их для структурных исследований вполне возможно и целесообразно, что подтверждает и практика структурных определений. Однако при работе с точечными электронограммами следует проявлять осторожность, особенно при оценке интенсивностей и установлении закона погашений, ввиду того, что в монокристалльных препаратах часто могут быть крупные блоки, что приводит к нежелательным для структурных определений эффектам. Наличие крупных блоков обнаруживается по характеру самих электронограмм. Ценные сведения о структуре можно получить путем сопоставления точечных электронограмм с электронограммами других типов.

#### § 4. Электронограммы от текстур

Точечные электронограммы дают полное разделение отражений и соответствуют отдельным сеткам обратной решетки. Для отображения обратной решетки в целом необходимо получить серию точечных электронограмм. Разделение отражений наблюдается также на электронограммах от текстур; в двух измерениях на них отображается вся или почти вся обратная решетка. На одном снимке от текстуры имеется большое количество отражений, расположенных по определенным правилам, что облегчает индцирование таких электронограмм. Электронограммы от текстур, т. е. от агрегатов большого количества закономерно ориентированных кристалликов, гораздо реже, чем точечные, обнаруживают нежелательные эффекты вторичного отражения, двумерной дифракции и т. п. При этом наличие двумерной дифракции выявляется на снимке непосредственно. Одновременное присутствие на снимках от текстур всех отражений облегчает оценку интенсивностей. Перечисленные достоинства делают электронограммы от текстур одним из важнейших орудий электронографических структурных исследований [1, 4; 8].

Образование текстур в препаратах возможно под влиянием каких-либо ориентирующих агентов. Как и при получении монокристалльных пленок, возможно применение ориентирующих подложек, использование механических воздействий (например, растяжения подложки), электрического поля и т. д. Известны и исследовались электронографически также так называемые текстуры питания. Они возникают при возгонке в вакууме некоторых веществ, причем независимо от ориентации подложки осью текстуры является направление на источник питания, например на вольфрамовую спираль, из которой происходит распыление данного вещества.

Следует, однако, отметить, что обычно уже наличие столь простого фактора, как плоская подложка, приводит при определенных условиях кристаллизации к образованию текстур. Неодинаковое развитие граней

кристалла при кристаллизации заставляет кристаллики ложиться на подложку наиболее развитой гранью. Поскольку определенная азимутальная ориентация ничем не обусловлена, при большом числе центров кристаллизации получается набор кристалликов с беспорядочным угловым разбросом ориентаций. То же происходит, если из суспензии осаждаются на плоскую подложку уже сформированные кристаллики. Таким образом получаются так называемые пластинчатые текстуры первого рода по классификации А. В. Шубникова [9].

Общим для всех кристалликов является направление нормали к указанной грани, которое и является осью текстуры. Если препараты готовят кристаллизацией из раствора, то очень медленная сушка способствует образованию монокристалльных мозаичных пленок. Текстуры обычно получают при более быстрой сушке. Дальнейшее увеличение температуры сушки способствует образованию поликристалла. Для каждого вещества наиболее благоприятные условия приготовления препаратов того или иного типа устанавливают экспериментально путем изменения концентрации раствора, температуры сушки, подбором растворителя и др. Наиболее хорошо образованные пластинчатые текстуры дают кристаллы со слоистой решеткой, и вообще все кристаллы, имеющие форму тонкой пластинки. Моделью такой текстуры может служить горсть монет, брошенных на стол. Электронограмма XV — пример снимка от текстуры такого типа, образованной кристалликами гидроксида свинца, которые имеют вид тонких шестиугольных пластинок. Снимок такого вида, как и приводимые далее снимки (электронограммы XVI—XVIII), получаются при повороте (наклоне) препарата на некоторый угол (обычно около 50—60°) к пучку. Поэтому их иногда условно называют электронограммами «косых текстур».

Превосходные текстуры дают также изометрические кристаллы (например, кубические), если одна из их граней (одна простая форма) развита наиболее сильно (электронограмма XVI; см. также электронограмму XXII). Интересный пример пластинчатой текстуры дает теллур (электронограмма XVII), кристаллы которого имеют форму длинных гексагональных призм. Несмотря на игольчатый габитус, развитие лишь призматических граней кристалла приводит к образованию текстуры (модель — рассыпанные по столу шестигранные карандаши). Низкосимметричные кристаллы образуют текстуры, снимки от которых обычно (но не обязательно) не имеют слоевых линий (электронограмма XVIII).

Наряду с пластинчатыми текстурами в электронографии возможно использование игольчатых текстур первого рода [10], т. е. таких, кристаллы которых ориентированы параллельно некоторому направлению ребром (а не нормалью к грани). Естественное образование таких текстур на подложке возможно в случае игольчатого габитуса кристаллов. Электронограмма XIX — снимок от игольчатой текстуры кристалликов мочевины.

При кристаллизации из раствора, осажденного в виде капли на подложку, игольчатые кристаллы растут обычно от края капли

к центру, образуя нечто вроде плоского «слитка», строение которого в одном небольшом участке (рис. 30) аналогично строению игольчатой текстуры. Возможно также образование игольчатых текстур при росте кристалликов из какого-либо центра «звездой» (рис. 30). Небольшой участок края такой звезды (плоский «сферолит») — также игольчатая текстура. Следует отметить, что наличие плоской подложки делает возможным неравномерное распределение кристалликов по азимуту — вокруг оси иглы — вследствие параллельности наиболее развитых граней подкладке, как и в случае пластинчатых текстур. Вследствие этой неравномерности распределения оценка интенсивностей по электронограммам от игольчатых текстур менее надежна. Геометрической схемой снимков от игольчатых текстур описываются также электронограммы от гибких растянутых пленок (например, пленок высокополимеров).

Можно думать, что при исследовании волокнистых кристаллов электронографисты встретятся и с игольчатыми текстурами второго рода (когда преобладающее ребро кристалла параллельно плоскости, а не направлению), о которых несколько подробнее сказано ниже.

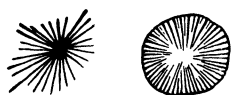


Рис. 30. Схемы, иллюстрирующие образование игольчатых текстур.

Наибольшее применение для структурных исследований в электронографии нашли пластинчатые текстуры первого рода.

Следует отметить, что характер снимка от препарата того или иного типа определяется не только строением самого препарата, но в некоторой мере и методикой съемки. Важную роль играет величина диафрагмы магнитной линзы, определяющая площадь сечения пучка на препарате. При широких пучках легче получить картины от текстур и поликристалла, поскольку захватывается большое число кристалликов со всеми возможными ориентациями. Напротив, при помощи очень узких пучков можно «вырезать» из препарата, близкого по характеру к текстурированному, отдельный «монокристалльный» участок и получить точечную картину [11; V, 50; V, 64].

Иногда атомная структура объекта (например, форма ячейки, характер укладки атомов и т. п.) оказывает своеобразное влияние на его вторичную структуру, т. е. на характер взаимного расположения кристалликов. Это может проявляться в диффракционной картине. Электронограмма XX — снимок от препарата  $V(OH)_3$  (пленка перпендикулярна к пучку), близкого по строению к пластинчатой структуре. Однако в этом препарате имеется не непрерывный набор азимутальных ориентаций, а дискретный. Структура  $V(OH)_3$  — триклинная, псевдогексагональная в базисной плоскости. Это нашло свое выражение в том, что число «точек» в кольцах электронограммы XX кратно шести. Повидимому, применение кинематических методов съемки, т. е. съемки с движением образца (например, с его покачиванием или вращением, что увеличивает набор ориентаций кристалликов относительно первичного пучка), позволит в дальнейшем получать от монокристалльных



препаратов снимки, аналогичные электронограммам от игольчатых текстур (см. электронограмму IX).

Ниже излагается в основном теория снимков от пластинчатых текстур. Теория снимков от игольчатых текстур в случае ортогональных решеток является ее частным случаем.

Геометрический механизм образования электронограмм от текстур. Обратная решетка монокристалла представляет собой систему точек (узлов). Обратная решетка текстуры первого рода, получающаяся из совокупности обратных решеток всех кристалликов, входящих в текстуру, будет представлять собой систему колец, поскольку непрерывный набор азимутальных ориентаций кристалликов эквивалентен вращению одного кристаллика вокруг оси текстуры. Соответствующее вращение обратной решетки породит из каждого узла кольцо (за исключением узлов, лежащих на оси вращения), что иллюстрирует рис. 31, *a*. В случае пластинчатой текстуры ось вращения обратной решетки перпендикулярна к подложке, в случае игольчатой — параллельна ей. При съемке пластинчатой текстуры без поворота препарата, т. е. при перпендикулярности пучка к подложке, электронограмма представляет собой систему концентрических колец.

Порождение кольца каждым узлом обратной решетки иллюстрирует электронограмма XXI, *a*, снятая перпендикулярно к пучку, который просвечивает одновременно и текстурированный, и монокристалльный участок. Электронограмма XXI, *б* иллюстрирует вырождение колец в нулевую слоевую линию электронограммы «косой текстуры», получающееся при повороте препарата относительно пучка. Существенно также то, что при этом выявляются дополнительно рефлексы  $hkl$  с  $l \neq 0$ , соответствующие рефлексам  $hk0$  нулевой слоевой линии, а также кольцам и точкам электронограммы XXI, *a* —  $hk0$ -зоны (ср. электронограмму II, на которой имеются только точки, т. е. просвечивается только монокристалльный участок). Таким образом, электронограммы от текстур более богаты отражениями, чем точечные электронограммы.

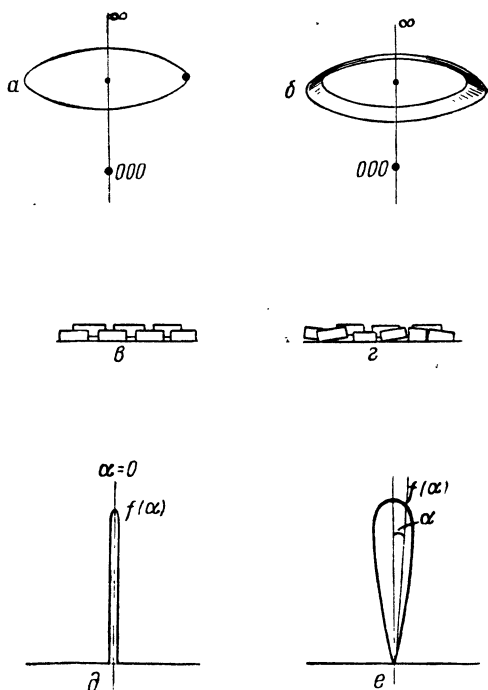


Рис. 31. Образование колец в обратной решетке текстуры и связь их формы со строением препарата.

Переход узла в кольцо (*a*) идеальной текстуры без расстройки (*а*), имеющей функцию распределения (*б*); *б*, *в*, *с* — соответственные картины для реальной текстуры с некоторой расстройкой.

Рефлексы снимков от текстур имеют вид дужек. Это объясняется следующим образом. Пересечение колец обратной решетки плоскостью дает в общем случае точку. Однако в реальных текстурах, вследствие некоторой расстройки кристалликов в ориентации относительно оси текстуры, кольца обратной решетки превращаются в сферические пояса с центром в узле 000, и сечение их дает дужки (рис. 31, б). Сравнение идеальной текстуры и реальной с некоторой расстройкой схематически представлено на рис. 31, в и г. Характер расстройки можно описывать при помощи функции распределения ориентации осей кристалликов в текстуре по углам. Функция распределения  $f(\alpha)$  представлена на рис. 31, д и е. Вид ее отражается на виде дужки, т. е. на ее угловой ширине; кроме того, угловая ширина дужки зависит также от угла наклона препарата относительно пучка (см. главу III, § 8).

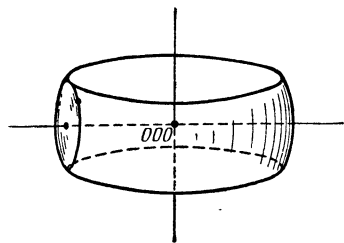


Рис. 32. Образование узла обратной решетки игольчатой текстуры второго рода.

В идеальном случае  $f(\alpha)$  равно нулю всюду, кроме угла  $\alpha=0$ , который соответствует оси текстуры (рис. 31, д). В реальной текстуре  $f(\alpha)$  при  $\alpha=0$  имеет максимум, причем иногда очень узкий. Иногда наряду с текстурой в препарате имеется небольшое количество почти беспорядочно ориентированных кристалликов; тогда дужки лежат на дебаевских кольцах малой интенсивности. В случае поликристалла функция распределения кристалликов по телесным углам  $f(\alpha)$  имеет вид шара. При равномерном распределении кристаллов по азимуту  $f(\alpha)$  всегда имеет симметрию тела вращения. Однако иногда встречаются образцы с преимущественной азимутальной ориентацией, что приближает соответствующий тип препарата к монокристалльным пленкам с сильной расстройкой. Такие препараты неудобны для исследования и совершенно непригодны для оценки интенсивностей.

В случае игольчатой текстуры второго рода обратная решетка ее может быть получена из обратной решетки монокристалла при двойном вращении каждого узла (рис. 32). Во-первых, вследствие наличия всевозможных положений иглы параллельно данному направлению каждый узел, вращаясь вокруг оси атомной решетки, образует кольцо, а затем вследствие всевозможных ориентаций этого направления в плоскости подложки кольцо, вращаясь вокруг оси обратной решетки, заполняет участок сферы, угловая ширина которого зависит от диаметра первого кольца. Узлы, лежащие на первой оси вращения, лишь при втором вращении дадут кольцо, а не участок сферы. Пересечение полученных сферических поверхностей обратного пространства плоскостью даст либо сплошные кольца, либо участки колец, т. е. картина будет незначительно отличаться от дебаеграммы. Таким образом, игольчатые текстуры второго рода практически будут мало пригодны для получения разделенных отражений.

Рассмотрим электронограммы от пластинчатых текстур.

Отображение узла обратной решетки на электронограмме. Так как кристаллики пластинчатой текстуры ориентированы все определенной плоскостью параллельно подкладке, то, по свойствам обратной решетки, узлы ее будут располагаться исключительно на прямых, перпендикулярных к подкладке (рис. 33), независимо от сингонии кристаллов, образующих текстуру. Кольца обратной решетки текстуры лежат вследствие этого на коаксиальных цилиндрах, ось которых и есть ось текстуры (рис. 34). Такое расположение колец является важнейшим признаком, характерным для обратной решетки пластинчатых текстур.

Установим теперь соответствие между координатами узлов обратной решетки и координатами рефлексов электронограммы [8].

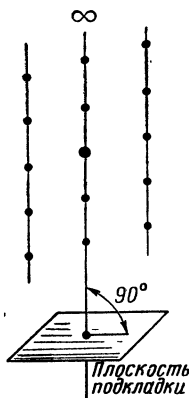


Рис. 33. Расположение узлов обратной решетки пластинчатой текстуры на прямых, параллельных оси текстуры и перпендикулярных к грани, которой кристаллики лежат на подкладке.

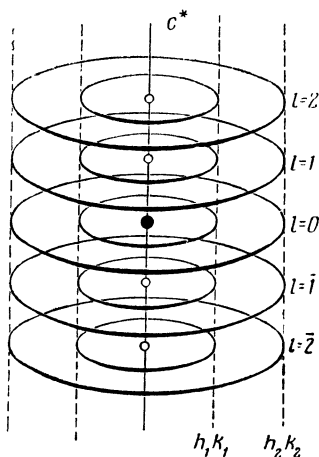


Рис. 34. Расположение кольцевых узлов обратной решетки текстуры на коаксиальных цилиндрах.

На рис. 35 декартовы оси  $x$  и  $y$  расположены в плоскости подкладки, которой параллельна какая-то важная кристаллографическая грань кристаллов текстуры. Ось  $z$  (нормаль грани) совпадает, как указано выше, по направлению с одной из осей обратной решетки, которую для определенности примем за ось  $c^*$ . Рассматривая в качестве общего случая триклинную решетку, направим ось  $b^*$  так, чтобы она проектировалась на ось  $y$ . Проекция оси  $a^*$  не совпадает с осью  $x$ , так как угол  $\gamma^* \neq 90^\circ$ .

Координаты узла  $hkl$  в системе координат обратной решетки будут  $ha^*$ ,  $kb^*$ ,  $lc^*$ . Декартовы координаты узла выразятся следующим образом:

$$x = ha^* \sin \beta^* \sin \gamma' = hA \sin \gamma', \quad (13a)$$

$$y = ha^* \sin \beta^* \cos \gamma' + kb^* \sin \alpha^* = hA \cos \gamma' + kB, \quad (13б)$$

$$z = ha^* \cos \beta^* + kb^* \cos \alpha^* + lc^*, \quad (13в)$$

где

$$A = a^* \sin \beta^* \text{ и } B = b^* \sin \alpha^*. \quad (13\Gamma)$$

Угол  $\gamma' = 180^\circ - \gamma$  и, являясь проекцией угла  $\gamma^*$ , определяется соотношением:

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

Так как ось текстуры — ось  $c^*$ , то каждый узел  $hkl$  обратной решетки, превратившись в кольцо, характеризуется не тремя координа-

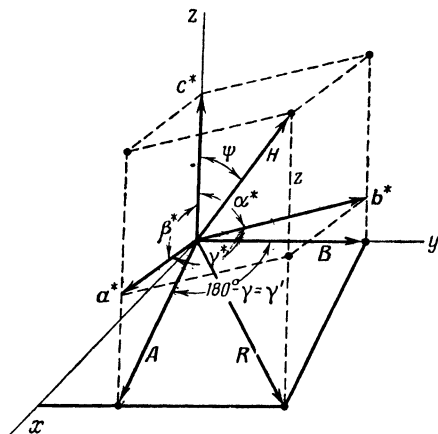


Рис. 35. Оси координат в обратной решетке. Вектор  $H$  проведен к узлу (111).

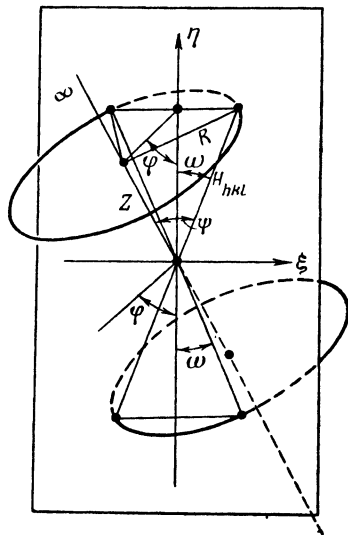


Рис. 36. Переход от цилиндрических координат в обратной решетке к координатам электрограммы.

тами  $x, y, z$ , а лишь двумя величинами  $R$  и  $z$  (естественным является переход к цилиндрическим координатам):

$$z_{\text{цил}} = z_{\text{дек}}; \quad (14a)$$

$$R^2 = x^2 + y^2 = h^2 A^2 + k^2 B^2 + 2hkAB \cos \gamma'. \quad (14b)$$

Важную роль играет также расстояние узла  $hkl$  от начального узла 000 (сферическая координата), т. е. модуль вектора  $H_{hkl}$ :

$$H_{hkl}^2 = x^2 + y^2 + z^2 = R^2 + z^2. \quad (15)$$

Угол вектора  $H$  с осью  $z$  обозначим  $\psi$ .

Пересечем теперь обратную решетку текстуры плоскостью под углом  $\varphi$  (рис. 36), так что  $(90^\circ - \varphi)$  — угол этой плоскости с осью  $z$ . Таким образом, нормальное положение пленки в перпендикулярном к пучку электронов положении соответствует  $\varphi = 0^\circ$ , а поворот образца из этого положения — возрастанию  $\varphi$ . При перпендикулярности оси текстуры к пучку (и параллельности ему пленки)  $\varphi = 90^\circ$ . Этот случай реали-

зуются при съемке пластинчатой текстуры на отражение и игольчатой на прохождение.

На плоскости сечения выберем координатные оси  $\eta$  (вверх и вниз) и  $\xi$  (направо и налево). Можно использовать также полярные координаты  $H$  и  $\omega$  (рис. 36 и 37). Имеющая обязательно центр симметрии обратная решетка при вращении ее вокруг какой-либо оси приобретает симметрию  $m \cdot \infty : m$ , поэтому симметрия электрограммы при перпендикулярной съемке есть  $\infty \cdot m$ , а при косой съемке всегда остаются две плоскости симметрии, как это следует из рис. 36 и 37.

На рис. 37 изображены координатные оси и элементы симметрии электрограммы косой текстуры<sup>1</sup>. Так как узел  $hkl$  отображается в равной мере в точки с координатами  $+\xi$  и  $-\xi$ , то рассмотрение электрограммы можно ограничить лишь одной половиной, например правой. В то же время можно ограничиться и только положительными значениями  $\eta$  (т. е. рассматривать лишь четверть электрограммы). Однако, как будет пояснено далее (стр. 76), в случае косоугольных решеток удобнее рассматривать область электрограммы как с положительными, так и с отрицательными  $\eta$ , искусственным путем «удаляя» горизонтальную плоскость симметрии.

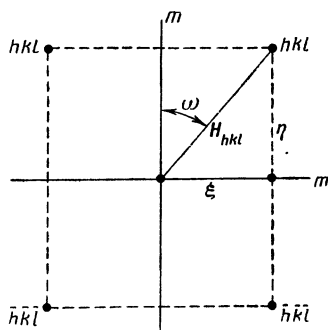


Рис. 37. Координаты и элементы симметрии электрограммы.

Расстояние  $H$  от центрального узла сохранится в сечении без искажений (см. рис. 36). Оно пропорционально расстоянию рефлекса от центрального пятна на электрограмме  $r$  и обратно межплоскостному расстоянию  $d_{hkl}$ :

$$H_{hkl} = (d_{hkl})^{-1} = r_{hkl} (L\lambda)^{-1}. \quad (1a)$$

Чтобы не усложнять все формулы введением множителя  $L\lambda$ , в этом параграфе принято, что для всех расстояний на электрограмме совершен переход к расстояниям в обратном пространстве по формуле (1a).

Обращаясь к рис. 36, выпишем основные соотношения, связывающие  $\xi$  и  $\eta$  с координатами узла обратной решетки:

$$\eta = \frac{z}{\sin \varphi}; \quad (16a)$$

$$\xi^2 = R^2 - (z \operatorname{ctg} \varphi)^2; \quad R^2 = H^2 - \eta^2 \sin^2 \varphi. \quad (16б)$$

Кроме того, для  $\xi$  справедливы следующие выражения:

$$\xi^2 = R^2 - \eta^2 \cos^2 \varphi; \quad \xi^2 = H^2 - \eta^2. \quad (16в, г)$$

<sup>1</sup> При более точном рассмотрении, т. е. при отказе от аппроксимации секущей поверхности (сферы отражения) плоскостью, вертикальная плоскость симметрии сохраняется, а горизонтальная исчезает.

В случае сечения обратной решетки вдоль оси  $z$  угол  $\varphi = 90^\circ$  и  $\xi = R$ , а  $\eta = z$ .

Практически нахождение элементарной ячейки исследуемой структуры следует вести, измеряя по электронограмме величины  $H$ , не зависящие от угла поворота. Декартовы координаты узлов,  $\zeta$  и  $\eta$ , удобны лишь для рассмотрения характера интерференционных кривых на электронограмме, так как они зависят от угла  $\varphi$  и измеряются с меньшей точностью. В некоторых частных случаях можно использовать и декартовы координаты.

Снимки от игольчатых текстур ортогональных кристаллов, координатная ось которых является осью иглы, соответствуют случаю  $\varphi = 90^\circ$ .

Эллипсы электронограмм от текстур. Как было указано выше (рис. 31), узлы обратной решетки при ее вращении превращаются в кольца, отображающиеся на электронограмме в точки (дужки). В то же время те прямые в обратной решетке, вдоль которых располагаются узлы, дают при вращении линейчатые поверхности вращения второго порядка. Сечение этих поверхностей плоскостью даст кривые второго порядка, вдоль которых и группируются рефлексy. Характерным для обратной решетки пластинчатой текстуры является размещение узлов на вертикальных прямых, параллельных оси  $z$ . Если расстояние  $R$  такой прямой от оси  $z$  равно  $R_1$ , то уравнение  $R = R_1$  будет уравнением соответствующей поверхности вращения (цилиндра) в цилиндрических координатах.

Чтобы найти уравнение сечения, подставим  $R = R_1$  в формулу (16b). В результате получим:

$$\xi^2 + \eta^2 \cos^2 \varphi = R_1^2$$

или

$$\frac{\xi^2}{R_1^2} + \frac{\eta^2}{R_1^2 / \cos^2 \varphi} = 1 \quad (17)$$

— уравнение эллипса (рис. 38) с малой полуосью  $R_1$  и большой полуосью  $R_1 / \cos \varphi$ . Таким образом, характерным для электронограмм «косых текстур» кристаллов любой сингонии является расположение рефлексов по эллипсам. В случае тонких слоистых кристаллов возможно возникновение двумерной диффракции [12], т. е. слияние узлов обратной решетки в непрерывную прямую, и появление соответствующего непрерывного эллипса на электронограмме.

Расположение рефлексов по эллипсам на электронограммах «косых текстур» можно использовать для нахождения  $R_1$  — малой полуоси эллипса, а также, если нужно, для нахождения  $\cos \varphi$ . Исключая соответствующие величины из пары уравнений (17), находим значения  $R_1$  и  $\cos \varphi$  по координатам пары рефлексов:

$$R_1^2 = \frac{\xi_2^2 \eta_1^2 - \xi_1^2 \eta_2^2}{\eta_2^2 - \eta_1^2}; \quad \cos^2 \varphi = \frac{\xi_1^2 - \xi_2^2}{\eta_2^2 - \eta_1^2}. \quad (18)$$

В случае игольчатой ортогональной текстуры эллипсы превращаются в прямые (электронogramма XIX). При этом  $\cos \varphi = 0$  и

$$\xi = R_1.$$

Если азимутальным поворотом препарат игольчатой текстуры вывести в такое положение, что нормаль к оси текстуры будет совпадать с осью наклона кристаллодержателя, то, наклоняя кристаллодержатель под каким-либо углом к пучку, можно вызвать появление на электронogramме эллипсов. Если игольчатая текстура образована косоугольными кристаллами, то вследствие несовпадения в них прямых и обратных осей (кроме осей  $b$  и  $b^*$  в моноклинных решетках) в обратной решетке текстуры не будет вертикальных узловых прямых — обра-

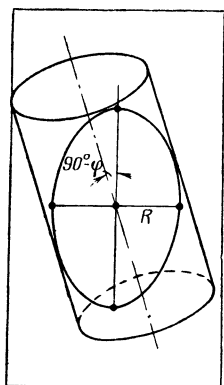


Рис. 38. Образование эллипсов электронogramм «косых текстур».

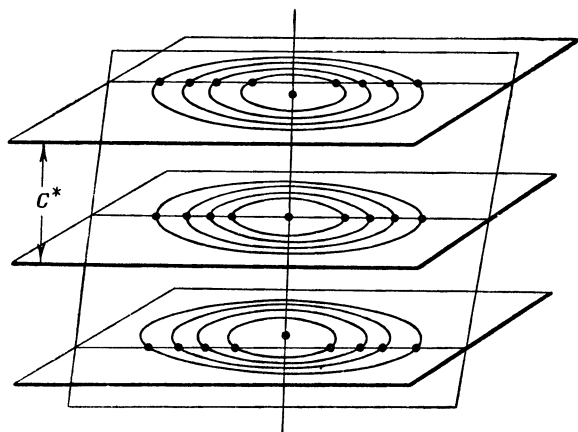


Рис. 39. Образование слоевых линий электронogramм от текстур.

зующих цилиндров. Поэтому не будет и вертикальных прямых на электронogramме, — они обратятся в гиперболы (см. ниже, стр. 67).

Слоевые линии. Рассмотрим важный случай, когда на электронogramмах образуются слоевые линии (электронogramмы XV—XVII). Это бывает тогда, когда какие-то плоскости обратной решетки располагаются перпендикулярно к оси текстуры. В этом случае любой узел данной плоскости имеет  $z = z_1$ , а на электронogramме  $\eta = z_1 / \cos \varphi = \text{const}$  (рис. 39). Величина  $z_1$  может быть равна лишь целому числу периодов  $c^*$ . Таким образом, имеем окончательно [14]:

$$\eta = \frac{lc^*}{\sin \varphi},$$

откуда

$$c^* = \frac{\eta \sin \varphi}{l}, \quad (19)$$

где  $l$  — номер слоевой линии. Эту формулу можно использовать для определения периода  $c^*$ , однако она не дает достаточно удовлетворительных результатов вследствие малой точности в определении угла  $\varphi$  по лимбу на приборе и в измерении  $\eta$ .

Точнее определить период  $c^*$  можно, измерив малую полуось  $R$  какого-либо эллипса (в случае наличия слоевых линий она измеряется непосредственно, так как имеется нулевая линия с  $l=0$ ) и  $H$  любого рефлекса данного эллипса (лучше с большим  $l$ ). Согласно (15),

$$H^2 = R^2 + z^2 = R^2 + (lc^*)^2,$$

т. е.

$$c^* = \frac{\sqrt{H^2 - R^2}}{l}. \quad (20)$$

В сущности, эта формула совпадает с формулой (8) для электронограмм монокристалла, так как, хотя расположение рефлексов на электронограммах от текстур иное, но расстояния от узла 000 в обратной решетке на них выявляются в неискаженном виде.

Как было отмечено, при наличии слоевых линий плоскости обратной решетки перпендикулярны к оси текстуры, а так как последняя перпендикулярна к грани кристалла, то в этом случае плоскости атомной и обратной решеток расположены параллельно. Симметрия обратной решетки здесь не менее  $2/m$  ( $2$  — ось текстуры), она обладает обязательно центром симметрии, что не обязательно для соответствующей атомной решетки.

Следовательно, данный кристалл принадлежит к классу, обладающему плоскостью симметрии (которой параллельна указанная грань), либо осью симметрии (которая является осью текстуры), либо тем и другим вместе. Это означает, что слоевые линии появляются на электронограммах текстур кристаллов высшей и средних систем, ориентированных главными или побочными осями перпендикулярно к подкладке, а также на электронограммах ромбических кристаллов, расположенных координатными гранями параллельно подкладке. Слоеые линии возможны на электронограммах от моноклинных кристаллов, грань  $\{010\}$  которых перпендикулярна подкладке, т. е. ось  $b$  (и  $b^*$ ) которых перпендикулярна к ней. Примеры таких снимков даны ниже (см. главу V, электронограммы XXXII и XXXVII).

Интересно отметить здесь аналогию с рентгенограммами вращения, которые всегда обладают слоевыми линиями, так как за оси вращения выбирают оси прямой (атомной) решетки, а они перпендикулярны к плоскостям обратной решетки. Но эта аналогия между рентгенограммами вращения и электронограммами со слоевыми линиями справедлива лишь при совпадении направления соответствующих прямых и обратных осей, и при совпадении их с осью текстуры (осью вращения). Так как осью текстуры является ось обратной решетки, то в общем случае триклинных и моноклинных кристаллов, а также и в некоторых других случаях (например, ромбических кристаллов, ориентированных на подкладке некоординатной гранью), слоевых линий на электронограмме не будет.

Отметим также, что для игольчатых текстур, когда осью текстуры является ось атомной решетки, лежащая в плоскости подложки, электронограммы всегда будут обладать слоевыми линиями. Так как в этом случае угол сечения обратной решетки плоскостью  $\varphi = 90^\circ$ , то все фор-



мулы значительно упрощаются (например,  $\eta = z = lc^*$ ). Наоборот, параллельные прямые, которые получились бы от вырождения эллипсов при  $\varphi = 90^\circ$ , уже не будут необходимым элементом такой электронограммы и появятся как раз при исследовании тех кристаллов, которые на электронограммах пластинчатых текстур дают слоевые линии (см. выше, стр. 63). Формальная геометрическая теория электронограмм пластинчатых и игольчатых текстур совпадает, когда у этих текстур совпадают направления прямых и обратных осей. Однако вследствие равенства  $\varphi = 90^\circ$  расшифровка электронограмм игольчатых текстур намного легче.

Если в обратной решетке пластинчатой текстуры к оси  $c^*$  перпендикулярны только некоторые узловые прямые, а не плоскости (например, для моноклинных кристаллов с осью текстуры  $c^*$  или  $a^*$ ), то формулы (19) и (20) сохраняют силу, так как для этих прямых сохраняется соотношение  $z = lc^*$ . Узлы, лежащие на этих прямых, отобразятся в рефлексы, через которые можно провести слоевые линии. Все же, вследствие наличия множества других рефлексов, не лежащих на этих линиях, или, наоборот, случайно попавших на них, выделение их может оказаться затруднительным и не всегда очевидным.

Осевые прямые электронограмм от текстур. Назовем прямые, проходящие через начало координат, вдоль каждой из которых располагаются узлы, соответствующие различным порядкам отражения от данной плоскости, осевыми прямыми. Три прямых из этого пучка являются осями обратной решетки  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ . В зависимости от симметрии кристалла, его ориентации и угла съёмки  $\varphi$  на электронограмме от текстуры могут непосредственно отобразиться в интерференционные линии три, две, одна и вообще ни одной оси обратной решетки. В случае наличия слоевых линий две оси обязательно совпадают с нулевой слоевой линией. Интересны именно те осевые прямые, которые не образуют с осью текстуры прямого угла. Обозначим этот угол через  $\psi$ . Частным случаем такой прямой будет, например, моноклиная ось  $a^*$ , если осью текстуры является ось  $c^*$ ; угол  $\psi$  в этом случае равен  $\beta^*$ .

Уравнением такой прямой (рис. 40) будет

$$z \operatorname{tg} \psi = R. \quad (21)$$

Это же уравнение является уравнением соответствующей поверхности вращения — конуса в цилиндрических координатах. Заменяя  $z$  и  $R$  по (16а) и (16в), перейдем к координатам электронограммы, и в результате преобразований получим:

$$\xi^2 = k^2 \eta^2, \quad (22a)$$

где

$$k^2 = \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \psi - \cos^2 \varphi, \quad (22б)$$

т. е. (рис. 40)

$$\xi = \pm k\eta, \quad (22в)$$

где  $k = \operatorname{tg} \omega$ .

Таким образом, мы имеем очевидный геометрически результат, согласно которому прямая обратной решетки, проходящая через начало

координат, отображается в пару прямых на электронограмме, проходящих также через начало координат. Углу  $\psi$  будет соответствовать угол  $\omega$ , который легко определить из электронограммы по соотношению:

$$\cos \omega = \frac{\eta}{H} \quad \text{или} \quad \operatorname{tg} \omega = \frac{\xi}{\eta}. \quad (23)$$

Из рис. 36 следует, что

$$z = H \cos \psi = H \cos \omega \sin \varphi,$$

т. е. что

$$\cos \psi = \cos \omega \sin \varphi. \quad (24)$$

Это простое соотношение дает возможность прямо от углов  $\omega$  на электронограмме переходить к соответствующим им углам  $\psi$  в обратной

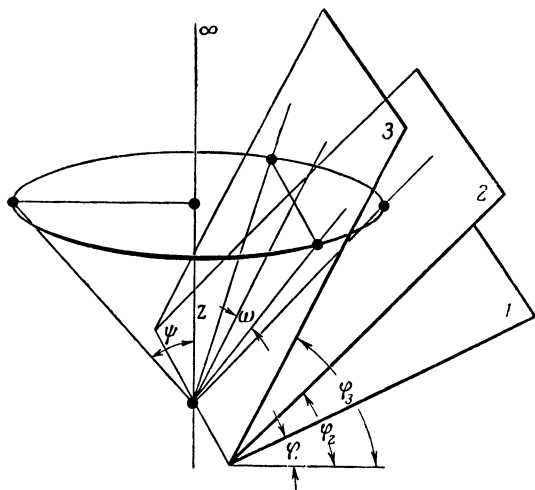


Рис. 40. Образование осевых прямых электронограмм косых текстур, получающихся при сечении конуса в обратной решетке плоскостью.

Три случая. 1:  $\varphi_1 < 90^\circ - \psi$ ,  $k^2 < 0$ ; 2:  $\varphi = 90^\circ - \psi$ ,  $k^2 = 0$ ; 3:  $\varphi > 90^\circ - \psi$ ,  $k^2 > 0$ .

решетке и, в частности, определять моноклинные и триклинные углы.

Заметим, что величина  $k$  в (22 а, б) не всегда является действительной. Это соответствует тому обстоятельству, что пока угол сечения не станет равным  $90^\circ - \psi$ , плоскость сечения не выявит рассматриваемой [по формуле (21)] прямой на электронограмме (рис. 40). В момент равенства  $\varphi = 90^\circ - \psi$  плоскость коснется конуса, и на электронограмме появятся соответствующие рефлексy, причем, согласно (24)  $\omega = 0^\circ$ , т. е. прямая еще не расщепится на пару прямых. Расщепление последует при дальнейшем увеличении  $\varphi$ . Из рис. 40 видно, что электронограммы «косых текстур» выявляют не все рефлексy, а лишь лежащие вне конуса с раствором  $90^\circ - \psi$ .

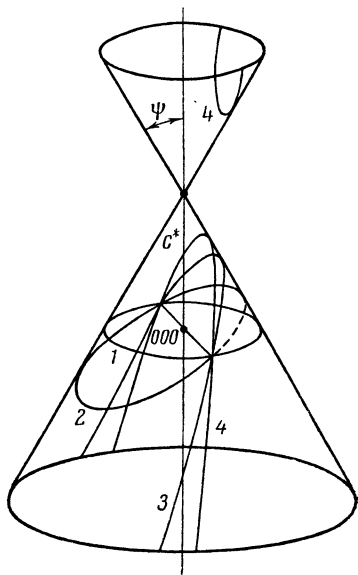


Рис. 41. Отображение на электронограмме косой текстуры узловой прямой обратной решетки, проходящей через ось текстуры.

Вращение этой прямой дает конус. Сечение его при возрастании угла  $\varphi$  дает последовательно окружность (1), эллипс (2), параболу (3) и гиперболу первого рода (4).

Гиперболы электронограмм от текстур. Осевые прямые обратной решетки проходят через начало координат и поэтому отображаются на электронограмме также в прямые. Обратимся теперь к отображению узловых прямых обратной решетки, проходящих через ось  $z$ , но не проходящих через начало координат (рис. 41). Уравнением такой прямой, проходящей через узел  $00l$  (и соответствующей ей поверхности вращения — конуса), будет

$$(z - lc^*) \operatorname{tg} \psi = R. \quad (25)$$

Подставляя в это выражение снова (16а) и (16в), получим после преобразований уравнение соответствующих линий на электронограмме:

$$\xi^2 - k^2 \eta^2 + 2\eta \sin \varphi lc^* \operatorname{tg}^2 \psi = l^2 c^{*2} \operatorname{tg}^2 \psi, \quad (26)$$

где  $k^2$  — величина, связанная с углом наклона препарата к пучку по формуле (22б).

Рассмотрение уравнения (26) совместно с рис. 41 показывает, что в зависимости от значения  $k^2$  при разных  $\varphi$  на электронограмме фиксируются окружность (при  $\varphi = 0^\circ$ ), эллипс, парабола, пара гипербол и, наконец (при  $\varphi = 90^\circ$ ), пара прямых. При часто применяемой съемке под большими углами прямые указанного типа отображены на электронограммах в виде пары гипербол, имеющих ось симметрии ось  $\eta$ . Назовем эти гиперболы гиперболами первого рода.

Выделение таких линий на электронограмме легко осуществимо в том случае, если соответствующие им прямые в обратных решетках гуще усеяны узлами, чем, например, прямые, параллельные оси текстуры (отображающиеся в эллипсы). Это бывает, например, в кубических гранцентрированных решетках, в объемноцентрированной обратной решетке которых наиболее усеяны узлами диагонали куба (см. электронограмму XXII).

Рассмотрим, наконец, наиболее общий случай наклонной узловой прямой в обратной решетке, не проходящей через ось  $z$  (рис. 42). Пусть данная прямая пересекает плоскость  $z=0$  в точке  $R_1$ , причем параллельная ей прямая, проходящая через начало координат, образует с осью  $z$  угол  $\psi$ . Пусть  $R_1$  лежит в плоскости  $z=0$  и является кратчайшим расстоянием данной прямой от оси  $z$ , так что угол  $\rho = 90^\circ$  (см. рис. 42). Если кратчайшее расстояние данной прямой от оси  $z$  не лежит в плоскости  $z=0$ , то геометрический результат вывода не изменится, однако соответствующая поверхность (и кривые на электронограмме) сдвинутся вверх (или вниз) относительно  $z$  (или  $\eta$ ) = 0.

Уравнение такой прямой и соответствующей поверхности вращения, для которой прямая является образующей, будет

$$R^2 - (z \operatorname{tg} \psi)^2 = R_1^2. \quad (27)$$

Эта линейчатая поверхность представляет собой однополостный гиперболоид вращения с асимптотическим конусом  $z \operatorname{tg} \psi = R$ .

Переходя к координатам электронограммы при помощи (16а) и (16в), будем иметь:

$$\xi^2 - k^2 \eta^2 = R_1^2, \quad (28)$$

где  $k^2$  определяется согласно (22б).

Рассматривая рис. 43 и анализируя это уравнение в зависимости от величины  $k$ , найдем, что при возрастании  $\varphi$  на электронограмме последовательно появятся: окружность ( $k^2 = -1$ ), эллипс ( $k^2 < 0$ ), пара прямых ( $k^2 = 0$ ) и, наконец, пара гипербол с малой полуосью  $R_1$  — гиперболы второго рода ( $k^2 > 0$ ).

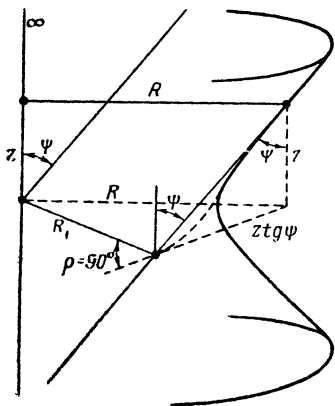


Рис. 42. Образование гиперболоида при вращении в обратной решетке наклонной узловой прямой, не проходящей через ось текстуры.

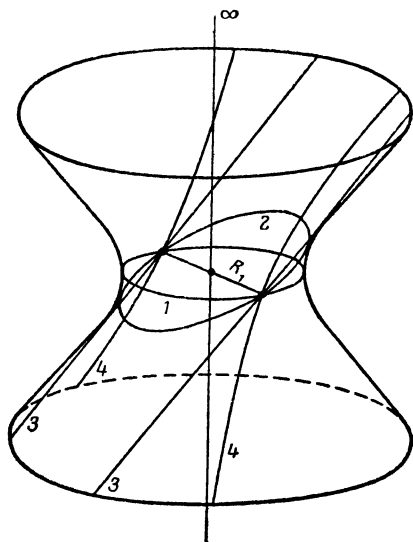


Рис. 43. Отображение на электронограмме косої текстуры узловой прямой обратной решетки, не проходящей через ось текстуры.

Сечение гиперболоида вращения при возрастании угла  $\varphi$  дает последовательно окружность (1), эллипс (2), пару прямых (3) и гиперболы второго рода (4).

На электронограмме XXII (а также XXIII) проведены гиперболы первого и второго рода.

Интересно появление гипербол на снимках непрерывного вращения монокристаллов (см. предыдущий параграф), для которых механизм образования электронограммы тождественен, вследствие вращения узлов обратной решетки, механизму образования электронограмм от текстур. Электронограмма IX представляет собой снимок с непрерывно вращаемого во время экспозиции препарата двойникового монокристалла серебра. Вследствие повышенной заполненности узлами пространственных диагоналей куба, которые в этом случае имеют, кроме основных узлов, дополнительные узлы на расстоянии  $1/6$ ,  $2/6$  диагонали и так далее, на электронограмме IX ясно видны гиперболы второго рода. Так как  $\varphi = 90^\circ$ , то все гиперболы первого рода выродились в прямые. На рис. 44 указаны прямые обратной решетки, порождающие гиперболы первого и второго рода электронограмм IX и XXII.

Отображение на электронограммах от текстур обратной решетки в целом. Выше разобран характер отображения на электронограммах различных прямых обратной решетки по отдельности. Рассмотрим теперь применительно к косоугольным решеткам, как будут отображаться эти различные прямые во взаимной связи, т. е. каково будет отображение обратной решетки в целом.

На рис. 45, *a* дано перспективное изображение трехмерной моноклинной обратной решетки.

Обратимся сначала к построению электронограммы «прямой текстуры» ее при  $\varphi = 90^\circ$ . Все вертикальные прямые отобразятся в виде вертикальных же прямых, причем их расстояние от оси  $z$  будет равно  $R$ . Величины  $R$ , определяемые по (146), могут быть графически найдены по сетке проекций (о ней подробнее сказано в § 5 этой главы), которая на рис. 45, *a* видна в перспективном изображении, а на рис. 45, *b* снизу — в неискаженном виде.

Прямые, пересекающиеся с осью  $z$ , отображаются на электронограмме как прямые, так же как и горизонтальные прямые моноклинной решетки. Остальные прямые отображаются гиперболой второго рода. Несмотря на то, что рис. 45, *b* плоский, он воспринимается как своеобразное перспективное изображение решетки.

Если бы решетка была ортогональной, то все узлы сетки с постоянным  $l$  дали бы слоевые линии. Если решетка косоугольная (как это и изображено), то уровни с постоянным  $l$  («вырожденные» в прямоугольной решетке в слоевые линии) расщепляются на ряд узлов, лежащих на различной высоте. Расположение узлов позволяет выделить сетки обратной решетки с постоянным  $l$ , т. е. выявить аналог слоевых линий ортогональной решетки.

Обратимся теперь к рис. 45, *b*, где построено косое сечение обратной решетки текстуры, т. е. дана схема электронограммы «косой текстуры». Нетрудно видеть, что этот рисунок отличается от рис. 45, *b* лишь тем, что вертикальные прямые превратились здесь в эллипсы, а наклонные прямые, проходящие через ось  $z$ , — в гиперболы первого рода. Косое сечение обратной решетки не захватывает всех рефлексов. В соответствии с этим, часть узлов, присутствующих на рис. 45, *b*, исчезла при переходе к рис. 45, *b*. Однако и рис. 45, *b* можно рассматривать как своеобразное перспективное отображение обратной

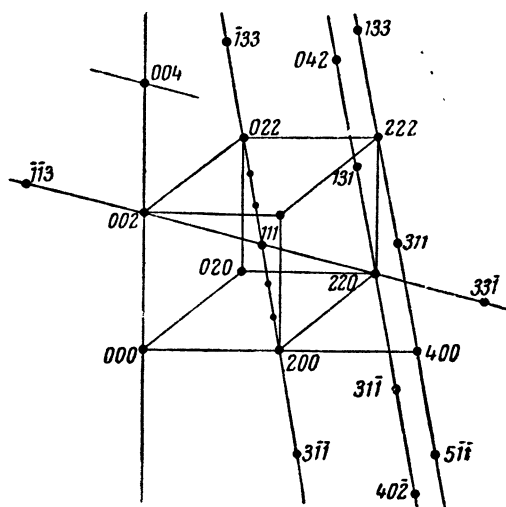


Рис. 44. Диагональные прямые обратной решетки серебра, порождающие гиперболы первого и второго рода электронограмм IX и XXII.

решетки. Следует отметить, что наличие горизонтальной плоскости симметрии на реальной электронограмме усложняет картину. Тем не менее, «удалив» ее искусственно (см. стр. 76), получим картину, аналогичную изображенной на рис. 45, в, причем ясно выступают плоские сетки с различным  $l$ .

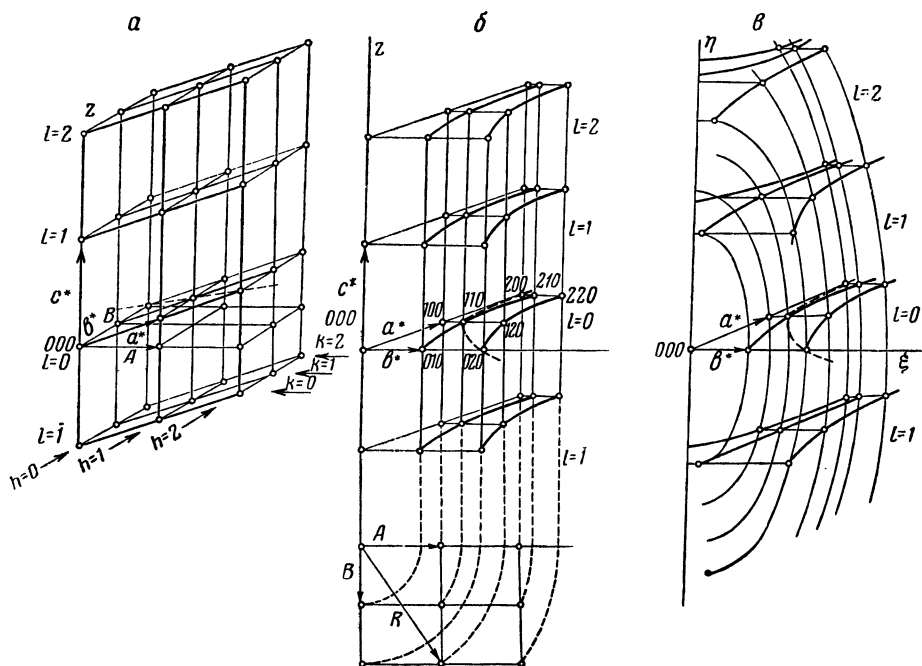


Рис. 45. Схема перехода от обратной решетки (а) к электронограмме «прямой текстуры» с ее сеткой проекций (б) и к электронограмме «косой текстуры» (в).

Таким образом, электронограмму «косой текстуры» можно рассматривать как своеобразное двумерное перспективное изображение трехмерной обратной решетки.

Электронограмма XXIII — снимок от  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , расшифровать который можно было лишь после проведения интерференционных линий по указанным ниже приемам. Ось текстуры здесь удобно наименовать как (101); в соответствии с этим и проводится индцирование.

## § 5. Расшифровка электронограмм от текстур

Расшифровка электронограммы, т. е. нахождение элементарной ячейки по координатам рефлексов электронограммы, а также индцирование рефлексов, т. е. приписывание каждому из них определенных индексов  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , является задачей, обратной той, которая разобрана выше. Нами было найдено, какие координаты  $\eta$  и  $\xi$  на электронограмме получает узел  $hkl$  обратной решетки с известной ячейкой.

В действительности исследователю приходится решать именно обратную задачу: измеряя электронограммы, находить константы обратной и далее прямой ячеек. Задача нахождения элементарной ячейки

может быть решена без индцирования электронограммы. Однако в процессе нахождения постоянных решетки одновременно обычно ведется и предварительное индцирование. Окончательное индцирование удобнее проводить после полного определения ячейки. Следует подчеркнуть, что в случае ортогональных решеток и наличия слоевых линий задача решается очень просто.

Специфика образования электронограммы, выражающаяся в группировке рефлексов с постоянными значениями  $h$  и  $k$  по эллипсам, позволяет в общем случае низкосимметричных кристаллов разбить задачу определения элементарной ячейки на два этапа. Одним из них является определение периода обратной решетки вдоль оси текстуры  $c^*$ , а также углов  $\alpha^*$  и  $\beta^*$ , другим этапом будет определение периодов  $a^*$  и  $b^*$  и угла  $\gamma^*$ . Ввиду того, что для каждого эллипса величины  $h$  и  $k$ , определяющие, по (146), его  $R$ , постоянны, зависимость расположения по высоте от периодов  $a^*$ ,  $b^*$  и угла  $\gamma'$  одинакова для всех рефлексов данного эллипса, что позволяет исключить ее и найти  $c^*$ ,  $\alpha^*$  и  $\beta^*$ . Наоборот, рассмотрение совокупности  $R$  — полуосей всех эллипсов — позволяет найти периоды  $a^*$  и  $b^*$  и угол  $\gamma^*$ .

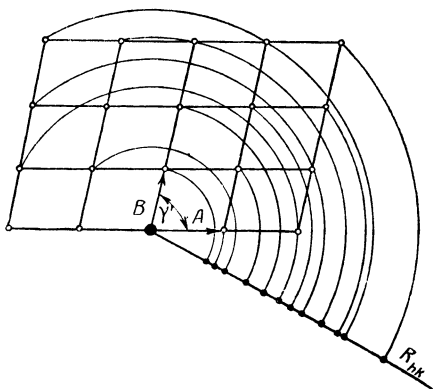


Рис. 46. Сетка проекций и соответствующий ей набор  $R_{hk}$ .

Нахождение  $a^*$ ,  $b^*$  и  $\gamma^*$  удается нередко провести по точечным электронограммам, которые чаще всего дают строение именно этой  $(hk0)$  плоскости обратной решетки, так как наряду с образованием текстуры возможно образование на подкладке отдельного, достаточно крупного кристаллика, имеющего ориентацию той же плоскостью параллельно подкладке. Если же точечных электронограмм получить не удалось, то нахождение  $a^*$ ,  $b^*$  и  $\gamma^*$  можно провести и по электронограмме от текстуры следующим образом.

Определение сетки проекций, периодов  $a^*$ ,  $b^*$  и угла  $\gamma^*$  [8, 13]. Вертикали обратной решетки, пересекая нулевую плоскость, образуют сетку проекций (рис. 46), которая определяется периодами  $A$  и  $B$  [см. (13r)] и углом  $\gamma'$  (проекцией угла  $\gamma^*$ ), что ясно из рис. 35 и 45, а. Электронограмма косой текстуры дает набор расстояний узлов сетки проекций от начального узла, т. е. набор величин малых полуосей эллипсов  $R$ . Эти величины могут быть вычислены, например, по (18), либо по формуле

$$R_{hk} = H_{hki} \sin \psi,$$

где  $H$  и  $\psi$  относятся к любому рефлексу данного эллипса  $hk$  [ $\psi$  можно найти по (24) или, как будет показано далее, по (11) и (12)]. Если на электронограмме есть слоевые линии, то для нулевой слоевой линии

$R_{hk} = H_{hk0} = \xi$  (т. е. измеряется непосредственно). Составляя в этом случае набор  $R$ , следует учитывать, что некоторые эллипсы могут не иметь рефлекса на нулевой слоевой линии вследствие наличия погашений для  $hk0$ , что непосредственно видно на электронограмме. В таком случае следует вычислить  $R$  этих эллипсов по рефлексам  $hkl$ .

Таким образом, имея набор величин

$$R_{hk}^2 = h^2 A^2 + k^2 B^2 + 2hkAB \cos \gamma'; \quad R = r(L\lambda)^{-1}, \quad (146)$$

где  $r$  — расстояния на электронограмме, нужно найти константы двумерной решетки  $A$ ,  $B$  и  $\gamma'$  (рис. 46). Нетрудно видеть, что эта задача

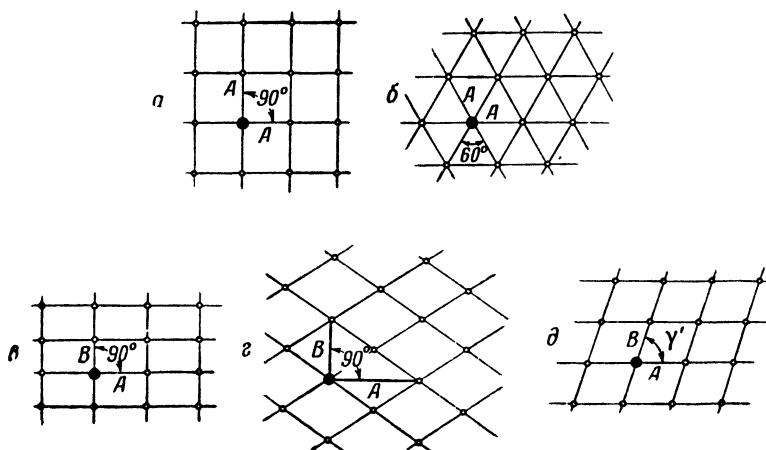


Рис. 47. Пять плоских кристаллографических систем точек.

является в сущности задачей расшифровки двумерной дебаеграммы. Расшифровка трехмерной дебаеграммы не может быть проведена однозначно в общем случае. Переход к двум измерениям чрезвычайно облегчает задачу, которая в этом случае решается однозначно и сравнительно просто, путем нескольких проб. Существуют лишь пять плоских точечных систем различной симметрии (рис. 47). Зная это, можно сразу обнаружить квадратность (а) или гексагональность (б) рассматриваемой сетки, вследствие простых соотношений между  $R$  в данном случае:  $1 : \sqrt{2} : 2 : \sqrt{5}$  и т. д. — для квадратной сетки и  $1 : \sqrt{3} : 2$  и т. д. — для гексагональной. В прямоугольных сетках  $R$  должны быть связаны теоремой Пифагора, так как угол  $\gamma' = 90^\circ$ . При этом следует иметь в виду возможность примитивной (рис. 47, в) и центрированной (рис. 47, г) сетки, из которых последняя описывается, как имеющая погашения  $h + k = 2n$ . Для этой сетки наименьшее  $R$  есть  $R_{11}$ . Прямоугольность сетки проекций указывает, что структура не триклинная. Наконец, если набор  $R$  не укладывается в четыре указанные схемы, то сетка является косоугольной (рис. 47, д). Общим признаком уменьшения симметрии сетки проекций является увеличение количества эллипсов. В частных случаях возможно слияние в одном эллипсе двух серий рефлексов с  $h_1 k_1$  и  $h_2 k_2$ .



Случай косоугольной сетки проекций соответствует триклинным решеткам, моноклинным, если ось  $b^*$  не параллельна подкладке, и решеткам более симметричных структур при тех разнообразных ориентациях, когда координатные оси не совпадают с плоскостью подложки или осью текстуры. Однако последние случаи в симметричных структурах встречаются редко. Для косоугольной сетки проще всего выбрать за величину  $A$  наименьшее  $R=R_{10}$ , за  $B$  — следующее по величине  $R=R_{01}$ , а последующие два  $R$  будут  $R_{11}$  и  $R_{11}$ . Угол  $\gamma'$  определится по формулам:

$$\cos \gamma' = \frac{R_{01}^2 + R_{10}^2 - R_{11}^2}{2R_{10}R_{01}}; \quad \cos \gamma' = \frac{R_{11}^2 - R_{10}^2 - R_{01}^2}{2R_{10}R_{01}}, \quad (29)$$

которые следуют из теоремы Пифагора для косоугольных треугольников и являются частным случаем формул (11).

Имея в виду сказанное о сетках проекций, рассмотрим сначала частный случай, когда электронограмма обладает слоевыми линиями. Тогда, вследствие равенства  $\alpha^* = \beta^* = 90^\circ$ , согласно (13г)  $R_{10} = A = a^*$ ,  $R_{01} = B = b^*$  и  $\gamma' = \gamma^* = 180^\circ - \gamma$ . Следовательно, в этом случае сетка проекций непосредственно совпадает с сеткой  $hk0$ -рефлексов обратной решетки (часть из которых может быть погашена). Если, согласно сказанному выше, установлена прямоугольность сетки проекций, что при наличии слоевых линий однозначно определяет ромбическую симметрию решетки, то  $R_{10} = a^* = 1/a$ ,  $R_{01} = b^* = 1/b$ ,  $\gamma' = 90^\circ$ . Еще проще расчет в случае гексагональной или квадратной сеток, отвечающих соответственно гексагональной и тетрагональной (или кубической) симметрии, когда нужно определить лишь одну величину  $a^*$  ( $a$ ).

Если сетка проекций косоугольная, а электронограмма имеет слоевые линии, то это — случай моноклинной решетки с осью текстуры  $b^*$ . Тогда на нулевой слоевой линии лежат рефлексы  $h0l$ , и  $R_{10} = a^*$ , а  $R_{01} = c^*$ . Угол  $\gamma'$  по (29) будет моноклинным углом  $\beta^*$ ; для расчета его можно использовать также (12) (см. ниже, стр. 77). В этом случае  $a = (a^* \sin \beta^*)^{-1}$  и  $c = (c^* \sin \beta^*)^{-1}$ .

Если слоевых линий на электронограмме нет, то определение периодов и угла сетки проекций не дает еще сразу значений  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\gamma^*$ . Отсутствие слоевых линий обычно указывает на низкую симметрию кристаллов, хотя не исключена возможность, что симметрия высока, но кристаллы в текстуре ориентированы параллельно подложке некоординатными гранями. В отсутствие слоевых линий сетка проекций может быть только ромбической (ортогональной) или косоугольной, более высокая ее симметрия соответствует псевдосимметрии в структуре (например, гексагональной псевдосимметрии в моноклинных решетках глинистых минералов).

Ортогональность сетки проекций при отсутствии слоевых линий означает (рис. 48), что в обратной решетке одна из осей (например, ось  $b^*$ ) перпендикулярна к плоскости  $a^*c^*$ . Следовательно, одной осью сетки проекций является  $b^* = R_{01}$ , а другой —  $R_{10}$  — проекция части

или всего вектора  $a^*$  (или  $c^*$ ). Таким образом, в этом случае осью текстуры является направление  $[h0l]$ , причем  $R_{10} = \frac{\text{пр } a^*}{l} = \frac{\text{пр } c^*}{h}$ .

В типичном частном случае, изображенном на рис. 48, осью текстуры является направление  $[110]$  и  $R_{10} = \text{пр } a^* = \text{пр } c_1^*$ . Рис. 48 показывает, что вследствие наличия в обратной решетке прямых, перпендикулярных к оси текстуры (жирные линии), через рефлекссы с постоянным  $h$  и  $l$  и переменным  $k$  можно провести «слоевые» линии. В част-

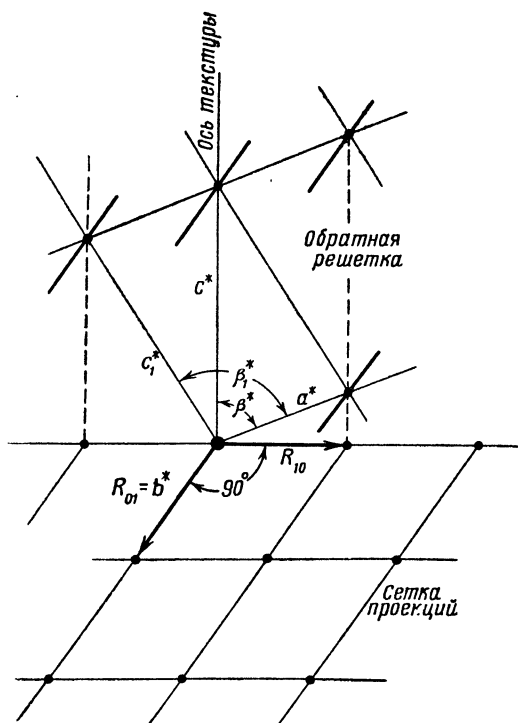


Рис. 48. Обратная решетка, соответствующая прямоугольной сетке проекций.

как  $\psi_{b^*} = \alpha^* = 90^\circ$ . Вторым периодом сетки проекций является наименьшее из  $R = R_{10} = A$ .

В моноклинной решетке (рис. 49), в которой ось текстуры выбрана за ось  $c^*$ , при выборе оси  $a^*$  следует иметь в виду, что в кристаллографии принято делать это таким образом, чтобы угол  $\beta^*$  осей  $a^*$  и  $c^*$  был наиболее близок к  $90^\circ$ . Следовательно, индексы 100 следует приписать рефлекссу, лежащему на эллипсе 10 наиболее близко к нулевой линии (с наименьшим  $\eta$ ). Угол  $\beta^*$ , как будет показано ниже, рассчитывается по формуле (12). Поскольку  $a^* = R_{10}/\sin \beta^*$ , то период атомной решетки непосредственно определяется по значению малой полуоси  $R_{10}$ :

$$a = (a^* \sin \beta^*)^{-1} = R_{10}^{-1}.$$

Зная периоды и углы сетки  $h0l$ , можно в дальнейшем выбрать в ней другие оси  $a_1^*$ ,  $c_1^*$  и угол  $\beta_1^*$ , причем и ось текстуры получит новое наименование  $[h_1 0 l_1]$ . Заранее не известно, является ли эта сетка моно-

ности, рефлекссы  $0k0$  выходят на нулевую «слоевую» линию. Однако это не будут настоящие, ясно выраженные слоевые линии с равным расстоянием друг от друга, которые получаются при перпендикулярности к оси текстуры плоскостей (а не прямых) обратной решетки. Таким образом, ортогональная сетка проекций при отсутствии истинных слоевых линий на электронограмме соответствует моноклинным решеткам с осью  $b^*$ , параллельной подкладке, и ромбическим решеткам, когда осью текстуры является направление  $[h0l]$  (или  $[hk0]$ ,  $[0kl]$ ).

Выбор  $R_{01}$  в качестве одной из осей сетки проекций определяется тем, что вектор  $b^* = R_{01} = B$  выходит на нулевую слоевую линию, так сетки проекций является наи-

клинной или ортогональной. Если при переходе к новым осям удастся выяснить, что угол  $\beta_1^* = 90^\circ$  (рис. 48), причем интенсивности рефлексов  $h0l$  и  $h0\bar{l}$  (в новом индицировании) будут одинаковы, то это означает, что данная сетка (а тем самым и обратная решетка в целом) является ромбической. Тогда за оси  $a^*$  и  $c^*$  следует в ней выбрать как раз векторы, угол между которыми равен  $90^\circ$ .

Обратимся, наконец, к наиболее сложному случаю, когда нет слоевых линий и сетка проекций косоугольная. Это — случай триклинной решетки<sup>1</sup> (рис. 50) или самых маловероятных ориентаций более симметричных решеток. Найдя периоды  $A$  и  $B$  и угол  $\gamma'$  сетки проекций,

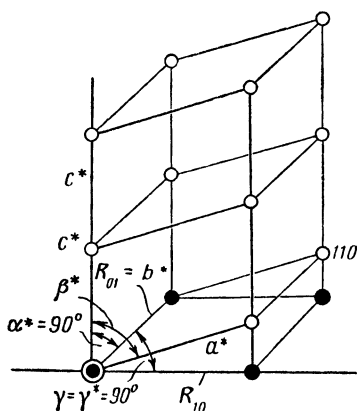


Рис. 49. Моноклинная обратная решетка (узлы ее — белые кружки) и ее сетка проекций (черные кружки).

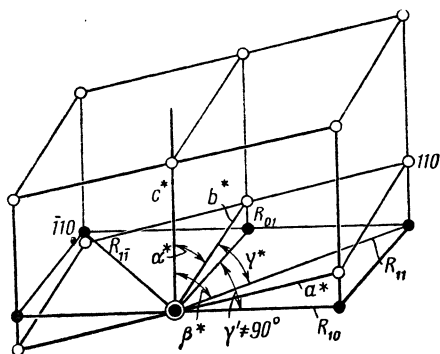


Рис. 50. Триклинная обратная решетка (узлы ее — белые кружки) и ее сетка проекций (черные кружки).

можно проиндицировать эллипсы, т. е. приписать каждому из них определенные  $h$  и  $k$ . На эллипсах 10 и 01 теперь нужно выбрать рефлексы 100 и 010, т. е. задать периоды  $a^*$  и  $b^*$ . Как уже указывалось выше, следует стремиться к тому, чтобы углы  $\alpha^*$  и  $\beta^*$  с осью текстуры  $c^*$  были наиболее близки к  $90^\circ$ , т. е. приписать индексы 100 и 010 рефлексам, наиболее близко расположенным к нулевой линии. Тогда, как обычно,

$$a^* = \frac{r_{100}}{L\lambda}; \quad b^* = \frac{r_{010}}{L\lambda}. \quad (1r)$$

На осевых прямых, проходящих через эти узлы на последующих эллипсах 20, 02 и так далее, лежат рефлексы типа  $h00$  и  $0k0$ . Далее, учитывая расположение рефлексов по высоте, на каждом эллипсе  $hk$  можно найти рефлекс  $hk0$  и выявить сетку рефлексов с  $l=0$ , подобно тому, как это представлено на рис. 45, в. Зная  $r$  рефлексов 110 и  $\bar{1}\bar{1}0$  и подставляя их в (12) [или в (29) с заменой  $R_{hk}$  на  $r_{hk0}$ ], найдем угол  $\gamma^*$ .

<sup>1</sup> Вообще говоря, можно представить себе наличие прямоугольной сетки проекций в триклинной решетке, однако почти невероятно встретить это в действительности.

Таким образом,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\gamma^*$  могут быть найдены и в этом, самом сложном случае. Обратимся теперь к рассмотрению вопроса о нахождении из снимков «косых текстур» периода  $c^*$  и углов  $\alpha^*$  и  $\beta^*$ .

Определение периода  $c^*$  и углов  $\alpha^*$  и  $\beta^*$ . Рассмотрим сначала опять наиболее простой случай — электронограммы со слоевыми линиями [14], когда  $\alpha^*$  и  $\beta^*$  равны  $90^\circ$ . Тогда, измеряя на снимке  $r_{hkl}$  и  $r_{h\bar{k}l}$  рефлексов какого-либо эллипса, найдем:

$$c^* = \frac{\sqrt{H_{hkl}^2 - H_{h\bar{k}l}^2}}{l}; \quad c = \frac{L\lambda l}{\sqrt{r_{hkl}^2 - r_{h\bar{k}l}^2}}. \quad (20)$$

Расстояния  $2r$  между симметричными пятнами  $hkl$  и  $\bar{h}\bar{k}l$  могут быть измерены точнее, чем  $r$ . Подставляя их в (20) вместо  $r$ , следует удвоить и  $L\lambda$ . Пользуясь различными измерениями  $r_{hkl}$  и  $r_{h\bar{k}l}$  на одном или на разных эллипсах, величину  $c$  усредняют по результатам нескольких подсчетов. Предварительно  $c$  можно определить по (19):

$$c = \frac{l}{\eta \sin \varphi} = \frac{lL\lambda}{D \sin \varphi}, \quad (19)$$

измеряя непосредственно вертикальные координаты рефлексов над нулевой слоевой линией ( $D$ ), связанные с высотами в обратной решетке  $\eta$  согласно (16а, 13в) общим соотношением (1а):

$$D \doteq \eta L\lambda.$$

Вследствие вытянутости дужек  $D$  трудно измерить с такой же точностью, как  $r$ . Отсчет угла  $\varphi$  по лимбу также вносит дополнительную ошибку. Предварительный подсчет, сделанный по формуле (19), уточняют затем по формуле (20).

Если на электронограмме нет слоевых линий, то задача несколько усложняется. На рис. 51 показана схема расположения рефлексов на эллипсе, получающаяся в этом случае [8, 13]. Вследствие наличия угла  $\psi \neq 90^\circ$  (см. стр. 69) последовательность рефлексов, возникающая из-за периодичности вдоль  $c^*$ , сдвинута на некоторую величину относительно нулевой линии. Кроме того, число рефлексов удвоено ввиду обязательного наличия горизонтальной плоскости симметрии электронограммы «косой текстуры» (рис. 51). Поэтому прежде всего следует исключить действие этой плоскости и рассматривать рефлекс через один. Тогда в выделенной последовательности переход от какого-либо рефлекса к следующему будет соответствовать изменению  $l$  на 1, если не говорить о возможных погашениях (см. рис. 52).

Обратим внимание на тот факт, что концы векторов  $H_{hkl}$  с постоянными  $h$  и  $k$ , но переменным  $l$ , выходящие в обратной решетке на вертикальную узловую прямую, параллельную оси  $c^*$ , располагаются на электронограмме по эллипсам. Величины  $H = r(L\lambda)^{-1}$  не зависят от угла поворота  $\varphi$ . Таким образом, поскольку на эллипсе располагаются рефлекс, образующие в обратной решетке узловую прямую, парал-

тельную искомым оси, для нахождения периода  $c^*$  можно применять формулу (10а), измеряя  $H_{l+l}$ ,  $H_{l-l}$  и  $H_l$ , опирающиеся на данный эллипс [13] (ср. рис. 28, б):

$$c^{*2} = \frac{H_{l+l}^2 + H_{l-l}^2 - 2H_l^2}{2l^2}; \quad c^* = \frac{\sqrt{\frac{r_{l+l}^2 + r_{l-l}^2 - 2r_l^2}{2}}}{L\lambda}. \quad (10a)$$

Следует подчеркнуть, что формула (10а) может быть применена не только для определения  $c^*$  при наличии на электронограмме эллипсов.

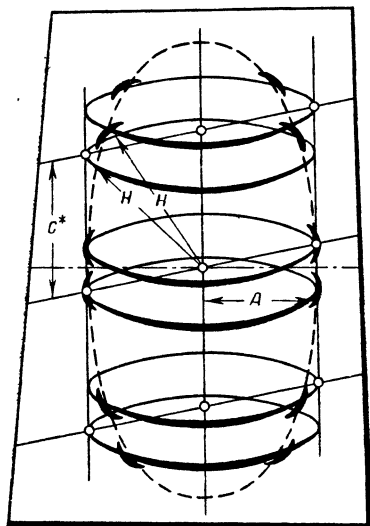


Рис. 51. Удваивание числа кольцевых узлов обратной решетки текстуры и соответственно числа рефлексов на эллипсе электронограммы в случае косоугольной элементарной ячейки.

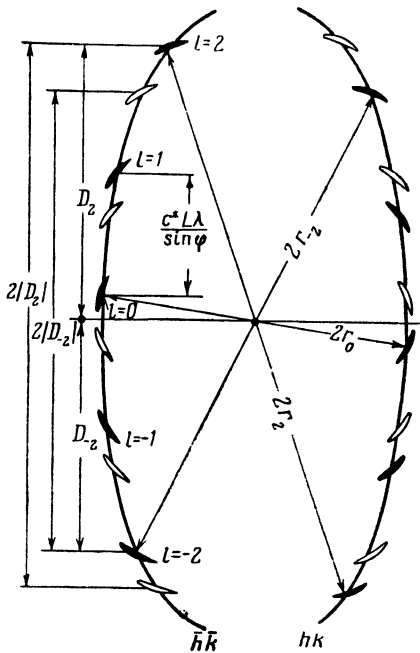


Рис. 52. Измерение величин  $2r$  и  $2|D|$  на электронограмме от текстуры.

Применение ее к рефлексам любой интерференционной кривой (например, гиперболы) даст период обратной решетки вдоль этой линии. Это важно, если координатная узловая прямая не является осью текстуры и не выявляется непосредственно на электронограмме. Заметим, что при расчете по формуле (10) совершенно не предполагается предварительное индентирование электронограммы, т. е. знание абсолютных значений индексов векторов  $H$ , входящих в формулу (10а):  $l_1 + l$ ,  $l_1 - l$ ,  $l_1$ . Важно лишь, что от какого-то узла  $H_l$  отсчитываются в обе стороны вдоль данной интерференционной линии  $\pm l$  узлов.

Для вычисления моноклинных или триклинных углов после определения длины периодов следует использовать формулы (11) или (12) § 3, например формулу:

$$\cos \beta^* = \frac{H_{h0l}^2 - H_{h0\bar{l}}^2}{4hla^*c^*} = \frac{r_{h0l}^2 - r_{h0\bar{l}}^2}{4r_{h00}r_{00l}}. \quad (12)$$

Как всегда, практически удобнее измерять величины  $2r$  (рис. 52), а не  $r$ .

Можно и непосредственно находить на электронограмме расстояния, связанные с  $c^*$  и углами  $\alpha^*$  и  $\beta^*$  — высоту рефлексов над нулевой слоевой линией  $D = \gamma L\lambda$  [15], которые по (16а) и (13в) равны:

$$D_{hkl} = \frac{L\lambda}{\sin \varphi} (ha^* \cos \beta^* + kb^* \cos \alpha^* + lc^*) = hp + ks + lq. \quad (30)$$

Здесь значения  $p$ ,  $s$ ,  $q$  получаются из сравнения первого и второго выражений. Практически, как и при измерении  $r$ , удобнее измерять  $2D$  — расстояния между зеркально симметричными рефлексами. Тогда, рассматривая рефлексы данного эллипса (с постоянными  $hk$ ) через один и измеряя  $D$  двух рефлексов с различными  $l$  (рис. 52), а также имея в виду, что

$$(D_{hkl_1} - D_{hkl_2}) = (l_1 - l_2)q,$$

получим аналогичную (19) формулу:

$$c^* = \frac{(D_{l_1} - D_{l_2}) \sin \varphi}{(l_1 - l_2) L\lambda} = \frac{(2|D_{l_1}| + 2|D_{l_2}|) \sin \varphi}{(l_1 - l_2) 2L\lambda}. \quad (31a)$$

Величины  $D$  и  $l$  подставляют в формулу с присущим им знаком. Правое выражение написано для того случая, когда рефлексы находятся по разные стороны от нулевой линии. Отметим, что и здесь важна лишь величина разности  $(l_1 - l_2)$  (например,  $l_1 - l_2 = 4$  для случая рис. 52), а не абсолютные значения этих индексов, подобно тому, как это было отмечено выше для формулы (10а). Если  $a^*$  и  $b^*$ , входящие в (30), уже определены на предыдущей стадии расчета, то из значений высот  $D_{hkl}$  можно рассчитать также  $\alpha^*$  и  $\beta^*$ . В частном случае моноклинных решеток [16]  $D = hp + lq$  ( $s = 0$ , так как  $\alpha = 90^\circ$ ), и  $p$  падают как наименьшую разность между высотой рефлексов с  $h = 1$ ,  $D_{1l}$  и уровнем  $lq$ :

$$p = \min |D_{1l} - lq|. \quad (31б)$$

Далее, зная эти величины, по (30) рассчитывают  $\cos \beta^*$ .

Как уже указывалось выше, измерение высот  $D$ , наглядно связанных с периодом  $c^*$ , может быть проведено с меньшей точностью, чем измерение  $r$ , особенно если дужки имеют большую протяженность. Поэтому расчеты по (31а) и (31б), результат которых зависит также от точности определения угла наклона  $\varphi$  препарата к пучку по лимбу, могут быть уточнены по (10) и (12).

Приблизительно моноклинные и триклинные углы можно определять непосредственно по одному отражению. Например, измерив угол  $\omega$  между прямой, соединяющей рефлекс  $h00$  с узлом  $000$ , и вертикальной осью  $\gamma$  электронограммы, и зная угол  $\varphi$ , находим угол  $\beta^*$  прямо по формуле (24). Получаемая точность невелика, однако такое вычисление имеет смысл в качестве предварительного, после чего полученная величина уточняется подсчетами по формуле (12).

Некоторые приемы расшифровки и индцирования электронограмм от текстур. Пользуясь изложенной выше методикой, можно определить элементарную ячейку кристаллов любой симметрии. В зависимости от индивидуальных особенностей кристаллов и получаемых от них снимков порядок решения задачи может варьироваться; например, может оказаться удобнее определить сначала  $c^*$ , потом  $a^*$  и  $b^*$  и далее углы. Естественно начинать с таких величин, определить которые легче всего (например,  $c^*$  в случае наличия слое-

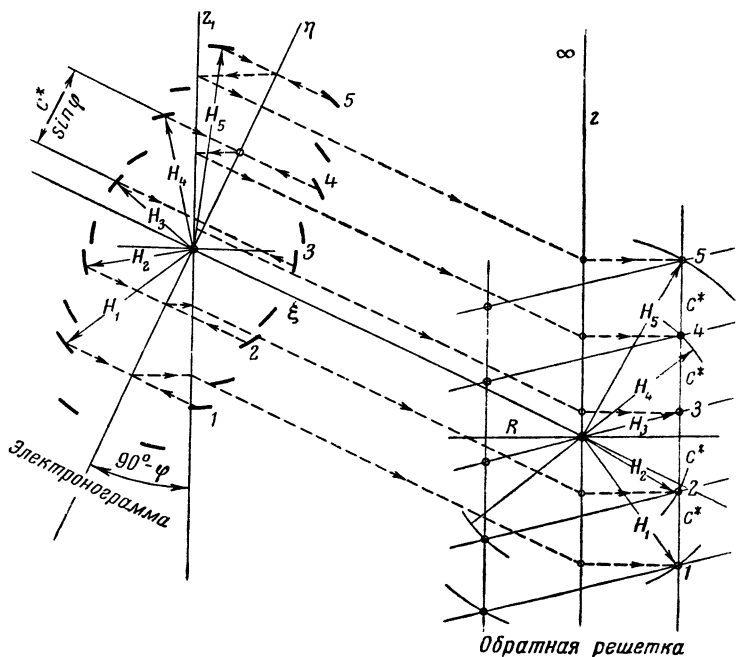


Рис. 53. Графический перевод косо́й текстур в прямую при неизвестном  $R$  и известном  $\varphi$ .

Линии построения — штриховые.

вых линий), и далее переходить к тем, нахождение которых более сложно, используя, если это нужно, данные, полученные на первой стадии. Для расшифровки существенно выделить эллипсы. Иногда на электронограмме эллипсы непосредственно не видны (например, вследствие большой величины  $c^*$  или наличия погашений).

Возможны, наоборот, случаи, когда рефлексы соседних эллипсов расположены очень близко. Тогда выделению эллипсов может способствовать геометрическое построение, соответствующее переводу «косо́й текстур» в «прямую» (рис. 53), для чего нужно знать лишь угол  $\varphi$ . Наклоняя электронограмму на угол  $(90^\circ - \varphi)$  относительно  $z_1$ , проводим через рефлексы горизонтальные прямые, параллельные оси  $\xi$  электронограммы. Точки пересечения с осью  $\eta$  сносим на ось  $z_1$  перпендикулярно к ней. Отсюда, перенося их на ось  $z$  (чтобы не загромождать первое построение), находим на пересечении прямых, параллельных  $R$ , и засечек длиной  $H$  точки, отвечающие «прямой текстуре». При этом

рефлексы, расположенные по эллипсам, в данном построении окажутся на вертикальных прямых и период  $c^*$  выявится в неискаженном виде.

Такое построение можно проводить и в том случае, если необходимо уяснить чередование рефлексов по высоте на эллипсе, образовавшемся от наложения двух рядов отражений с различными  $h$  и  $k$  (такие случаи возможны, например, в псевдогексагональных решетках). Если эллипс около нулевой линии ясно выражен, то к «прямой текстуре» можно перейти, засекая  $H_{hkl}$  на вертикали с  $R$  данного эллипса (рис. 54).

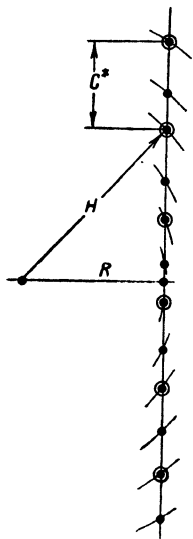


Рис. 54. Графический перевод косой текстуры в прямую при известном  $R$  путем засекания на вертикали, соответствующей данному  $R$ , дужек радиуса  $H$ .

Рефлексы, принадлежащие данному эллипсу, можно выделять и аналитически, поскольку для рефлексов каждого эллипса должно быть постоянным  $R$ . Зная  $\varphi$  и измеряя  $\eta$  и  $H$ , или  $\eta$  и  $\xi$  и так далее, по формулам (16б, в) или (18) можно найти  $R$  и тем самым отнести данный рефлекс к тому или иному эллипсу. Конечно, это имеет смысл только для разделения и индирования рефлексов очень близких эллипсов.

Упомянем об одном свойстве электронограмм от текстур высокосимметричных кристаллов — кубических, гексагональных и тетрагональных [17]. При исследовании их возможен и часто встречается случай, когда на электронограмму от текстуры накладывается слабая электронограмма поликристалла, т. е. каждый  $hkl$ -рефлекс лежит на соответствующем слабом дебаевском  $hkl$ -кольце (электронограммы XVI и XVII). При некубической симметрии структуры рефлекс усиливает кольцо лишь на слоевой линии номера  $l$ . т. е. один раз. При кубической симметрии и совпадении оси ячейки с осью текстуры кольцо усиливается не только на одной слоевой линии номера  $l$ , но и на слоевых линиях номера  $h$  и  $k$ , так как все три оси  $a^*$ ,  $b^*$  и  $c^*$  здесь равноправны. Электроно-

грамма XVI иллюстрирует несколько иной случай: здесь осью текстуры является направление  $[111]$ . В этом случае номер любой слоевой линии соответствует сумме индексов  $h, k, l$  данного рефлекса — см. формулу (32). Поэтому, например, кольцо  $311$  (в котором представлены все узлы с положительными и отрицательными значениями индексов  $311$ ) усилится на первой слоевой линии (рефлекс  $3\bar{1}\bar{1}$ ), на третьей (рефлекс  $31\bar{1}$ ) и пятой (рефлекс  $311$ ) линиях. То же явление, но несколько менее ярко выраженное, наблюдается при съемке пластинчатых текстур от гексагональных и тетрагональных кристаллов, когда главная их ось  $c^*$  располагается не перпендикулярно, а параллельно подкладке. Тогда осям  $a^*$  и  $b^*$  соответствуют равные векторы  $H_{hk0}$ , лежащие как на нулевой, так и на ненулевых слоевых линиях (электронограмма XVII).



Зная элементарную ячейку, нетрудно провести индцирование электронограммы. Сформулируем вкратце основные правила индцирования. Если ось текстуры выбрана за ось  $c^*$ , то эллипсы имеют каждый определенные  $h$  и  $k$ , а слоевые линии — определенное  $l$  (равное номеру слоевой линии). Координатные оси в любых ячейках отображаются прямыми, а прямые, параллельные наклонным осям, — гиперболами. Вдоль гипербола располагаются рефлексy, разности индексов которых дают индексы соответствующей оси. Например, на прямых рис. 44 располагаются узлы с индексами, отличающимися между собой на индексы соответствующей оси  $[111]$  (или  $[1\bar{1}\bar{1}]$ , т. е. с разными знаками), соответствующие гиперболам электронограммы XXII.

В случае косоугольных решеток на электронограмме можно выделить сетки с постоянным индексом  $l$  (см. схему рис. 45, в).

При расшифровке электронограммы естественно выбрать ось текстуры за ось  $c^*$ . Однако после определения элементарной ячейки возможен переход к другим осям, причем ось текстуры будет иметь уже какие-то новые индексы  $HKL$ . Оси новой ячейки, как проходящие через начало координат, отобразятся на электронограмме соответствующими прямыми, а прямые с постоянными  $H$  и  $K$  (или  $H$  и  $L$ ,  $K$  и  $L$ ) отобразятся гиперболами. В то же время рефлексy эллипсов, ранее отличавшиеся индексами  $l$ , будут теперь отличаться на величину, кратную  $HKL$ , т. е. при вычитании индексов в любой паре рефлексов эллипса ( $H_1K_1L_1$ ) и ( $H_2K_2L_2$ ) будут получены величины  $nH$ ,  $nK$ ,  $nL$ , где  $HKL$  — новые индексы оси текстуры. Примером применения этих правил является расшифровка и индцирование электронограммы  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (электронограмма XXIII). По формуле (10а) период вдоль оси текстуры был определен равным  $5,39 \text{ kX}^1$ . Оказалось удобным приписать оси текстуры индексы  $[101]$ .

В соответствии с этим индексы рефлексов, расположенных вдоль эллипсов, изменяются на  $101$ . Например, индцируя отражения первого эллипса снизу вверх (электронограмма XXIII, слева), получаем рефлексy  $\bar{1}0\bar{3}$ ,  $00\bar{2}$ ,  $10\bar{1}$ ,  $200$ . На выделенной справа части «перспективного изображения» обратной решетки можно видеть плоские сетки, соответствующие сдвигу их на один период вдоль оси текстуры. Если бы ось текстуры была выбрана за ось  $c^*$ , то эти сетки имели бы постоянное  $l = \dots \bar{1}, 0, 1 \dots$ . Поскольку осью текстуры является вектор  $[101]$ , то для указанных сеток справедливо соотношение  $h + l = \dots -2, 0, 2 \dots$  ( $h + l = 2n$ ). Вдоль оси  $b^*$  последовательно расположены вертикальные сетки с  $k = 0$  (левая сетка электронограммы XXIII; часть ее имеется и справа) и далее с  $k = 2$ ,  $k = 4$  (справа). Для расшифровки этой электронограммы пришлось сначала «выпрямить» ее согласно схеме рис. 53. Моноклинный угол был найден по (12).

Остановимся на возможном в высокосимметричных решетках случае, когда ось текстуры не является координатной, т. е. имеет какие-то

<sup>1</sup> Напомним, что  $1 \text{ kX} = 1,00202 \text{ \AA}$ .

индексы  $[HKL]$ , и на электронограмме имеются слоевые линии. Из условия перпендикулярности оси текстуры к плоскостям обратной решетки, порождающим слоевые линии, следует, что индексы узлов  $hkl$ , лежащих в таких плоскостях, т. е. индексы рефлексов слоевых линий, подчиняются условию:

$$hH + kK + lL = n, \quad (32)$$

где  $n$  — номер слоевой линии. Разумеется, как индексы  $HKL$ , так и индексы  $hkl$  в общем случае могут иметь, наряду с положительными, и отрицательные знаки. Так, для уже рассматривавшегося выше примера электронограммы от текстуры кубической структуры  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (электронограмма XVI) с осью текстуры  $[111]$  условие (32) переходит в  $h + k + l = n$ . Структура  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  — гранецентрированная, и для нее выполняется соответствующее условие погашений — присутствуют лишь такие рефлексы, для которых  $hkl$  либо все четные, либо все нечетные. Учитывая это, получим, что на нулевой слоевой линии располагаются (в порядке увеличения  $H_{hkl}$ ) рефлексы  $2\bar{2}0$ ,  $4\bar{2}2$ ,  $6\bar{4}2$  и т. д., на первой —  $1\bar{1}\bar{1}$ ,  $3\bar{1}\bar{1}$ ,  $13\bar{3}$ ,  $5\bar{3}\bar{1}$  и т. д., на второй —  $200$ ,  $22\bar{2}$ ,  $4\bar{2}0$  и т. д.

Следует отметить, что если кроме снимков от текстур имеются еще и точечные электронограммы, то сопоставление их значительно облегчает определение ячейки. Однако это определение возможно и по каждому из двух данных типов снимков в отдельности.

После определения обратной ячейки рассчитывают оси элементарной ячейки кристалла по общим формулам (сводка их дана в приложении I).

Таким образом, по электронограммам от текстур, особенно пластинчатых, возможно проводить полное определение элементарных ячеек любых кристаллов. Они являются ценным материалом для полного структурного исследования. Недосток их, который сказывается при переходе к измерениям интенсивностей и который приходится устранять тем или иным путем, заключается в наличии «мертвой зоны» — конуса около оси текстуры, узлы которого остаются вне интерференционного поля снимка. В случае гораздо реже встречающихся игольчатых текстур «мертвой зоны» нет.

## § 6. Электронограммы поликристалла

Поликристалл представляет собой агрегат кристалликов, расположенных совершенно беспорядочно. Такие препараты образуются при быстрой кристаллизации некоторых веществ из раствора (электронограммы XXIV, XXV), часто при возгонке металлов в вакууме на целлулоидную подложку или стеклянную пластинку, при осаждении на подложку дымов (например, хлористого аммония или окиси магния — см. ниже электронограмму XXVII).

Уметь использовать электронограммы от поликристалла для исследований даже при отсутствии других типов снимков важно в том отношении, что многие естественные или промышленные образцы в виде

порошков, пластинок, массивных кусков, шлифов и т. п. являются именно поликристаллическими (электронограмма XXVI—снимок на отражение от окисленной поверхности сплава меди с бериллием).

Геометрия снимков от поликристалла. Возможности их использования. Обратная решетка поликристалла получается при «сферическом вращении» обратной решетки монокристалла вокруг закрепленного узла 000 (тогда как в случае текстур «вращение» происходит вокруг закрепленной оси); она представляет собой систему вложенных друг в друга сфер и имеет симметрию  $\infty : \infty \cdot m$ .

Сечение такой системы сфер дает систему колец — электронограмму поликристалла с симметрией  $\infty/m$ . При изменении угла наклона препарата к пучку вид электронограммы не изменяется. Перемена картины указывает на наличие текстурированности в образце.

Каждое кольцо соответствует определенному вектору обратной решетки  $H_{hkl}$ , который здесь, в отличие от случаев монокристаллов и текстур, теряет все признаки своего пространственного расположения относительно других таких же векторов, кроме абсолютной величины — длины. Таким образом, геометрия снимка поликристалла сводится к набору длин  $H_{hkl}$ , т. е. к набору межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$ , присущих данной кристаллической решетке. В низкосимметричных структурах, дающих большое количество отражений, неизбежно перекрывание колец — особенно при возрастании  $H$  (уменьшении  $d$ ). Основными недостатками снимков от поликристалла являются трудность индентификации и определения элементарных ячеек вследствие отсутствия сведений о взаимном расположении векторов обратной решетки и перекрывание линий из-за совпадения в одном кольце отражений с различными  $hkl$ . Следует также отметить, что на снимках от поликристалла пропадает большинство слабых рефлексов, которые, однако, можно наблюдать на точечных электронограммах и снимках от текстур.

Высокосимметричные структуры, особенно кубические, дающие небольшое количество линий, можно успешно изучать по снимкам поликристалла.

Электронограммы XXIV и XXV — примеры снимков высокосимметричной (NaCl) и низкосимметричной ( $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) структуры.

Несмотря на указанные недостатки, некоторые положительные качества делают электронограммы поликристалла ценным для исследования материалом, получение которого всегда желательно и при наличии других типов снимков. Такие электронограммы ценны, во-первых, благодаря наибольшей резкости их кольцевых рефлексов по сравнению с пятнами точечных электронограмм или дужками снимков от текстур. Это позволяет производить наиболее точные определения  $d$  или  $H$  на основе формулы

$$d = H^{-1} = \frac{L\lambda}{r} = \frac{2L\lambda}{2r}, \quad (1a)$$

измеряя диаметры колец  $2r$ .

Величина поправки  $\Delta$  в зависимости от  $r/L$ 

$r/L$	$\Delta$	$r/L$	$\Delta$
0,01	0,000037	0,06	0,001345
0,02	0,000150	0,07	0,001827
0,03	0,000337	0,08	0,002390
0,04	0,000600	0,09	0,003020
0,05	0,000935	0,10	0,003726

Для дальних линий при прецизионных измерениях [18] имеет значение поправка  $\Delta$  (см. § 1 этой главы), согласно которой  $r$  в (1а,б) следует заменять на

$$\bar{r} = r(1 - \Delta). \quad (2)$$

График поправки для  $L=685$  мм дан на рис. 12. В дополнение к нему в табл. 1 приведены численные значения поправки, по которым можно построить график, аналогичный рис. 12, для любого  $L$ .

Например, для прибора с  $L=500$  мм при  $r=35$  мм отношение  $r/L=0,07$ . Следовательно, по (2),  $\bar{r}=35(1-0,001827)=34,936$  мм. Используя поправки и проводя на компараторе точные измерения дальних линий, можно довести точность определения  $d$  до  $0,0001 \text{ \AA}$ .

Столь точное измерение межплоскостных расстояний важно для определения периодов решетки исследуемого образца при съемке со стандартным веществом, когда, согласно известным  $d$ , по формуле (1б) из линий стандартного вещества устанавливается значение  $L\lambda$  (равное  $rd$ ) и далее по значениям  $r$  линий исследуемого вещества — его межплоскостные расстояния  $d$ .

Каждое вещество характеризуется определенным набором  $d$ . Поэтому, кроме задач структурного исследования новых, неизвестных ранее веществ, съемка электронограмм поликристалла может служить целям фазового анализа, когда по набору  $d$  (с учетом примерной интенсивности колец) данный образец идентифицируется как та или иная (известная ранее) фаза или смесь фаз. Эта возможность широко используется при исследованиях поверхностей образцов съемкой на отражение, при изучении процессов окисления металлов и так далее (см. [1,4; 1,6]). Таблицы межплоскостных расстояний большого количества веществ приведены, например, в книге А. И. Китайгородского [19].

Электронограммы поликристалла наиболее удобны для микрофотометрических измерений интенсивностей, причем эти значения интенсивностей более всего свободны от эффектов двумерной диффракции, многократного отражения и других, которые могут проявляться здесь лишь в редких специальных случаях.

Для электронографических структурных исследований важно и то, что на снимках поликристалла не существует «мертвой зоны»: все отражения выявляются в равной степени (что справедливо, разумеется,

при отсутствии текстурированности образца). Это иногда позволяет дополнить набор  $|\Phi|^2$ , полученных из электронограмм монокристалла и текстур, величинами  $|\Phi|^2$ , полученными из электронограмм поликристалла.

Наконец, что менее существенно для структурных определений, но важно для других целей, снимки поликристалла удобны для измерений полуширины линий и, следовательно, для выяснения средней величины кристалликов в образце и для обнаружения некоторых других эффектов, сказывающихся аналогичным образом [18].

Если известна элементарная ячейка объекта (по литературным данным или найденная по электронограммам другого типа), то индцирование электронограммы поликристалла проводится путем расчета всех  $d_{hkl}$  и сравнения их с  $d$  наблюдаемых колец. Определение кубических элементарных ячеек, так же как и в рентгенографии, может быть проведено путем установления наличия простых соотношений между  $d$  первых колец, например для гранецентрированной решетки  $1 : 1/\sqrt{3} : 1/2 : 1/\sqrt{8} \dots$ . Это означает, что радиусы (или диаметры) колец относятся, как  $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{8}$  и т. д.

В рентгенографии известны способы, позволяющие расцифровывать снимки от поликристалла (порошка) кристаллов тетрагональной и гексагональной систем. Для ромбических кристаллов приходится применять специальные механические приспособления. Изложение этих вопросов можно найти в книге [19]. Остановимся дополнительно на одном из методов такого рода, при помощи которого можно, кроме того, и быстро рассчитывать межплоскостные расстояния.

Метод шкалы обратных квадратов [20]. Квадратичная форма для всех ортогональных (ромбических) кристаллов имеет вид:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (33)$$

Для кубических, тетрагональных и гексагональных кристаллов квадратичная форма является частным случаем (33).

Обозначим значение обратного квадрата данного  $d$  через  $(d)$ :

$$(d) = \frac{1}{d^2} = H^2$$

и построим соответствующую шкалу обратных квадратов (рис. 55, а), но против отложенных значений  $(d)$  напомним исходные значения  $d$ . Тогда операция

$$\frac{1}{d_{hk}} = \sqrt{\frac{1}{d_h^2} + \frac{1}{d_k^2}}$$

заменяется простым суммированием величин:

$$(d_h) + (d_k) = (d_{hk}), \quad (34)$$

графическое представление которого дано на рис. 55, а. Это суммирование проще всего проводить, имея две одинаковые шкалы, но одну

из них (нижнюю) — подвижную. Тогда сложение (34) осуществляется просто сдвигом нижней шкалы, что показано на рис. 55, б.

Таким образом, для ортогональных решеток расчет сводится к следующему. Простым делением находим все  $d_{h00} = a/h$  и аналогично  $d_{0k0}$  и  $d_{00l}$ . Далее, применяя шкалу (рис. 56, г, д), ищем все  $d_{hko}$  по формуле:

$$(d_{hko}) = (d_{h00}) + (d_{0k0}), \quad (35)$$

фиксируя  $h=1$  и находя при одной установке подвижной шкалы на  $d_{100}$  все  $d_{1k0}$ , затем фиксируя  $h=2$  и находя  $d_{2k0}$  и т. д. После этого находим все  $d_{hkl}$ :

$$(d_{hkl}) = (d_{hko}) + (d_{00l}), \quad (36)$$

фиксируя сначала  $l=1$  (одна установка подвижной шкалы) и находя все  $d_{hk1}$ , повторяя ту же операцию для  $l=2$  и т. д.

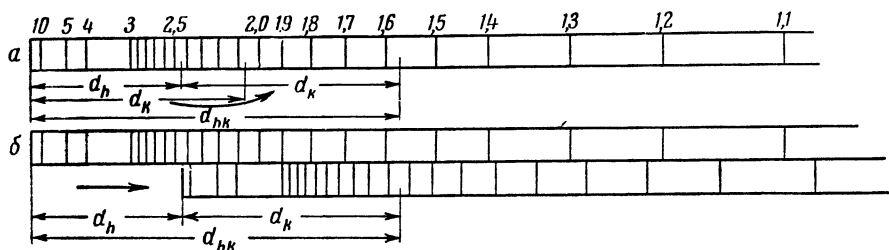


Рис. 55.

а — схема шкалы обратных квадратов, б — схема нахождения  $d_{hk}$  путем применения подвижной шкалы.

Против неподвижной шкалы  $d$  удобно иметь отвечающую ей шкалу  $\sin \vartheta/\lambda$  и сразу читать полученные по формуле Брегга—Вульфа соответствующие значения  $1/2d$ . Сверху можно нанести против соответствующих  $\sin \vartheta/\lambda$  шкалы некоторых используемых в структурном анализе величин, зависящих от  $\sin \vartheta/\lambda$ , например атомных факторов (рис. 56).

Рассмотрим теперь применение шкалы межплоскостных расстояний для решения обратной задачи — определения элементарной ячейки неизвестного кристалла по рентгенограмме или электронограмме поликристалла.

Допустим, что имеется полный набор  $d$  ортогонального кристалла, причем отсутствуют погашения. Отложим все эти  $d$ , пользуясь шкалой рис. 56, г, в виде набора вертикальных линий. Разрежем полученную полосу вдоль и оставим верхнюю часть закрепленной. Будем постепенно сдвигать нижнюю полосу (это показано на рис. 56, е и ж). При совмещении начала подвижной полосы с  $d_{00l}$  или с другой линией такого типа верхней полосы осуществляется условие (36). Это означает, что совпадает целая серия линий верхней и нижней полос, отвечающая двум плоскостям обратной решетки, причем начало ее соответствует линии  $00l$  верхней полосы.

Таким образом, при последовательном прохождении всех линий будут выделены все линии  $h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$ , т. е. будут найдены периоды.

Практически снимки не дают полного набора  $d$  из-за систематических (структурных) или случайных погасаний и слабости некоторых линий.

Число линий на снимках поликристалла составляет обычно не более нескольких десятков. В идеальном случае число совпадающих линий по (36) равно числу узлов в плоскости обратной решетки: поэтому условие (36) будет действовать и при отсутствии большого количества линий. Могут отсутствовать и некоторые линии типа  $(h00)$ , отчего, однако, не нарушается условие (36) — совпадение линий верхней и нижней полос осуществится при положении начала подвижной полосы на том месте, которое отвечало бы линии  $h00$  на неподвижной шкале, если бы эта линия присутствовала. Таким образом, следует искать совпадения серий линий и при положениях начала нижней шкалы против «пустых» мест верхней, постепенно проходя все значения  $d$ .

В качестве примера на рис. 56, *е* и *ж* даны линии стандартной дебаеграммы  $BaSO_4$  при их совпадении при  $d = 5,4 \text{ \AA}$ , являющемся одним из периодов (звездочками помечены совпавшие линии). С небольшим усложнением метод применим и к моноклинным решеткам (см. [20]).

Проще всего определять по снимкам поликристалла кубические ячейки. Определение постоянной решетки  $a$  куба и индцирование при помощи описываемой методики производится в несколько минут, причем наглядно вскрываются свойства шкалы обратных квадратов. На рис. 56, *з* отложены, согласно шкале рис. 56, *г*, межплоскостные расстояния стандартной рентгенограммы  $FeS_2$  [19]. Минимальный отрезок между линиями (ему кратны все другие расстояния) — период  $a$ , равный  $5,40 \text{ \AA}$ . Номер данной линии  $p$ , измеренный числом этих отрезков от начала координат, равен  $\Sigma h^2$  данного отражения.

Резюмируя содержание этого параграфа, можно сказать, что электронограммы от поликристалла ценны во многих отношениях для

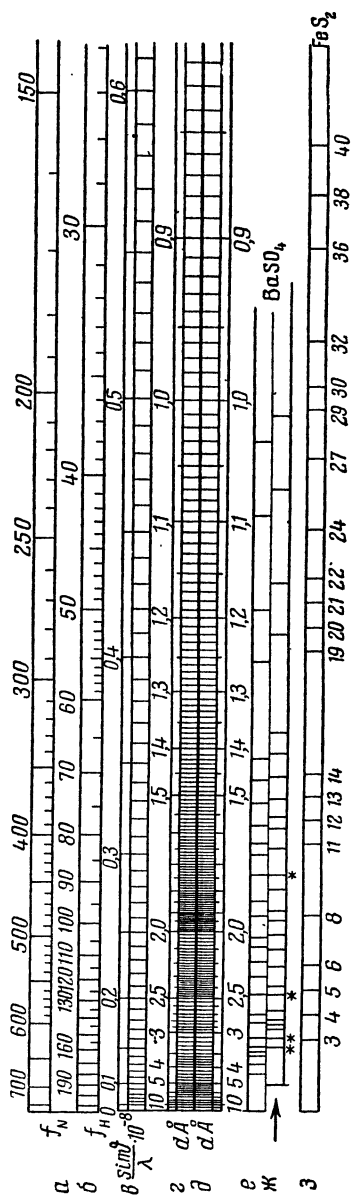


Рис. 56.

*а* и *б* — шкалы атомных факторов  $f_{ат}$  атома и волнорода; *в* — шкала  $\sin^2 \theta/\lambda$ ; *г* и *д* — подвижная и неподвижная шкалы межплоскостных расстояний  $d$ ; *е*, *ж* и *з* — неподвижная и подвижная шкалы с межплоскостными расстояниями, наблюдающимися соответственно на дебаеграммах  $BaSO_4$  и  $FeS_2$ .

структурных определений; работа с ними возможна и при отсутствии других типов снимков. Увеличение возможностей использования снимков от поликристалла зависит от разделения линий. Существенную роль в этом играет разрешающая сила прибора.

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ II

1. M. von Laue. Röntgenstrahl—Interferenzen. Leipzig, 1948.
  2. A. L. Patterson. Phys. Rev., 56, 973 (1939).
  3. A. L. G. Rees, G. A. Spink. Acta Cryst., 3, 316 (1950).
  4. Б. К. Вайнштейн. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 5, 7 (1949).
  5. А. Н. Лобачев, З. Г. Пинскер, Б. К. Вайнштейн. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 11, 75 (1956).
  6. З. Г. Пинскер и Б. К. Вайнштейн. Изв. АН СССР, серия физ., 14, 212 (1950).
  7. J. M. Cowley, A. L. G. Rees, G. A. Spink. Proc. Phys. Soc. A., 64, 609 (1951).
  8. Б. К. Вайнштейн. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 6, 173 (1951).
  9. А. В. Шубников. Пьезоэлектрические текстуры. Изд. АН СССР, 1946.
  10. А. Н. Лобачев. Электронографическое определение положения водорода в кристаллах мочевины и уротропина. Автореферат канд. диссертации, 1953.
  11. С. Ноjo, К. Мiһаmа. Acta Cryst., 7, 511 (1954).
  12. З. Г. Пинскер и Л. И. Татарина. ЖФХ, 15, 1006 (1941).
  13. Б. К. Вайнштейн. ДАН, 73, 103 (1950).
  14. З. Г. Пинскер. ДАН, 30, 795 (1941).
  15. Б. Б. Звягин и З. Г. Пинскер. ДАН, 68, 65 (1949).
  16. Б. Б. Звягин. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 11, 85 (1956).
  17. Б. К. Вайнштейн. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 5, 113 (1949).
  18. З. Г. Пинскер, Б. К. Вайнштейн. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 9, 291 (1954).
  19. А. И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. ГИТТЛ, 1952.
  20. Б. К. Вайнштейн. ДАН, 90, 777 (1953).
-



## Глава III

### ИНТЕНСИВНОСТИ РЕФЛЕКСОВ ЭЛЕКТРОНОГРАММ

#### § 1. Общие положения

Направления рассеянных пучков при диффракции электронов в кристалле определяет теория обратной решетки; из этой теории получается вся геометрическая теория электронограмм. При рассмотрении вопроса об интенсивностях рассеянных пучков мы покажем сначала более строго, чем это было сделано в главе I, как рассмотрение специального вопроса о рассеянии электронов приводит к общему результату справедливому также для рентгеновых лучей и нейтронов, который заключается в том, что амплитуда рассеянных волн в кинематическом приближении равна интегралу Фурье по рассеивающей способности объекта. Это рассмотрение будет далее детализировано для атомного рассеяния, для рассеяния идеальным кристаллом и, наконец, для рассеяния реальными кристаллическими препаратами различных типов, используемыми в электронографических структурных исследованиях.

Волновая функция и интенсивность пучков. Движение электронов описывается волновым уравнением Шредингера:

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0, \quad (1a)$$

где  $\psi(xyz)$  — волновая функция, квадрат модуля которой дает вероятность нахождения электрона в данной точке;  $E$  — полная энергия электрона, а  $V$  — потенциальная энергия.

Уравнение Шредингера в форме (1a) описывает не зависящую от времени часть волновой функции, что удобно при рассмотрении установившихся процессов (например, явлений рассеяния; см. [1]).

Падающий на объект пучок электронов описывается как плоская монохроматическая волна:

$$\psi_0 = Ae^{ik_0x}, \quad (2)$$

являющаяся решением уравнения (1a) при отсутствии члена  $V$ :

$$\nabla^2\psi_0 + k_0^2\psi_0 = 0. \quad (1б)$$

При этом  $k_0/2\pi = \lambda^{-1} = \sqrt{2mE}/\hbar$  определяется величиной ускоряющего электроны напряжения  $P$ , так что  $E = eP$ . Выражая  $P$  в вольтах, можно найти, что

$$\lambda (\text{Å}) \approx \sqrt{150/P}.$$

Если известна волновая функция  $\psi(xyz)$ , то число электронов в единице объема есть  $\psi\psi^* = |\psi|^2$ ; для плоской волны (2) оно равно  $|A|^2$ . Плотность заряда в пучке  $\rho = -e|A|^2$ . Однако при рассмотрении задач о рассеянии частиц интересуются не этой величиной, а потоком частиц через единицу площади  $J$ , который определяется следующей формулой [1; I,5]:

$$J = \frac{\hbar}{4\pi im} (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*). \quad (3)$$

Для плоской волны (2), распространяющейся в направлении оси  $x$ ,

$$J = \frac{\hbar k_0}{2\pi m} |A|^2 = v |A|^2 = N, \quad (4)$$

т. е. поток равен числу частиц в единице объема  $|A|^2$ , умноженному на их скорость  $v$ , т. е. числу частиц  $N$ , прошедших в единицу времени через единицу площади. Умножение выражения (4) на заряд  $e$  даст величину электрического тока в пучке;

$$J_e = -ev |A|^2 = \rho v = -Ne. \quad (5)$$

Этот ток можно измерять, например, по зарядению фарадеева цилиндра.

Рассеянные объектом в направлении  $\mathbf{k}$  (под углом  $\vartheta$ ) пучки могут быть охарактеризованы по (3) также числом частиц или током, если известна волновая функция  $\psi$ , описывающая рассеяние. Существенным для характеристики рассеивающего объекта является отношение интенсивности рассеянных в определенном направлении пучков к интенсивности начального пучка, причем это отношение не зависит от того, какие величины будем измерять: число частиц (4), электрический ток (5) или энергию  $\mathcal{E}$  первичных и рассеянных пучков, пропорциональную произведению их интенсивности на время действия и определяющую почернение фотопластины:

$$\frac{J(\vartheta)}{J_0} = \frac{N(\vartheta)}{N_0} = \frac{J_e(\vartheta)}{J_{e0}} = \frac{\mathcal{E}(\vartheta)}{\mathcal{E}_0}. \quad (6)$$

Более того, для решения подавляющего большинства задач достаточно знать не отношения (6) («абсолютные измерения»), а соотношения интенсивностей рассеяния в различных направлениях, т. е.  $J(\vartheta_1) : J(\vartheta_2) : J(\vartheta_3) \dots$ , которые опять можно находить измерением числа частиц, энергии и так далее («относительные измерения»). Начальная интенсивность, величина которой в случае применимости кинематической теории много больше рассеянной, при этом не измеряется. Расчетным путем относительные интенсивности могут быть приведены к абсолютной шкале (см. главу IV).

Для решения задачи рассеяния следует подставить в формулу (1а) потенциал рассеивающего объекта  $\varphi(xyz)$ , который определит потен-

циальную энергию  $V = e\varphi$ . Подстановка в (1а) периодического поля кристалла и дальнейшее решение уравнения (1а) с учетом пограничных условий без упрощающего предположения о слабости вторичных пучков приводят к формулам динамической теории, результаты которой приведены далее.

Решение уравнения Шредингера для кинематического рассеяния. При кинематической постановке задачу рассеяния электронов в веществе можно решать методом возмущений [2,3]. При этом решение  $\psi$  представляется как сумма первичной волны  $\psi_0$  (2) и рассеянной  $\psi'$ :

$$\psi = \psi_0 + \psi'. \quad (7)$$

$\psi_0$  удовлетворяет уравнению (1б), поэтому при подстановке (7) в (1а) получается уравнение:

$$\nabla^2 \psi' + k_0^2 \psi' = U(\mathbf{r})(\psi_0 + \psi'); \quad U(\mathbf{r}) = \frac{8\pi^2 m e}{h^2} \varphi(\mathbf{r}). \quad (8)$$

Имея в виду, что  $\psi_0 + \psi' = \psi$ , получим обобщенное уравнение Пуассона:

$$\nabla^2 \psi' + k_0^2 \psi' = U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}),$$

решение которого [3,4] есть:

$$\psi'(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int U(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_1) \frac{e^{ikR}}{R} dv_{r_1}, \quad (9a)$$

где  $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|$ ;  $\mathbf{r}_1$  — вектор внутри рассеивающего объема.

Если бы  $\psi(\mathbf{r}_1)$  было полностью известно, то (9а) явилось бы окончательным результатом. Однако  $\psi = \psi_0 + \psi'$ , т. е. в самом интеграле (9а) стоит искомая функция  $\psi'$ . Поэтому это точное выражение представляет собой по существу интегральное уравнение для  $\psi'(\mathbf{r}_1)$ :

$$\psi'(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int [U(\mathbf{r}_1) \{\psi_0(\mathbf{r}_1) + \psi'(\mathbf{r}_1)\}] \frac{e^{ikR}}{R} dv_{r_1}. \quad (9б)$$

Смысл этого выражения следующий. Рассеянные волны (левая часть) порождаются идущими в рассеивающем поле  $U(\mathbf{r}_1)$  волнами:  $\psi_0$  — начальной и  $\psi'$  — уже самими рассеянными. Если, однако, выполняется основное условие кинематичности рассеяния — слабость вторичных волн:  $\psi' \ll \psi_0$ , то можно принять, что из идущих в рассеивающем объеме волн  $\psi_0 + \psi'$  порождающей новые волны является лишь первичная волна, а рассеяние вторичных волн, выражаемое членом  $U\psi'$ , несущественно, так как этот член — второго порядка малости (учитывая его, можно получить следующее приближение, и т. д.). Таким образом, первое приближение [приближение Борна, формула (9в)] состоит в замене идущих в поле объекта волн под знаком интеграла (9б), которые искажены добавкой уже рассеянных этим полем волн, неискаженной плоской начальной волной  $\psi_0 = Ae^{ik_0 r}$ . Следовательно, кинематическая теория рассеяния электронов есть случай применимости приближения Борна. В динамической теории от этого приближения отказы-

ваются, там в равной степени учитывается интерференция и первичных, и вторичных волн, в результате которой в кристалле устанавливается сложное волновое поле.

Опуская в (9б) справа член  $\psi'$  и рассматривая рассеянную волну на большом расстоянии от объекта, т. е. при  $r > r_1$ , можно заменить в знаменателе  $R$  на  $r$ , а в показателе степени (что существенно для учета фазовых соотношений), согласно рис. 57, на  $R = r - (nr_1)$  ( $n$  — единичный вектор направления  $k$ ) — ср. рис. 2. Тогда

$$e^{ikR} = e^{ikr} e^{-ik(nr_1)} = e^{ikr} e^{-i(kr_1)},$$

откуда

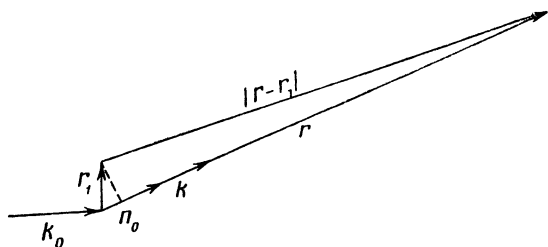
$$\psi_1(r) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} A \int U(r_1) e^{i(k_0 - k)r_1} dv_{r_1}, \quad (9в)$$

т. е.  $\psi_1(r)$  представляет собой на больших расстояниях от объекта сферическую волну с амплитудой, пропорциональной амплитуде падающей волны  $A$  и интегралу Фурье по потенциалу объекта:

$$\Phi(s) = K \int \varphi(r) e^{i(sr)} dv_r, \\ K = \frac{2\pi me}{h^2}. \quad (10)$$

Таким образом, кинематическая теория рассеяния электронов может быть получена из теории интеграла

Рис. 57. Схема к расчету амплитуды рассеяния.



Фурье по потенциалу рассеивающего объекта.

Поток частиц в сферической волне (9в)  $J_r$  определяется общим соотношением (3), применение которого к  $\psi_1$  дает:

$$J_r = \frac{hk_0}{2\pi m} |A|^2 |\Phi(s)|^2 \frac{1}{r^2} = \frac{J_0}{r^2} |\Phi(s)|^2, \quad (11а)$$

где  $J_0$  описывается формулой (4). Следовательно, отношение интенсивности, рассеянной в направлении, определяемом вектором  $s$ , к начальной, по (6) равно:

$$\frac{J(s)}{J_0} = \frac{|\Phi(s)|^2}{r^2}. \quad (11б)$$

Полученные формулы (10) и (11а,б) представляют собой не что иное, как общие формулы теории рассеяния (I, 1) и (I, 30) главы I.

Квадрат амплитуды рассеяния имеет всегда размерность площади — ту же, что и  $r^2$  в знаменателе (11а) и (11б); отношение  $J/J_0$  можно заменить, согласно формулам (6), отношениями энергии, электрического тока и т. д.

В диффракционных опытах может встретиться два случая измерения интенсивности рассеянных пучков. Первый из них реализуется, если интенсивность с изменением  $\vartheta$  (т. е.  $s$ ) изменяется непрерывно, как, например, при рассеянии от атомов, молекул; тогда следует применять формулы типа (11б). Второй случай — это рассеяние от кристаллов, когда имеются ярко выраженные отдельные диффракционные макси-

мумы. Здесь основной характеристикой рассеянных пучков является все число частиц, вся энергия, идущая в данный максимум, который охватывается определенным телесным углом. В этом случае говорят об интегральной интенсивности  $I$  данного максимума. Естественно, что рассеяние в некоторый телесный угол (интегральная интенсивность) не зависит от расстояния и имеет размерность [ $J_0 \cdot \text{см}^2$ ]. Тогда, если  $J_0$  есть [число частиц/см<sup>2</sup>], то  $I$  будет просто числом частиц, идущих в данный максимум, которое, конечно, не зависит от расстояния. При исследовании профиля диффракционного максимума от кристалла снова применимы формулы типа (116).

Об аналогии в рассеянии электронов и рентгеновых лучей. Потенциал  $\varphi(\mathbf{r})$ , являющийся «рассеивающей материей» для электронов, связан с распределением плотности положительных и отрицательных зарядов  $\rho(\mathbf{r})$  уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = -4\pi e [\rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r})]. \quad (12)$$

Эта зависимость позволяет вычислять одно распределение из другого, а также вычислять рассеяние электронов как из распределения  $\varphi$ , так и из распределения  $\rho$ . Последняя возможность приводит к тому, что многие, в том числе и достаточно авторитетные зарубежные исследователи (см., например, [5]), при этом вообще забывают, что физической сущностью рассеяния электронов является рассеяние на потенциале и что рассеяния электронов зарядами как таковыми вообще не существует.

Известную роль в существовании такого ошибочного представления играет внешняя аналогия рассеяния электронов с рассеянием рентгеновых лучей, происходящем именно на распределении отрицательного заряда — на электронной плотности, и использование для вычислений рассеяния электронов табулированных значений рентгеновских атомных факторов. Между тем, как это подробно разобрано в главе I, полная аналогия в теории диффракции рентгеновых лучей и электронов достигается не тогда, когда для вычисления рассеяния электронов используется не отвечающее физической сущности этого явления распределение заряда, а именно при использовании для расчетов рассеяния электронов потенциала. Такая аналогия весьма плодотворна и позволяет во многом использовать превосходно развитый аппарат теории диффракции рентгеновых лучей, причем во многих случаях формулы для описания рассеяния электронов получаются просто заменой  $\rho(\mathbf{r})$  на  $\varphi(\mathbf{r})$  в соответствующих рентгенографических формулах.

## § 2. Атомное рассеяние

Основная формула. Рассеяние на изолированном атоме определяется Фурье-преобразованием потенциала атома, т. е. его  $f$ -кривой. Зная  $f_{\text{ат}}(s)$  — атомную амплитуду (или, как часто говорят, атомный фактор рассеяния), можно вычислять рассеяние от кристалла, учитывая при этом расположение центров тяжести атомов.

Применяя для вычисления  $f(s)$  общую формулу (10), следует подставить в нее потенциал атома  $\varphi_{\text{ат}}$ :

$$f_{\text{эл}}(s) = K \int \varphi_{\text{ат}}(r) e^{i(sr)} dv_r; \quad K = \frac{2\pi me}{h^2}. \quad (10a)$$

Это выражение аналогично выражению для атомного фактора рассеяния рентгеновых лучей:

$$f_{\text{р}}(s) = \int \rho_{\text{ат}}(r) e^{i(sr)} dv_r. \quad (10б)$$

Здесь опущен множитель  $e^2/mc^2$ , так как  $f_{\text{р}}$  выражают по отношению к рассеянию одним электроном, т. е. в электронных единицах.

Для решения задач структурного анализа в большинстве случаев достаточно точным оказывается представление о сферической симметрии атома. Тогда формулы (10а) и (10б) преобразуются к сферическим координатам (см. приложение II):

$$f_{\text{эл}}(s) = 4\pi K \int_0^{\infty} \varphi(r) r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr; \quad (13a)$$

$$f_{\text{р}}(s) = 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (13б)$$

По формуле (13а), если известно распределение потенциала в атоме, можно вычислять атомные факторы рассеяния электронов. Эта формула, дающая ход  $f_{\text{эл}}$ -кривой, будучи преобразована к виду (16) (см. стр. 98), многократно проверялась в экспериментальных работах различных авторов (см. I, 4).

Одним из последних исследований в этой области является работа И. И. Ямзина и Э. Г. Пинскера [6], которые, исследуя поликристаллические образцы, подтвердили с большой точностью формулу (16) для алюминия, серебра, меди, цинка и олова. Для наиболее тяжелого из исследовавшихся элементов, золота ( $Z=79$ ), найдены небольшие отклонения от выражения (16). Их можно объяснить меньшей справедливостью приближения Борна для тяжелых атомов золота или, как мы увидим ниже, возможностью динамического рассеяния в кристалликах золота тех размеров, которые использовались в этом исследовании. Результаты упомянутой работы были подтверждены измерением атомного рассеяния алюминия, серебра и золота, проведенным также на поликристаллических образцах [7] при помощи счетчиков Гейгера.

Недавно при электронографическом исследовании молекул  $\text{UF}_6$  в газе [8] были найдены отклонения от величин интенсивностей, вычисленных на основе первого приближения Борна. Расчеты, основанные на точном решении с учетом фаз (см. [3]), объяснили наблюдаемые расхождения. Соответствующие таблицы приведены в статье Айберса и Герни [9].

При электронографическом анализе кристаллов в подавляющем большинстве случаев  $f_{эл}$ , вычисленные на основе первого приближения Борна, оказываются удовлетворительными.

Потенциал атома. Потенциал атома складывается из положительного потенциала ядра  $Ze/r$  и отрицательного потенциала электронной оболочки. Общий ход потенциала в атоме можно представить, если обратиться сначала к простой модели атома — сферическому конденсатору (рис. 58, а), где точечный положительный заряд  $+Ze$  окружен сферой радиуса  $R$  с

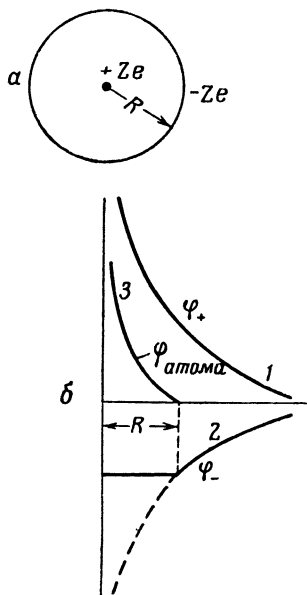


Рис. 58. Модель атома в виде сферического конденсатора.

а — распределение заряда; б — кривые потенциала положительного (1) и отрицательного (2) заряда и кривая суммарного потенциала (3).

общим отрицательным зарядом  $-Ze$ . Потенциал отрицательного заряда внутри сферы постоянен и равен  $-Ze/R$ , а вне ее спадает как  $-Ze/r$ , т. е. как потенциал точечного источника, помещенного в начало координат (рис. 58, б, кривая 2). Складывая этот отрицательный потенциал с положительным потенциалом ядра (кривая 1), получим потенциал «атома», равный  $(Ze/r - Ze/R)$  внутри сферы и нулю вне ее (кривая 3). Следовательно, заряд оболочки атома полностью экранирует потенциал ядра вне оболочки и уменьшает его внутри оболочки.

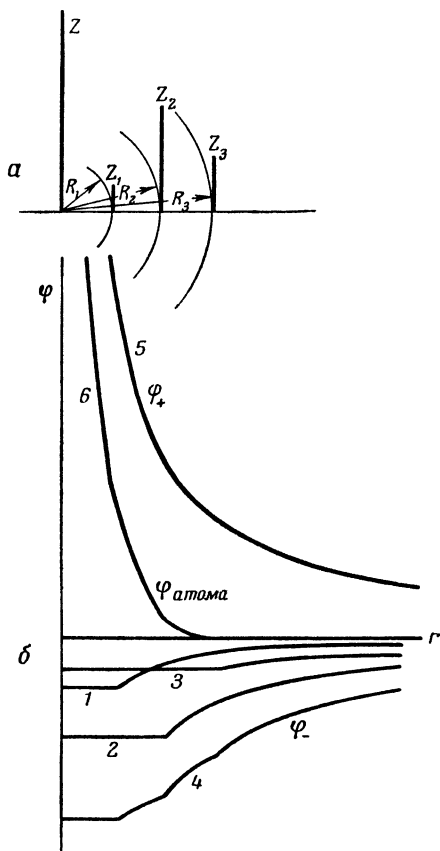
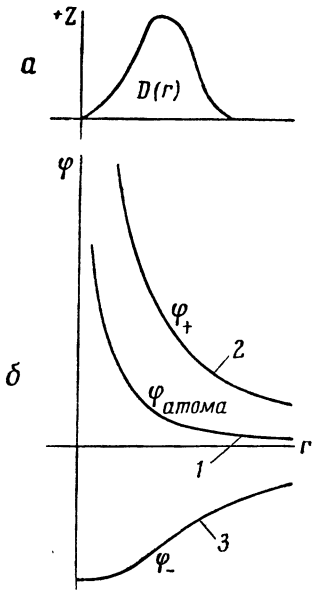


Рис. 59. Модель атома с несколькими оболочками.

Полный заряд каждой сферы показан как высота соответствующей прямой (а); 1—3 на рис. б — кривые потенциала каждой из оболочек, 4 — суммарная кривая отрицательного потенциала; 5 — кривая положительного потенциала точечного заряда, 6 — итоговая кривая потенциала атома.

Рассмотрим более сложную модель. Пусть заряд, равный  $Ze$ , размещен на нескольких сферах (рис. 59), причем  $Z_1 + Z_2 + Z_3 = Z$ . Кривая потенциала атома (кривая б), так же как и кривая потенциала оболочек (кривая д), имеет переломы, отвечающие радиусам сфер, на которых распределен отрицательный заряд атома. Модель рис. 59 может служить иллюстрацией распределения потенциала в атоме с несколькими оболочками. От этой модели можно перейти и к непрерывному



распределению электронной плотности  $\rho(r)$ . Тогда заряд на сфере от  $r$  до  $r + rd$  будет  $4\pi r^2 \rho(r) dr = D(r) dr$ . Кривая  $D(r)$  — радиальное распределение электронной плотности — изображена на рис. 60, а; это как бы «размытие» рис. 59, а. Соответствующее плотности  $D(r)$  распределение отрицательного потенциала в атоме изображается кривой  $\varphi_-$  на рис. 60, б, которая также является как бы размытой кривой д рис. 59, б. Вычитая этот потенциал из положительного потенциала ядра, получим потенциал атома.

Важное обстоятельство, которое свойственно как модели с зарядом на сферах, так и модели с непрерывным распределением отрицательного заряда, заключается в том, что в нейтральном атоме, несмотря на равенство положительного и отрицательного зарядов, потенциал оболочки, ввиду ее «размазанности», по абсолютной величине всюду меньше потенциала сосредоточенного в одной точке заряда ядра, и, следовательно, потенциал нейтрального атома всюду положителен.

Для случая сферической симметрии атома и непрерывного распределения в нем электронной плотности  $\rho(r)$  потенциал оболочки будет выражаться следующей формулой:

$$\varphi_-(R) = e \left[ \int_0^R \frac{D(r) dr}{R} + \int_R^\infty \frac{D(r)}{r} dr \right]. \quad (14)$$

Первый член справа имеет указанный вид вследствие того, что находящиеся внутри сферы радиуса  $R$  заряды  $\int_0^R D(r) dr$  действуют как такой же точечный заряд в начале координат. Вне сферы следует брать интеграл по каждому шаровому слою  $D(r) dr$ , деля заряд этого слоя



на его радиус («внутри» такой сферы потенциал постоянен и равен  $D(r) dr/r$ ). Для  $R=0$  (т. е. в начале координат) по (14) получим:

$$\varphi_-(0) = e \int_0^{\infty} \frac{D(r)}{r} dr = 4\pi e \int_0^{\infty} \rho(r) r dr. \quad (14a)$$

Интеграл

$$\int_0^{\infty} D(r) dr = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) dr = Z \quad (14б)$$

сходится, он равен числу электронов в оболочке  $Z$ . Тем самым обеспечивается и сходимость интеграла (14а). Таким образом, потенциал отрицательных зарядов в центре атома является некоторой конечной величиной. При  $R \rightarrow \infty$ , т. е. всюду «за пределами» электронной оболочки атома,

$$\varphi_-(R) = \frac{\int_0^{\infty} D(r) dr}{R} = \frac{Ze}{R}. \quad (14в)$$

В итоге потенциал атома может быть записан таким образом:

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r} - \varphi_-(r). \quad (14г)$$

При  $r \rightarrow 0$  он обращается в бесконечность, как и в случае изолированного ядра, так как из потенциала ядра вычитается ограниченная величина (14а). За пределами электронной оболочки потенциал стремится к нулю, так как (14в) равно, но противоположно по знаку потенциалу ядра. Формула (14г) показывает, что потенциал атома спадает скорее, чем кулоновский потенциал  $Ze/r$  (см. рис. 60).

Связь атомных факторов рассеяния электронов и рентгеновых лучей. Подставляя выражение (14г) в формулу (13а), можно вычислить  $f_{эл}(s)$  также из распределения зарядов, если не задано  $\varphi(r)$ . Однако при этом возникают математические трудности. Удобнее пользоваться для такого расчета не интегральной (14г) и (14) формой связи потенциала и зарядов, а дифференциальной — уравнением Пуассона (12). Отметим, что вывод не будет зависеть от симметрии распределения, т. е. будут использованы формулы (10а) и (10б), а не (13а) и (13б).

Подставим в уравнение Пуассона

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = -4\pi e [\rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r})] \quad (12)$$

$\varphi(\mathbf{r})$  и  $\rho_-(\mathbf{r})$ , выразив их через атомные факторы рассеяния электронов  $f_{эл}$  и рентгеновых лучей  $f_p$ , т. е. производя обращение интегралов Фурье (10а) и (10б):

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{K(2\pi)^3} \int f_{эл}(s) e^{-i(s\mathbf{r})} dv_s; \quad (15a)$$

$$\rho_-(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int f_p(s) e^{-i(s\mathbf{r})} dv_s. \quad (15б)$$

В уравнение Пуассона входит и плотность положительных зарядов  $\rho_+(\mathbf{r})$ , т. е. заряд ядра. Распределение этого заряда, сосредоточенного в точке  $r=0$ , удобно описать с помощью  $\delta$ -функции, причем, ввиду того, что полный заряд ядра есть  $Z$ ,  $\delta$ -функцию следует нормировать к  $Z$ :

$$\int \delta(\mathbf{r}) dv_r = Z.$$

Интеграл Фурье от заряда ядра, аналогичный (10б), имеет вид:

$$f_z(\mathbf{s}) = \int \delta(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{s}\mathbf{r})} dv_r = Z. \quad (10в)$$

Он равен  $Z$  при любых  $\mathbf{s}$ , так как  $\delta(\mathbf{r})$  обращается в нуль всюду, кроме  $r=0$ . Особенность в точке  $r=0$  учтена условием нормировки. Этот результат справедлив и с точки зрения теории рассеяния, так как он означает, что рассеяние «точкой» во все стороны одинаково, т. е. не зависит от  $\mathbf{s}$ . Обращая (10в), получим:

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int Z e^{-i(\mathbf{s}\mathbf{r})} dv_s, \quad (15в)$$

что является аналитическим представлением  $\delta$ -функции через интеграл Фурье.

Подставим теперь (15а)—(15в) в (12) и произведем дифференцирование  $\nabla^2$  по  $\mathbf{r}$  под знаком интеграла (15а):

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{K} \int -s^2 f_{\text{эл}}(\mathbf{s}) e^{-i(\mathbf{s}\mathbf{r})} dv_s = -4\pi e \frac{1}{(2\pi)^3} \int [Z - f_p(\mathbf{s})] e^{-i(\mathbf{s}\mathbf{r})} dv_s.$$

Сравнивая подинтегральные выражения этих тождественных по структуре интегралов, получим:

$$\frac{s^2}{K} f_{\text{эл}}(\mathbf{s}) = 4\pi e [Z - f_p(\mathbf{s})],$$

т. е. известную формулу [10]:

$$f_{\text{эл}}(\mathbf{s}) = \frac{8\pi^2 m e^2 Z - f_p(\mathbf{s})}{h^2 s^2} = \frac{m e^2}{2h^2} \frac{Z - f_p(\sin \vartheta/\lambda)}{(\sin \vartheta/\lambda)^2}. \quad (16)$$

Если рассматривать рассеяние лишь на потенциале ядра, то выражение (16) не будет содержать члена  $f_p$ , т. е. это будет формула Резерфорда.

Величины  $f_{\text{эл}}$  и  $f_p$  в формуле (16) соответствуют физической картине рассеяния рентгеновых лучей и электронов, т. е.  $f_{\text{эл}}$  и  $f_p$  могут быть получены из соответствующего эксперимента. Рассеяние на заряде ядер, которому отвечает член  $Z$  в формуле (16), не реализуется в физическом эксперименте.

Если, впрочем, отвлечься от характера сил взаимодействия, то такую реализацию можно видеть в диффракции нейтронов, рассеяние которых определяется дельтообразным потенциалом ядерных сил, в соответствии с чем, по (15в), рассеяние нейтронов не зависит от

направления, а спад функции рассеяния обуславливается лишь тепловым движением.

Практически для большинства задач структурного анализа кристаллов достаточно знать  $f(s)$  сферически симметричных атомов. Однако в некоторых экспериментальных рентгенографических и электронографических работах имеются указания на несовместимость такого подхода с данными опыта. Сферическая симметрия атомов нарушается, например, в случае деформации электронных оболочек, при ковалентной связи и т. д. В работе Мак-Вини [11] вычислены  $f_p(s)$  для валентных состояний легких атомов при отсутствии сферической симметрии. Соответственные  $f_{эл}(s)$  могут быть вычислены по формуле (16), при выводе которой заранее не накладывается никаких ограничений на симметрию рассеивающего объекта.

Таким образом, формула (16) дает возможность вычислять  $f_{эл}$  на основе табулированных значений рентгеновских атомных факторов. Этим широко пользуются электронографисты.

Таблицы атомных факторов  $f_{эл}$  [12]. На основе формул (13а) и (16) рассчитаны таблицы  $f_{эл}$  для всех элементов периодической системы. Эти таблицы даны в приложении III.

Атомный фактор рассеяния рентгеновых лучей определяется как отношение рассеивающей способности атома в данном направлении к рассеянию одним электроном. Для атомного фактора рассеяния электронов такое определение не годится, так как даже один электрон (или протон) имеет непрерывно распределенный потенциал и рассеивает по разному в разных направлениях. Поэтому при выборе «единичного» рассеяния электронов следует фиксировать и рассеивающий объект и направление.

За «единичное» удобно принять рассеяние электронов протоном при  $\sin \vartheta/\lambda = 0,1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ . Отношение рассеяния электронов атомом к выбранному «единичному» будет выражаться в некоторых безразмерных единицах. Условимся называть их « $p$ -единицами»<sup>1</sup>. Введение таких условных относительных единиц, являющихся полным аналогом электронных единиц в рентгенографии, облегчает расчеты структурных амплитуд и других важных величин (см. главу IV).

Для протона  $Z=1$ , а  $f_p=0$ , поскольку он лишен электронной оболочки. Подставляя эти величины, а также  $\sin \vartheta/\lambda = 0,1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$  (параметры единичного рассеяния) в формулу (16), получим, что при этом абсолютная величина атомной амплитуды рассеяния электронов  $f_{эл}$  равна:

$$f_{эл} = \frac{me^2}{2\hbar^2} \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 f_{\text{табл}} = k f_{\text{табл}}. \quad (16а)$$

Так как  $m = 9,106 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ ,  $e = 4,80 \cdot 10^{-10} \text{ г} \cdot \text{см}^{3/2} \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $\hbar = 6,623 \cdot 10^{-27} \text{ г} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ , получим, что коэффициент перехода от табличных значений к абсолютным равен

$$k = 2,393 \cdot 10^{-8} \text{ см}. \quad (16б)$$

<sup>1</sup> От слов «протон» или «потенциал».

Таким образом, приведенные в таблицах значения атомного фактора рассеяния электронов в  $p$ -единицах определены как отношение рассеяния данным атомом в данном направлении к рассеянию от протона при  $\sin \vartheta/\lambda = 0,1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ . Значения  $f_{\text{эл}}$  даны в функции  $\sin \vartheta/\lambda$ . Если опустить, как это часто делают, множитель  $10^8$  у значений  $\sin \vartheta/\lambda$ , то переход от приводимых в Интернациональных таблицах [13] значений  $f_p$  (в электронных единицах) к  $f_{\text{эл}}$  (в  $p$ -единицах) определится, в согласии с (16) и (16а), формулой:

$$f_{\text{эл}} = \frac{Z - f_p}{\left(10 \frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)^2}. \quad (16\text{в})$$

В дальнейшем, где это не приведет к недоразумениям, будем полагать, что  $f_{\text{эл}}$  выражены в  $p$ -единицах; переход к другой размерности будем оговаривать.

Атомные факторы рассеяния  $f_{\text{эл}}$  для легких атомов. Волновые функции и потенциал рассчитаны точно для атомов H и He, и по (13а) для них найдены точные значения  $f_{\text{эл}}$  [3]. Эти значения, пересчитанные на принятые в таблицах значения аргумента  $\sin \vartheta/\lambda$ , приведены в табл. 1 приложения III.

Значения  $f_p$  для легких атомов подсчитывались неоднократно различными методами, учитывающими наличие и строение электронных оболочек. Наиболее употребительны  $f_p$ , приведенные в [13]. При пересчете их на  $f_{\text{эл}}$  намечается определенная закономерность зависимости  $f_{\text{эл}}$  от  $Z$  при малых  $\sin \vartheta/\lambda$ . Эта закономерность, которую можно назвать «закономерностью обратного хода» (стр. 106), проявилась четко при использовании  $f_p$  для расчета  $f_{\text{эл}}$  по работе Мак-Вини [11], в которой рассчитаны  $f_p$  для атомов с  $Z=1-10$  при интервале значений  $\sin \vartheta/\lambda$ , приблизительно вдвое меньшем, чем в Интернациональных таблицах [13]. Пересчитанные по формуле (16) значения  $f_{\text{эл}}$  для  $Z=3-10$  даны в табл. 1 приложения III. Величины  $f_{\text{эл}}(0)$  для  $Z=3-10$  экстраполированы от ближайших, рассчитанных при  $\sin \vartheta/\lambda = 0,05 \cdot 10^8$  значений  $f_{\text{эл}}$ . Для расчета  $f_{\text{эл}}$  элементов следующего периода мы воспользовались значениями  $f_p$ , приведенными в Интернациональных таблицах [13].

В нескольких случаях для малых  $\sin \vartheta/\lambda$  полученные по (16)  $f_{\text{эл}}$  были незначительно исправлены в соответствии с закономерностью, замеченной для  $f_{\text{эл}}$  атомов двух предыдущих периодов системы Менделеева. Значения  $f_{\text{эл}}$  для  $Z=11-18$  при  $\sin \vartheta/\lambda = 0$  и  $0,05 \cdot 10^8$  найдены экстраполяцией, при  $\sin \vartheta/\lambda = 0,15$  и  $0,25 \cdot 10^8$  — интерполяцией.

На рис. 61 даны  $f_{\text{эл}}$ -кривые элементов с  $Z$  от 1 до 18, построенные по данным табл. 2 приложения III.

Атомные факторы рассеяния  $f_{\text{эл}}$  для средних и тяжелых атомов. Применение точных методов, учитывающих сложную структуру атомов, становится затруднительным при переходе к атомам с большим числом электронов. Достаточно надежные результаты в этом случае дает статистический метод Томаса-Ферми [14; I, 2], позволяющий

рассчитать как  $\rho(r)$ , так и  $\varphi(r)$ , связь между ними и зависимость  $f_p$  и  $f_{эл}$  от атомного номера. Недостаток этого метода — в невозможности учесть индивидуальные особенности строения атомов, наличие в них отдельных электронных оболочек. Это сказывается при расчете  $f$  в области малых углов рассеяния; при больших  $\vartheta$  (т. е. больших  $s$ ) ста-

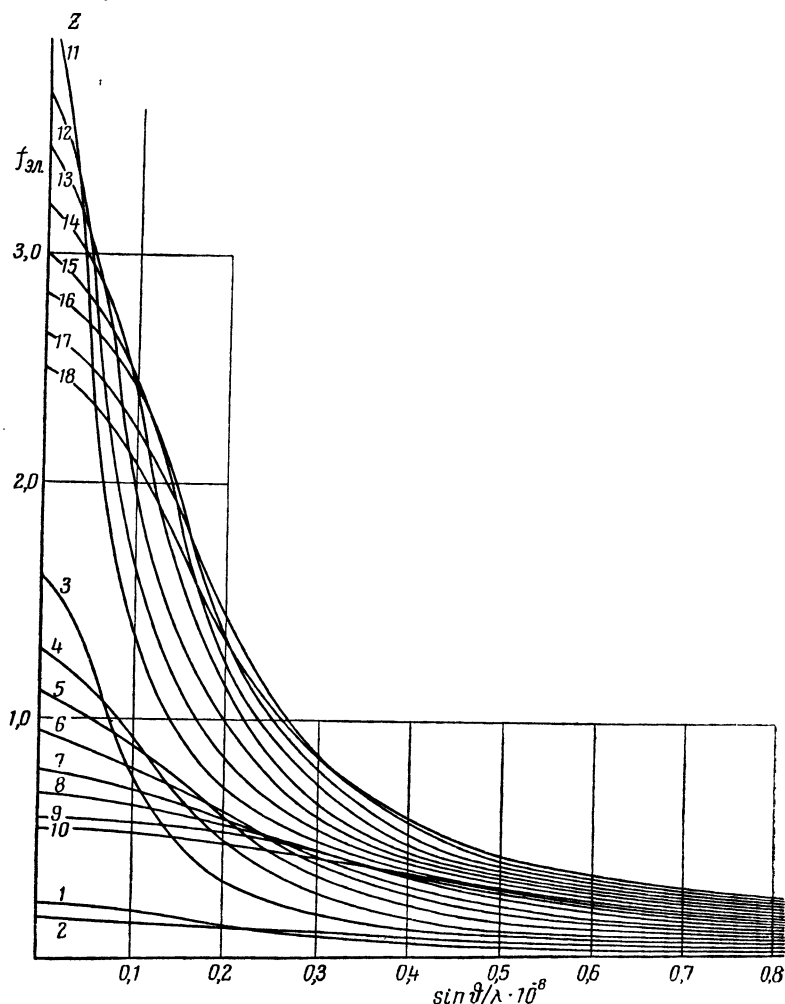


Рис. 61.  $f_{эл}$  — кривые для легких атомов. Коэффициент перехода к абсолютным значениям  $f_{эл}$  равен  $2,393 \cdot 10^{-8}$  см.

статистический метод дает результаты, совпадающие с данными, полученными точными методами.

Сущность статистического метода заключается в том, что электроны атома рассматриваются как электронный газ (подчиняющийся статистике Ферми). Учитывая соотношения между кинетической энергией электронов и их потенциальной энергией, определяемой потенциалом  $\varphi(r)$ , получают следующую основную формулу:

$$\rho(r) = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{2me\varphi(r)}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sim \varphi^{\frac{3}{2}}(r). \quad (17)$$

Заменяя  $\rho$  по уравнению Пуассона [12] на  $\nabla^2\varphi/4\pi$ , получаем дифференциальное уравнение для потенциала атома. Решение его дает следующий результат: потенциал атома [так же как и  $\rho(r)$  по (17)] определяется для всех атомов некоторой функцией, параметрами которой являются атомный номер  $Z$  и характеристическая для атома величина

$$a = 0,468 \cdot Z^{-\frac{1}{3}} \text{ \AA}, \quad (18)$$

а именно, оказывается равным:

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r} \Psi\left(\frac{r}{a}\right), \quad (19)$$

т. е. выражается как потенциал ядра, умножаемый на функцию  $\Psi$ , физический смысл которой — экранирование потенциала ядра электронной оболочкой.

Функция  $\Psi(x)$  (где  $x = r/a$ ) рассчитывается численным интегрированием.

Подставляя  $\varphi(r)$  в виде (19) в (13а) и заменяя всюду  $r$  на  $ax$ , получим:

$$f_{\text{эл}}(s) = \frac{8\pi^2 m e^2 Z a}{h^2} \frac{1}{s} \int_0^{\infty} \Psi(x) \sin sax \, dx.$$

Введем аргумент

$$\xi = \frac{sa}{0,468 \cdot 4\pi} = \frac{\sin \vartheta}{\lambda} Z^{-\frac{1}{3}}, \quad (20)$$

после чего получим:

$$f_{\text{эл}}(s) = Z^{\frac{1}{3}} \left[ \frac{m e^2}{2h^2} \frac{1}{\xi} \int_0^{\infty} \Psi(x) \sin \xi x dx \right]. \quad (21a)$$

Выделенная квадратными скобками часть — функция только от  $\xi$ , универсальная для всех атомов. Учитывая, что по (18)  $\xi$  измеряется в  $\text{\AA} = 10^{-8}$  см, и используя  $k$  по (16а), получим:

$$f_{\text{эл}} = k Z^{\frac{1}{3}} \Phi_{\text{эл}}(\xi). \quad (21b)$$

Следовательно, в  $p$ -единицах

$$f_{\text{эл}}(p\text{-единиц}) = Z^{\frac{1}{3}} \Phi_{\text{эл}}(\xi). \quad (21b)$$

На основе различных данных [3, 15, 16] нами были получены [12] значения универсальной функции, приведенные в табл. 2.

Значения  $f_{\text{эл}}(\sin \vartheta/\lambda)$  для атомов  $Z = 18-100$  получаются из  $\Phi_{\text{эл}}(\xi)$  следующим путем. Обратим внимание на то, что при расчете  $f_{\text{эл}}$  и сама функция  $f_{\text{эл}}$  (21б) и ее аргумент  $\sin \vartheta/\lambda$  увеличиваются одинаково в  $Z^{1/3}$  раз.

Универсальная функция  $\Phi(\xi)$ 

$\xi$	$\Phi(\xi)$	$\xi$	$\Phi(\xi)$	$\xi$	$\Phi(\xi)$
0	1,600	0,20	0,146	0,40	0,0510
0,02	1,330	0,22	0,126	0,42	0,0467
0,04	0,920	0,24	0,110	0,44	0,0427
0,06	0,670	0,26	0,097	0,46	0,0394
0,08	0,510	0,28	0,088	0,48	0,0366
0,10	0,400	0,30	0,079	0,50	0,0340
0,12	0,320	0,32	0,072	0,55	0,0286
0,14	0,255	0,34	0,066	0,60	0,0247
0,16	0,206	0,36	0,0605	0,65	0,0217
0,18	0,171	0,38	0,0555	0,70	0,0194

Действительно, рассматривая функции  $f_{эл}$  и  $\Phi_{эл}$  в полярных координатах как длину радиуса-вектора в функции от угла  $\alpha$  (рис. 63), получим, что при угле  $\alpha$ , определяемом формулой:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Phi_{эл}(\xi)}{\xi} = \frac{f_{эл}(\sin \vartheta/\lambda)}{\sin \vartheta/\lambda},$$

радиус-вектор  $f(\alpha)$  больше радиуса-вектора  $\Phi(\alpha)$  в  $Z^{1/3}$  раз:

$$f_{эл}(\alpha) = \sqrt{f_{эл}^2(\sin \vartheta/\lambda) + (\sin \vartheta/\lambda)^2} = Z^{1/3} \sqrt{\Phi_{эл}^2(\xi) + (\xi)^2} = Z^{1/3} \Phi_{эл}(\alpha).$$

Таким образом, построив по табл. 2 универсальную кривую (рис. 62), легко найти по схеме рис. 63 кривую для любого  $Z$ , увеличивая каждый радиус-вектор  $\Phi(\alpha)$  в  $Z^{1/3}$  раз.

Полученные таким путем  $f_{эл}$  снова рассматриваются как функция  $\sin \vartheta/\lambda$ . Эти величины  $f_{эл}(\sin \vartheta/\lambda)$  сведены в табл. 2 приложения III, а  $f_{эл}$ -кривые для  $Z=20, 30 \dots$  до 100, даны на рис. 64.

Характер хода  $f_{эл}$ -кривых и зависимость их от атомного номера. Из свойств интеграла Фурье следует, что характер  $f$ -кривых «обратен» характеру распределения рассеивающей материи в атоме: чем более сосредоточена рассеивающая материя у центра, тем медленнее падает  $f$ -кривая. При стягивании материи в точку ( $\delta$ -функция, ср. стр. 98)  $f$ -кривая вообще не падает (рис. 65). Потенциал атома  $\varphi$  — более «размазанная» функция, чем электронная плотность  $\rho$ :

$$\varphi \sim \rho^{\frac{2}{3}}. \quad (17)$$

Поэтому  $f_{эл}$ -кривые падают быстрее  $f_p$ -кривых (см. рис. 89). Интегралы (13а) и (13б) переходят при  $s=0$  в интегралы по рассеивающей материи в атоме:

$$f_{эл}(0) = 4\pi K \int_0^{\infty} \varphi(r) r^2 dr; \quad (22a)$$

$$f_p(0) = 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 dr. \quad (22б)$$

Интеграл (22б) — полная величина отрицательного заряда в атоме в электронах — равен  $Z$ . Аналогично этому, (22а) без множителя  $K$  есть «полный потенциал» атома, т. е. интеграл по всему потенциалу атома.

Значения  $f_{эл}(0)$  по табл. 2 и 3 приложения III показывают, что эти величины значительно слабее зависят от атомного номера, чем  $f_p(0)$ . Действительно, если в рентгенографии значения  $f_p(0)$  всех атомов периодической системы укладываются в интервал от 1 до 100, то  $f_{эл}(0)$  имеют значения от 0,22 до 7,43, т. е., если считать водород за единицу, укладываются в интервал от 1 до 34.

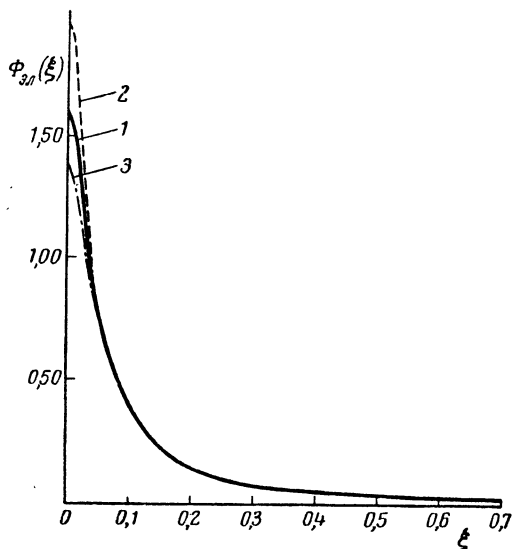


Рис. 62. Универсальная функция  $\Phi(\xi)$ .

1 — по данным табл. 2, 2 — по данным Мотта и Месса [3], 3 — по данным Бевилога [16].

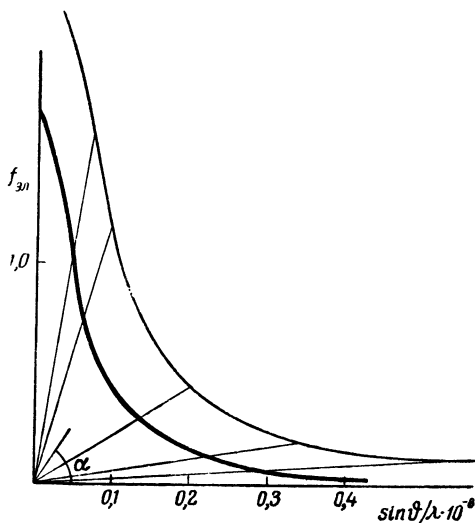


Рис. 63. Подобие  $\Phi(\xi)$  (жирная кривая) и  $f_{эл}$  (тонкая кривая). Расстояние по любой радиальной прямой до  $f_{эл}$ -кривой в  $Z^{1/3}$  раза больше, чем до  $\Phi(\xi)$ .

При возрастании угла рассеяния (т. е.  $\sin \vartheta/\lambda$ ) атомные факторы рассеяния  $f_p$  и  $f_{эл}$  также по-разному зависят от  $Z$ . Величины  $f_p$  пропорциональны  $Z$  для малых  $\sin \vartheta/\lambda$ , а для больших  $\sin \vartheta/\lambda$  зависят от  $Z$  еще сильнее, т. е. пропорциональны  $Z^\alpha$ , где  $\alpha \rightarrow 3/2$ . Такая зависимость неблагоприятна для обнаружения легких атомов.

Общую оценку зависимости  $f_{эл}$  от  $\sin \vartheta/\lambda$  можно сделать по формуле:

$$f_{эл}(\sin \vartheta/\lambda) = kZ^{1/3} \Phi(\xi). \quad (216)$$

Так как, по (20),  $\xi$  само зависит от  $Z$ , то при возрастании  $\sin \vartheta/\lambda$  (и  $\xi$ ) от нуля пропорциональность  $f_{эл} \sim Z^{1/3}$  не сохраняется. Как следует из выражения (16),

$$f_{эл} \sim \frac{Z - f_p}{\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)^2} \quad (16)$$



для больших  $\sin \vartheta/\lambda$ , когда  $f_p$  мало,  $f_{эл} \sim Z$ . Для  $Z$ , начиная с 20, зависимость  $f_{эл}$  от  $Z$  при фиксированном  $\sin \vartheta/\lambda$  довольно хорошо описы-

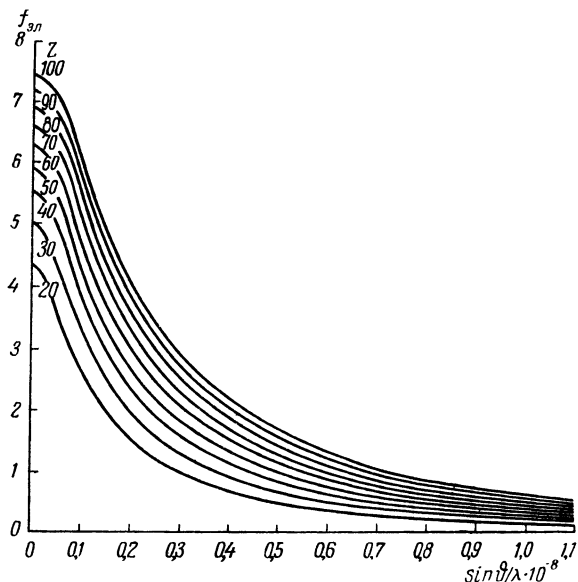


Рис. 64.  $f_{эл}$ -кривые средних и тяжелых атомов, рассчитанные по статистической теории.

вается [12], как это показывают данные статистической теории (см. табл. 3 приложения III) формулой:

$$f_{эл}(\sin \vartheta/\lambda) = kAZ^b.$$

При  $\sin \vartheta/\lambda \rightarrow \infty$  параметр  $b \rightarrow 1$ , в соответствии с (16).

Изложенные рассуждения, основанные на статистической теории, справедливы, конечно, лишь для атомов с большим числом электронов и указывают самый общий характер увеличения  $f_{эл}$  в зависимости от атомного номера. Особенно осторожно следует подходить к оценке этой зависимости в области  $\sin \vartheta/\lambda$ , близких к нулю. Действительно, в рассеянии под малыми углами электронная оболочка играет почти такую же роль, как ядро. Здесь  $f_p$  близки к  $Z$ . Незначительные ошибки в вычислении  $f_p$  не имеют значения в рентгенографии, но выражение  $f_{эл}$  (16), содержащее в числителе разность  $(Z - f_p)$ , к ним весьма чувствительно, так как его знаменатель в случае малых углов очень мал. Вследствие этого  $f_{эл}$ , рассчитанные по данным различных авторов для  $f_p$ , при малых углах могут значительно отличаться.

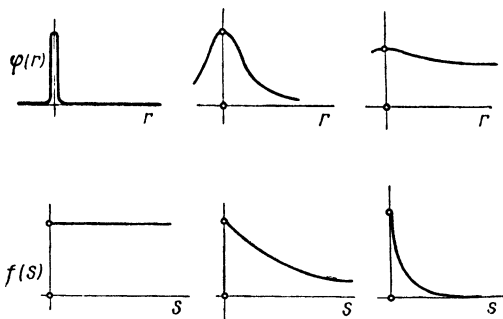


Рис. 65. Взаимно обратный характер распределения рассеивающей материи в атоме  $\varphi(r)$  и соответствующих  $f(s)$ -кривых.

Закономерность «обратного хода» для легких атомов [17]. Как указано выше, при расчете  $f_{эл}$  из наиболее надежных значений  $f_p$  (а для атомов водорода и гелия данные по  $f_{эл}$  совершенно точны) наблюдается закономерное изменение в области малых углов. Это изменение непосредственно связано с заполнением электронных оболочек атома.

При заполнении электронной оболочки по мере возрастания  $Z$  внутри данного периода системы Менделеева ( $Z=1-2$ ;  $3-10$ ;  $11-18$ ) значения  $f_{эл}$  для малых  $\sin \vartheta/\lambda$  уменьшаются. Первый электрон в следующей оболочке дает резкое увеличение  $f_{эл}$  (см. рис. 61), которое по мере дальнейшего заполнения оболочки снова уменьшается, достигая наименьшего значения при оболочке благородного газа. Это значение, однако, выше максимального значения предыдущего периода. По мере увеличения  $\sin \vartheta/\lambda$   $f_{эл}$ -кривые, пересекаясь, располагаются в порядке возрастания  $Z$ . Области значений  $\sin \vartheta/\lambda$ , где внутри периода  $f_{эл}$  располагаются в обратном порядке и где, соответственно, эти кривые пересекаются, сжимаются к  $\sin \vartheta/\lambda=0$  с увеличением номера периода.

Отметим, что по формуле (16) нельзя рассчитать  $f_{эл}$  при  $\sin \vartheta/\lambda=0$ , и соответствующие данные в табл. 1 приложения (кроме данных для атомов водорода и гелия) получены экстраполяцией. Эта экстраполяция достаточно надежна для элементов второго периода с  $Z=3-10$ , где ближайшее точное значение  $f_{эл}$  получено при  $\sin \vartheta/\lambda=0,05 \cdot 10^8$  (см. рис. 61), и менее надежна для элементов следующего периода, с  $Z=11-18$ .

Анализ поведения  $f_{эл}(0)$  в зависимости от  $Z$  сопряжен со значительными трудностями, усугубляющимися отсутствием явных выражений для радиального распределения электронов в атомах с  $Z > 2$  и соответственно формул функциональной зависимости  $f_p$  от  $Z$  и  $\sin \vartheta/\lambda$ .

Отметим, что из факта возрастания заряда ядра (и числа электронов) в нейтральном атоме нельзя, вообще говоря, сделать вывод о возрастании его рассеивающей способности без учета геометрии распределения отрицательного заряда. Если представить себе, что независимо от числа электронов нейтрального атома весь отрицательный заряд стянут к ядру, то положительные и отрицательные заряды и их потенциал полностью компенсируются и атом перестанет рассеивать электроны.

Разместим теперь электроны на сфере радиуса  $R$  (см. рис. 58). Внутри сферы потенциал равен  $\left(\frac{Ze}{r} - \frac{Ze}{R}\right)$ . Подставляя эту разность в (22а) и интегрируя от 0 до  $R$  (при  $r > R$  потенциал  $\varphi=0$ ), получим  $f_{эл}(0) \sim ZR^2$ . Таким образом, величина  $f_{эл}(0)$  очень чувствительна к размерам рассеивающей области  $R$ , которая уменьшается с увеличением  $Z$ . Если положить, например,  $R \sim 1/Z^a$  и  $a > 1/2$ , то с увеличением  $Z$  получим уменьшение  $f_{эл}(0)$ . Такая зависимость  $f_{эл}$  от  $Z$  по мере возрастания атомного номера наблюдается при заполнении электронами одной и той же оболочки.

Можно учесть и наличие нескольких оболочек. При этом выражение (22а) разобьется на несколько интегралов, причем по мере того, как

внутренние оболочки будут закрывать ядро, зависимость будет все более слабой.

Изложенные выше соображения находятся в соответствии с тем фактом, что при подсчете  $f$  при малых  $s$  по (13а,б) основную роль играют внешние части атома, т. е.  $\varphi(r)$  [или  $\rho(r)$ ] при больших  $r$ . Относительная доля объема атома, приходящаяся на его «внешнюю» часть, где поле близко к нулю, возрастает в данном периоде с атомным номером, следовательно значения  $f_{эл}$  падают. При больших же  $s$   $f_{эл}$ -кривые отзываются на внутренние части атома, где  $\varphi \sim Z$ .

Т а б л и ц а 3

$f_{эл}(0)$  и атомные радиусы  $r_a$  элементов первых трех периодов

I	1 H								2 He
	$f_{эл}(p\text{-ед.})$	0,221							0,154
	$r_a(\text{Å})$	0,78							1,22
II	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8,0	9 F	10 Ne	
	$f_{эл}(p\text{-ед.})$	1,60	1,30	1,12	0,95	0,79	0,68	0,58	0,53
	$r_a(\text{Å})$	1,54	1,10	0,95	0,82	0,75	0,7	0,65	1,60
III	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 A	
	$f_{эл}(p\text{-ед.})$	4,0	3,7	3,45	3,2	3,0	2,8	2,65	2,5
	$r_a(\text{Å})$	1,9	1,55	1,39	1,27	1,2	1,1	1,0	1,92

Уменьшение  $f_{эл}(0)$  внутри данного периода из-за уменьшения рассеивающего объема совпадает с характером изменения экспериментально найденных величин атомных радиусов [см. IV, 7; IV, 8], что подтверждает связь величины  $f_{эл}(0)$  с «радиусом» атома (табл. 3).

Расхождение параллелизма, наблюдаемое лишь для благородных газов, объясняется тем, что приведенные для них  $r_a$ , которые вычисляются из рентгенографических данных по структуре этих элементов при низкой температуре в твердом состоянии, по характеру сил взаимодействия отвечают отнюдь не атомным, а межмолекулярным радиусам. Отметим, что уже для элементов третьего периода  $f_{эл}(0)$  по порядку величины совпадают со значениями, полученными по статистической теории [формула (21б)].

Параллелизм хода  $f_{эл}(0)$  и атомных радиусов в зависимости от  $Z$  интересен также с той точки зрения, что абсолютные значения  $f_{эл}$  имеют размерность длины и после использования коэффициента  $2,393 \cdot 10^{-8}$  измеряются ангстремами. Для водорода же  $f_{эл}(0)$  в абсолютных единицах совпадает с боровским радиусом  $0,529 \text{ Å}$ .

Очевидно, и при дальнейшем увеличении  $Z$ , в последующих периодах  $f_{эл}$ -кривые при малых  $s$  должны несколько зависеть от заполнения электронами оболочек, которое имеет более сложный характер. Однако это скажется уже в практически недоступных областях очень

малых  $s$ . В связи с этим следует заметить, что рассчитанные по статистической теории в табл. 2 приложения III значения  $f_{эл}$  для  $\sin \vartheta/\lambda = 0$  являются ориентировочными. Однако начиная с  $\sin \vartheta/\lambda = 0,1 \cdot 10^8$  они уже достаточно надежны.

Величины  $f_{эл}$  при очень малых  $\sin \vartheta/\lambda$  практически не встречаются при расчетах в электронографическом анализе структур, так как обычно отражения от кристаллов имеют максимальные межплоскостные расстояния  $d$  порядка  $10 \text{ \AA}$ , т. е., согласно формуле Брегга-Вульфа, начинают появляться при  $\sin \vartheta/\lambda = 0,05 \cdot 10^8$ . Однако они важны для анализа явлений диффракции электронов на атомах и кристаллах и, как показано ниже, могут быть использованы для расчета среднего внутреннего потенциала решеток.

### § 3. Рассеяние электронов на ионах

Потенциал иона. В отличие от атома, в котором заряды ядра и оболочки равны и на бесконечности компенсируют потенциалы друг друга (14в), в ионе имеется избыточный заряд, равный разности  $(Z_{ядра} - Z_{эл.об}) \cdot e$ , положительный или отрицательный, причем (см. стр. 97),

$$Z_{эл.об} = \int_0^{\infty} D(r) dr. \quad (14б)$$

Общая формула (14г) описывает ход потенциала и в ионе:

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r} - \varphi_-(r), \quad (14г)$$

где  $\varphi_-$  определяется по (14). В случае простейшего иона  $H^+$ , не имеющего электронной оболочки, второй член  $\varphi_-(r) = 0$ , и потенциал равен просто  $e/r$  ( $Z=1$ ). Для других ионов за «границей» электронной оболочки ее потенциал равен

$$\varphi_- = e \frac{\int_0^{\infty} D(r) dr}{R} = \frac{Z_{эл.об} e}{R} \quad (14в)$$

и, следовательно, потенциал иона за этой границей определяется формулой:

$$\varphi(r) = \frac{(Z_{ядра} - Z_{эл.об})e}{r} = \frac{Z_{иона} e}{r}, \quad (23)$$

т. е. спадает как потенциал ядра с зарядом, равным зарядности иона. Таким образом, положительные ионы имеют, начиная с некоторого расстояния от ядра, положительный кулоновский потенциал, отрицательные ионы — отрицательный потенциал. Это показано на рис. 66 и 67.

$f_{эл}$  - кривые ионов. Формулы (13а) и (16) справедливы и для ионов — обе они выводятся без требований нейтральности атома. Например, (16) при  $f_p = 0$  переходит в формулу Резерфорда, справедливую для рассеяния заряженных частиц на кулоновом поле.

Рассмотрим сначала рассеяние на положительных ионах, пользуясь формулой (16):

$$f_{\text{эл}} \sim \frac{Z - f_p}{\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)^2}. \quad (16)$$

Теперь в этой формуле  $f_p$  должно быть рассчитано для иона. Например, в ионе  $\text{Li}^+$  электронная оболочка содержит два электрона, и  $f_p \rightarrow 2$  при  $s \rightarrow 0$ , но  $Z = 3$ . Для нейтрального атома лития  $f_p \rightarrow 3$  при  $s \rightarrow 0$ . Ясно поэтому, что  $f_{\text{эл}}$ -кривые катионов должны идти при уменьшении  $s$  выше кривых для нейтральных атомов (о слу-

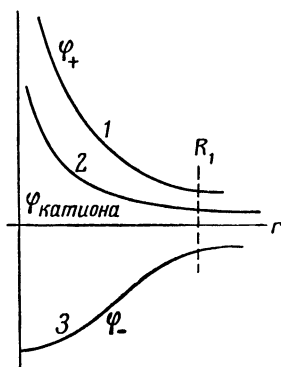


Рис. 66. Потенциал катиона.

Кривая 1 — потенциал ядра, 2 — потенциал оболочки, 3 — суммарный потенциал катиона.

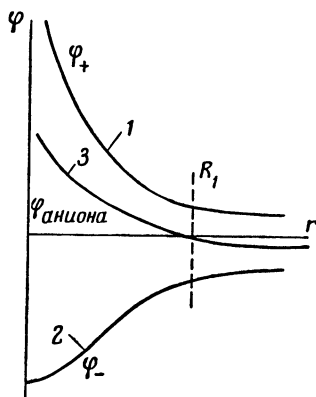


Рис. 67. Потенциал аниона.

Кривая 1 — потенциал ядра, 2 — потенциал оболочки, 3 — суммарный потенциал аниона, который после некоторого  $R_1$  всюду отрицателен.

чае  $s = 0$  будет сказано ниже). При больших  $s$  значения  $f_p$  ионов и нейтральных атомов практически равны, так как в этом случае  $f_p$ -кривые отражают строение в основном внутренних частей атома, которые (в отличие от внешних) незначительно изменяются при ионизации. Поэтому при больших  $s$  и  $f_p$  и  $f_{\text{эл}}$ -кривые ионов совпадают с таковыми для атомов. Схема хода  $f_{\text{эл}}$  в катионе дана на рис. 68.

Для аниона при больших  $s$  картина будет той же, однако при малых  $s$  возникают интересные явления. При малых  $s$  атомные факторы  $f_p \rightarrow Z_{\text{эл. об}}$ , причем в этом случае  $Z_{\text{эл. об}} > Z_{\text{ядра}}$ . Следовательно, при малых  $s$  по (16) амплитуда рассеяния  $f_{\text{эл}}$  будет отрицательной. То же следует и из основной формулы (13), если учесть, что начиная с некоторых значений  $R'$  потенциал иона  $\varphi(r)$  определяется формулой (23) — с отрицательным  $Z_{\text{иона}}$ . Смысл этого весьма прост — при малых  $s$  форма  $f_{\text{эл}}$ -кривых определяется в основном влиянием внешних частей атома, в которых для анионов потенциал отрицателен, причем, ввиду того, что интегрирование в (13) производится до бесконечности, отрицательная область играет определяющую роль. При некотором значении  $s$  функция  $f_p$ , уменьшаясь от значения  $Z_{\text{эл. об}}$ , становится равной  $Z_{\text{ядра}}$ ; следовательно,

$f_{эл}$  здесь равно, по (16), нулю. Далее, при возрастании  $s$  уже  $Z_{ядра} > f_p$ , и  $f_{эл}$ -кривая переходит в область положительных значений, постепенно «подтягиваясь» снизу к кривой для нейтрального атома (рис. 68).

Кривые рассеяния электронов ионами, рассчитанные для ионов на основе данных Интернациональных таблиц [13], с некоторыми поправками согласно [11], приведены в табл. 3 приложения III. Некоторые из них даны на рис. 69.

При рассеянии в кристаллической решетке эффект отрицательных значений  $f_{эл}$  анионов можно обнаружить лишь при наличии отражений с большими межплоскостными расстояниями, т. е. в ионных структурах,

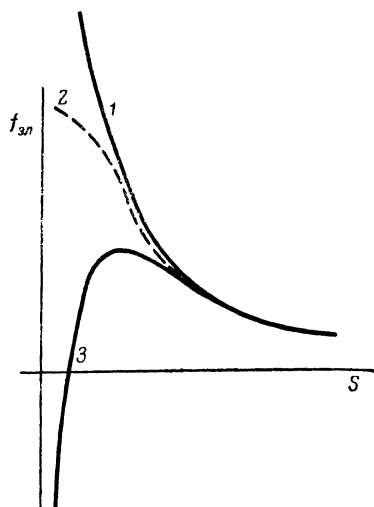


Рис. 68. Сравнение  $f_{эл}$ -кривых катиона (1), нейтрального атома (2) и аниона (3).

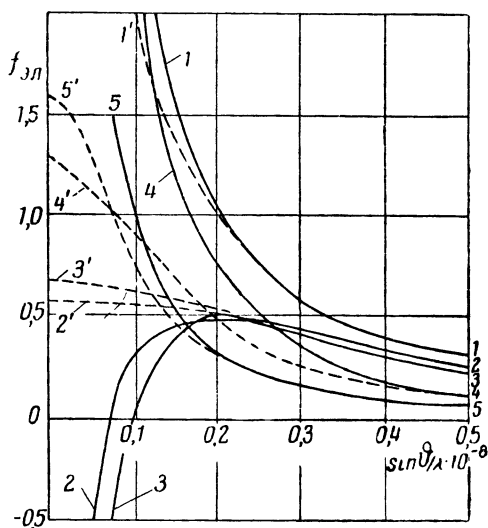


Рис. 69.  $f_{эл}$ -кривые некоторых ионов (сплошные линии) и соответствующих нейтральных атомов (штриховые линии).

(1)  $Al^{3+}$ , (2)  $F^-$ , (3)  $O^{2-}$ , (4)  $B^{3+}$ , (5)  $Li^+$ .

имеющих большую ячейку. При этом следует иметь в виду, что отрицательные  $f_{эл}$  всегда или почти всегда будут входить в величину суммарной структурной амплитуды в комбинации с положительными, и их нужно будет выделять из «общего» экспериментального значения  $\Phi$ . Это имеет вполне определенный физический смысл. Решетка в целом нейтральна. Внешняя отрицательная область потенциала анионов [см. (23)] входит в потенциал решетки в суперпозиции с избыточным положительным потенциалом катионов, причем заранее неясно, возможны ли в решетке в целом места с отрицательным значением потенциала (в металлах и в решетках из «нейтральных» атомов это невозможно). Если такие участки в решетке (очень небольшие) имеются, то они будут располагаться на границе анионов. Все это, однако, нисколько не противоречит представлению о потенциале ионной решетки как о суперпозиции потенциалов ионов и, следовательно, о наличии отрицательных и нулевых значений амплитуд рассеяния  $f_{эл}$  анионов.

Более четко и наглядно эффект отрицательных значений  $f_{эл}$  должен проявиться при рассеянии электронов на газе из анионов.

Сильная чувствительность  $f_{эл}$  к ионизации атомов может послужить средством для электронографического изучения этого явления, а также других эффектов, связанных с перераспределением электронов.

О рассеянии при  $s=0$ . Формула (13а) для нейтральных атомов дает конечные значения  $f_{эл}$  при  $s=0$ , т. е. для рассеяния в направлении первичного пучка; формула (16) при  $s=0$  обращается в неопределенность, которая «раскрывается» экстраполяцией от малых конечных  $s$ .

При  $s=0$  для ионов (т. е. для кулоновского поля) интеграл (13а) расходится:

$$\int_0^{\infty} \frac{Ze}{r} 4\pi r^2 dr \rightarrow \infty. \quad (24)$$

Ясно, однако, что по своему физическому смыслу амплитуда рассеяния электронов не может быть бесконечно большой. Хотя рассеяние при  $s=0$  измерять нельзя ввиду совпадения рассеянного пучка с первичным, этот вопрос имеет определенный интерес. Дело в том, что выражение (13а) несправедливо для ионов в случае  $s=0$ , так как достаточно точное для прочих случаев представление о бесконечно широком фронте падающей плоской волны, дающее бесконечные пределы интегрирования в (13а) и (10а), приводит для случая  $s=0$  и кулонова поля к расходимости. Если бы была учтена ограниченность фронта волны, то  $f_{эл}(0)$  по формуле (13а) при любом поле имело бы конечное значение. При спаде потенциала скорее, чем по зависимости  $Ze/r$  (как в нейтральном атоме), сходимость уже обеспечена и ограничивать фронт волны смысла нет. Таким образом, при рассеянии от ионов  $f_{эл}$  при  $s=0$  имеют очень большие, но не бесконечные, положительные или отрицательные значения. Вопрос о рассеянии под углом  $\vartheta=0$  обсуждается в книге Лауэ [1,5], где дано также сопоставление волновых и корпускулярных представлений при рассеянии частиц при  $\vartheta=0$ .

#### § 4. Температурный фактор

Общие положения.  $f$ -кривые рассчитаны для неподвижных атомов. Наличие теплового движения атомов можно учесть, если известен закон этого теплового движения, т. е. закон среднего во времени распределения центра атома около положения равновесия  $w(\mathbf{r})$ . Тогда, как было показано в главе I, § 3, общее распределение потенциала будет сверткой рассеивающей способности покоящегося атома  $\varphi(\mathbf{r})$  и  $w(\mathbf{r})$ :

$$\varphi_T(\mathbf{r}) = \int \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') w(\mathbf{r}') dv_{r'}, \quad (I, 18a)$$

а амплитуда рассеяния от такого распределения — произведением амплитуд  $F\{\varphi(\mathbf{r})\} = f_{эл}(s)$  и  $F\{w(\mathbf{r})\} = f_T(s)$ . Таким образом, атомную

амплитуду следует умножить на «температурную амплитуду» или, как чаще говорят, на температурный фактор  $f_T(\mathbf{s})$ :

$$f_{\text{эл}}(\mathbf{s}) = f_{\text{эл}}(\mathbf{s}) f_T(\mathbf{s}), \quad (25)$$

причем в общем случае оба сомножителя могут быть анизотропными. Функция  $f_T(\mathbf{s})$  есть интеграл Фурье от  $w(\mathbf{r})$ :

$$f_T(\mathbf{s}) = F\{w(\mathbf{r})\} = \int w(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{s}\mathbf{r})} dV_r. \quad (26)$$

В этом, наиболее общем выражении, задавая  $w(\mathbf{r})$ , можно получить  $f_T(\mathbf{s})$  для любого случая. Функция  $w(\mathbf{r})$  зависит от связей атомов в решетке, от их массы, от температуры, и в большинстве случаев, особенно в молекулярных кристаллах, является анизотропной [см. I,8; I,12]. Однако сложные и без учета анизотропии тепловых колебаний расчеты  $f_T(\mathbf{s})$  при учете анизотропии становятся вообще невозможными, если структура неизвестна. Поэтому в большинстве случаев принимают допустимым использование представления о сферической симметрии колебаний атомов в решетке, что дает достаточно хороший результат. Кроме того, чаще всего принимают, что температурный фактор для всех атомов данного кристалла одинаков, что также не точно, так как  $w(\mathbf{r})$ , а значит и  $f_T(\mathbf{s})$  зависят от массы.

Если расчет теоретических интенсивностей или амплитуд ведется для сравнительно простых структур с целью нахождения знаков структурных амплитуд, то указанные предположения относительно  $f_T$  несущественны, так как, уменьшая все атомные факторы одинаково,  $f_T$  не повлияет на знак. Однако для сложных структур, особенно органических, и для дальних отражений указанные допущения о сферической симметрии и равенстве  $w(\mathbf{r})$  для всех атомов могут дать существенную ошибку, вплоть до ошибки в знаке (и тем более в фазе для структур без центра симметрии [I,8]).

Температурный фактор  $f_T$  для изотропных колебаний. В случае сферически-симметричных колебаний атома (что реализуется строго лишь в простых кубических решетках) тепловое движение хорошо описывается гауссовским распределением (I,23), и температурный фактор в этом случае равен:

$$f_T(s) = e^{\frac{1}{2} \bar{u}^2 s^2} = e^{-B \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2}, \quad (27a)$$

где

$$B = 8\pi^2 \bar{u}^2. \quad (27b)$$

$\sqrt{\bar{u}^2}$  — среднее квадратичное смещение атома из положения равновесия в проекции на какое-либо направление. Иногда рассматривают полное среднее квадратичное смещение  $\sqrt{\bar{u}_{\text{полн}}^2}$ , которое равно  $\sqrt{3\bar{u}^2}$  (сумме трех проекций  $\sqrt{\bar{u}^2}$ ); тогда в формулу (27a) следует подставлять  $\bar{u}_{\text{полн}}^2/3$ . Величина  $\sqrt{\bar{u}_{\text{полн}}^2}$  колеблется примерно от 0,10 до 0,50 Å; для алмаза она равна 0,02 Å [I,12; 18].



Величина  $B$  известным образом [1, 12] может быть выражена через постоянные, характеризующие данный атом и решетку:

$$B = \frac{6h^2T}{mk\Theta^2} \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\}. \quad (28)$$

Здесь  $m$  — масса атома,  $\Theta$  — характеристическая температура кристалла,  $k$  и  $h$  — постоянные Больцмана и Планка,  $x = \Theta/T$ ,  $T$  — температура опыта ( $^{\circ}\text{K}$ ). Выражение в скобках определяется функцией Дебая  $\Phi(x)$ , для большинства случаев оно близко к единице. Подставляя универсальные постоянные и выражая  $m$  через  $A$  (атомный вес, умноженный на массу атома водорода  $m_{\text{H}} = 1,66 \cdot 10^{-24}$ ), получим:

$$B = \frac{1,14 \cdot 10^{-12}}{A\Theta^2} \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\}; \quad 3\bar{u}^2 = \frac{4,36 \cdot 10^{-14} T}{A\Theta^2} \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\}. \quad (29)$$

Значение  $B$  колеблется примерно в пределах  $0,5$ — $5\text{\AA}^2$  (для органических кристаллов  $B \approx 4\text{\AA}^2$ ). Оценить эту величину предварительно довольно трудно, так как во многих случаях неизвестна характеристическая температура  $\Theta$ . Величина  $\Theta$  зависит в конечном счете от сил связи между атомами и растет с их увеличением (чему отвечает увеличение температуры плавления объекта), колеблясь в пределах  $200$ — $800^{\circ}\text{K}$ . Принимая, что  $\{\Phi(x) + x/4\} \approx 1$  и учитывая, что в (27)  $\sin \vartheta/\lambda$  измеряется в  $10^8$  см, получим для  $B$  при  $T = 293^{\circ}\text{K}$ :

$$B \approx \frac{3,5 \cdot 10^6}{A\Theta^2}. \quad (30)$$

Зная  $B$ , можно оценить  $\Theta$ , и наоборот. По этой формуле для органических структур из  $B=4$  получается  $\Theta$  порядка  $300^{\circ}\text{K}$ . Для силикатов найдено  $\Theta$  порядка  $500$ — $800^{\circ}$ , т. е. при среднем атомном весе входящих в них атомов порядка 20 получим  $B \approx 0,5$ — $1$ , что согласуется с экспериментом. Для неорганических солей  $B$  — величина порядка 2. Наличие в структуре тяжелых атомов, изменяющее средний вес атома в структуре, уменьшает «обычное» значение  $B$  примерно на единицу.

Температурный фактор, спадающий в зависимости от  $\sin \vartheta/\lambda$  по экспоненциальному закону, уменьшает интенсивность дальних отражений.

Температурный фактор в электронографии. Предыдущий пункт о вычислении температурного фактора основан целиком на рентгенографических данных. Не подлежит никакому сомнению, что тепловое движение играет точно такую же роль и должно точно так же учитываться в электронографии, т. е. что температурный множитель  $e^{-B(\sin \vartheta/\lambda)^2}$  имеет одинаковый вид при исследовании одной и той же структуры и рентгенографическим, и электронографическим методами<sup>1</sup>. Однако относительная роль температурного фактора в электронографии несколько меньше, так как сам по себе атомный фактор  $f_{\text{эл}}$  спадает быстрее, чем рентгеновский фактор  $f_{\text{р}}$ .

<sup>1</sup> Незначительная разница в величине  $B$  может происходить от того, что эффективная «температура» для микрокристаллов, используемых в электронографии, возможно, несколько выше реальной температуры опыта из-за их малости.

Немногочисленные экспериментальные данные, изложенные в книге З. Г. Пинскера [1, 4], подтверждают возможность применения в электронографии формул (25) и (27а,б), выведенных для рассеяния рентгеновых лучей в веществе. Однако были бы весьма желательными дальнейшие исследования в этой области. Следует отметить, что ни в одной работе по атомному рассеянию при вычислении теоретического хода  $f_{\text{эл}}$ -кривой температурный фактор не учитывался, хотя для дальних отражений он играет заметную роль.

При электронографических исследованиях, особенно органических кристаллов, учет температурного фактора  $f_T$  улучшает согласование экспериментальных и вычисленных значений амплитуд (см. главу V).

В заключение можно сделать еще одно замечание относительно вычислений величины  $B$  как в рентгенографии, так и в электронографии. В (28) входит «масса» атома  $m$ . При выводе (28) и других формул рассеяния, учитывающих тепловое движение, в рентгенографии не принимается во внимание тот факт, что масса сосредоточена в основном в ядре и что электронная оболочка может не колебаться как одно целое с ядром. В действительности, повидимому, ядро может увлекать за собой лишь ближайшие, внутренние электроны, внешние же следуют за этими колебаниями в меньшей степени (и наоборот). Разумеется, учет этого обстоятельства оказался бы крайне сложным, в принципе он свелся бы к различной величине  $B$  для различных электронных оболочек и для ядра. В электронографии на  $e^{-M}$  следует умножать формулу (16) целиком, если же принять во внимание сказанное, то, возможно,  $Z$  и  $f_T$  в этой формуле могут иметь различные температурные множители.

## § 5. Структурная амплитуда

Вычисление структурной амплитуды через атомные амплитуды. Структурная амплитуда, т. е. рассеяние от одной ячейки данного кристалла, определяется выражением (I, 12):

$$\Phi_{hki} = \int_{\Omega} \varphi(\mathbf{r}) e^{2\pi i (\mathbf{r} \cdot \mathbf{H})} dV, \quad (31)$$

получающимся из общего выражения (10), в котором при рассеянии от решетки  $\mathbf{s}$  принимает только значения, равные  $2\pi\mathbf{H}$ ;  $K$  положено равным единице, так как обычно при расчетах пользуются относительными значениями амплитуд. Заменяя потенциал ячейки  $\varphi(\mathbf{r})$  суперпозицией потенциалов атомов (см. главу I, § 3):

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i),$$

и подставляя эту сумму в (31), получим, что (31) распадается на сумму интегралов Фурье по атомам с фазовым множителем  $e^{i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_i}$  (I, 17), т. е. что структурная амплитуда  $\Phi_{hkl}$  равна:

$$\Phi_{hki} = \sum_i f_{\text{эл}i} e^{2\pi i (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{H})}. \quad (32)$$

Это выражение тождественно выражению для рентгеновской структурной амплитуды  $F_{hkl}$  при замене  $f_{эл}$  на  $f_p$ . Если учитывается и температурный множитель, то под  $f_{эл}$  в (32) следует понимать  $f_{элT}$  по формуле (25).

Заметим, что аналогично формуле (16), связывающей атомные амплитуды  $f_{эл}$  и  $f_p$ , существует формула, связывающая структурные амплитуды  $\Phi_{hkl}$  и  $F_{hkl}$ . Для получения ее, аналогично (16), в уравнение Пуассона (12) следует подставить потенциал и заряды не одного атома, а ячейки в целом. Тогда (ср. вывод, данный на стр. 97—98)

$$\Phi_{hkl} = \frac{2me^2}{h^2} \frac{Z_{hkl} - F_{hkl}}{|H|^2}, \quad (33)$$

где  $Z_{hkl}$  — амплитуда рассеяния от ядер, получаемая при подстановке в уравнение (32)  $Z_i$  вместо  $f_{эл_i}$ . Эта формула связывает абсолютную величину структурных амплитуд для электронов  $\Phi_{hkl}$  (32), для рентгеновых лучей  $F_{hkl}$  [(32) с подстановкой туда  $f_p$ ] и амплитуд рассеяния  $Z_{hkl}$  от ядер атомов. Разумеется, использовать уравнение (33) для практических расчетов  $\Phi_{hkl}$  нецелесообразно, однако это соотношение интересно принципиально. На основе его можно, например, по экспериментальным значениям  $\Phi_{hkl}$  и  $F_{hkl}$  находить распределение заряда ядер, суммируя ряд Фурье с амплитудами

$$Z_{hkl} = |H|^2 \frac{h^2}{2me^2} \Phi_{hkl} + F_{hkl}. \quad (34)$$

Учет элементов симметрии кристалла. В общем случае кристаллов, не имеющих центра симметрии, расчет структурной амплитуды (32) сводится к вычислению действительной и мнимой частей ее  $A$  и  $B$ :

$$\Phi = A + iB; \quad (35a)$$

$$A = \sum_i f_{эл_i} \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i); \quad (35б)$$

$$B = \sum_i f_{эл_i} \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i). \quad (35в)$$

Выражение для структурной амплитуды можно интерпретировать иначе, пользуясь не понятиями мнимой и действительной части, а понятиями модуля и фазы, что лучше передает физический смысл явления («сдвиг» гармоник). Однако это менее удобно при расчетах. Фаза  $\alpha$  может быть найдена из (35б) и (35в) по соотношению:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{B}{A}. \quad (36a)$$

Таким образом,

$$A = |\Phi| \cos \alpha \quad \text{и} \quad B = |\Phi| \sin \alpha, \quad (36б)$$

а модуль амплитуды равен:

$$|\Phi| = \sqrt{A^2 + B^2}.$$

Элементы симметрии кристалла, определяемые его пространственной группой, связывают координаты атомов, расположенных в ячейке, опре-

деленными соотношениями. Например, при наличии центра симметрии и выбора в нем начала координат, кроме атома, находящегося в точке  $r_i$ , всегда есть атом в точке  $-r_i$ , и тогда (32) принимает вид:

$$\Phi_{hkl} = 2 \sum_i f_{\text{эл}i} \cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i). \quad (37)$$

В соответствии с этим,  $B$  (35в) обращается в нуль, а  $|\Phi_{hkl}|$  равно  $A$ , но может иметь знак плюс или минус. Выражения для структурных факторов приведены для каждой пространственной группы в Интернациональных таблицах [19, 20], удобные для работы упрощенные формулы даны Беловым [1, 10; 21]. В этих формулах наличие простых или скользящих плоскостей симметрии в пространственной группе сказывается таким образом, что выражения для косинусов или синусов в формулах (35б), (35в) и (37) для многих групп преобразуются к произведениям типа:

$$\frac{\cos 2\pi hx}{\sin 2\pi ky} \frac{\cos 2\pi ky}{\sin 2\pi lz}.$$

Единичные амплитуды. При рассмотрении некоторых вопросов структурного анализа (для определения знаков амплитуд из опытных данных, для ускоренного вычисления знаков структурных амплитуд и их модулей) пользуются представлением об единичных амплитудах. Единичная структурная амплитуда равна:

$$\hat{\Phi}_{hkl} = \frac{\Phi_{hkl}}{\sum_i f_{\text{эл}i}} = \frac{\sum_i f_{\text{эл}i} e^{2\pi i(r_i H)}}{\sum_i f_{\text{эл}i}}. \quad (38a)$$

$\sum_i f_{\text{эл}i}$  в знаменателе представляет собой максимально возможное значение структурной амплитуды (числителя), поэтому когда все атомы рассеивают в фазе,  $e^{2\pi i(r_i H)} = 1$  и  $\hat{\Phi}_{hkl} = 1$ . Во всех других случаях  $|\hat{\Phi}_{hkl}|$  меньше единицы и указывает величину рассеяния в долях максимально возможного, принятого за единицу. Уравнение (38a) можно представить в виде:

$$\hat{\Phi}_{hkl} = \sum_i n_{\text{эл}i} e^{2\pi i(r_i H)}, \quad n_{\text{эл}i} = \frac{f_{\text{эл}i}}{\sum_i f_{\text{эл}i}}, \quad (38б)$$

где  $n_{\text{эл}i}$  — доли рассеяния от каждого атома по отношению к общей рассеивающей силе всех атомов ячейки — почти постоянные, слабо зависящие от  $(\sin \theta/\lambda)$  величины. Таким образом, смысл введения единичной амплитуды состоит в исключении влияния спада  $f$ -кривых, уменьшающего величины всех амплитуд с увеличением  $\sin \theta/\lambda$ , т. е. с увеличением индексов  $h, k, l$ . Малые по абсолютной величине дальние амплитуды могут быть велики как единичные и могут оказаться особенно характерными для данной структуры.

Вычисление единичных амплитуд упрощается, если принять представление о подобии хода  $f$ -кривых разных атомов, которое в действительности не точно, но для предварительных расчетов весьма удобно. В рентгенографии для этого приближенно полагают, что  $f_p$ -кривые

разных атомов для всех  $\sin \vartheta/\lambda$  могут быть представлены через единичную  $\hat{f}_p$ -кривую, так что для данного атома номера  $Z$

$$f_{pZ}(\sin \vartheta/\lambda) = Z\hat{f}_p(\sin \vartheta/\lambda).$$

Тогда, если в общем случае

$$\hat{F}_{hkl} = \sum_i n_{p_i} e^{2\pi i(r_i u)}; \quad n_p = \frac{f_p}{\sum_i f_{p_i}}, \quad (39a)$$

то, при условии подобия хода  $f$ -кривых,

$$n_p = \frac{Z\hat{f}_p}{\sum_i Z_i \hat{f}_p} = \frac{Z}{\sum Z_i}, \quad (39б)$$

т. е. отношение атомных амплитуд заменяется отношением атомных номеров. При этом  $n_p$  оказываются не зависящими от  $\sin \vartheta/\lambda$  постоянными величинами, в то время как  $f_p$ , входящие в выражение для обычной структурной амплитуды, зависят от  $\sin \vartheta/\lambda$  и для каждого отражения  $hkl$  должны находиться по  $f$ -кривым. Это значительно ускоряет расчеты.

В электронографии, как было указано,  $f_{\text{эл}} \sim Z^{1/3}$  при  $s \rightarrow 0$ ; при возрастании  $s$  значения  $f_{\text{эл}} \sim Z^b$ , причем величина  $b$  приближается к единице. Следует отметить, что область  $\sin \vartheta/\lambda$ , где  $f_{\text{эл}}$  пропорционально  $Z^{1/3}$ , мала; для дальних  $\sin \vartheta/\lambda$  значение  $f_{\text{эл}} \sim Z$ , а в среднем, как показано в работе автора [12],  $f_{\text{эл}}$  пропорционально  $Z^b$ , и  $b$  близко к 0,75. Тогда с достаточной степенью приближения вместо (38б) и (39б) получим

$$n_{\text{эл}} = \frac{Z^{0,75}}{\sum_i Z_i^{0,75}}. \quad (40)$$

Следует отметить, что выражение (40), ускоряющее подсчет знаков, для слабых амплитуд может приводить к ошибкам вследствие приближительности представления о подобии хода  $f$ -кривых. Для слабых амплитуд следует при окончательных расчетах использовать уравнение (32). Единичные амплитуды в электронографии были, например, использованы при исследовании структуры моногидрата хлористого бария [V, 1]. Более важный, чем для ускорения расчетов, аспект их применения заключается в определении знаков амплитуд прямыми методами (см. стр. 169). Существуют способы [см. главу IV, § 7] нахождения значений единичных амплитуд из опыта, без пользования теоретическими  $f$ -кривыми

## § 6. Интенсивность отражений от идеального монокристалла

В этом параграфе разбирается вопрос об интенсивности отражения монохроматической волны при диффракции электронов от одиночного, идеально образованного кристаллика, рассеивающего кинематически. Реальные препараты, как указывалось в главе II, являются мозаичными «монокристалльными» пленками, либо текстурами, либо неупорядоченными агрегатами таких кристалликов; следовательно, в чистом

виде этот случай встречается редко. Однако он принципиально важен и является промежуточным этапом для вычисления интенсивностей электронограмм от реальных пленок.

Приступая к рассмотрению вопроса о кинематическом рассеянии электронов в кристалле, нужно сделать одно предварительное замечание. Выше уже говорилось о том, что сущность кинематической теории состоит в пренебрежении вторичным рассеянием уже рассеянных волн, что описывается приближением Борна (см. стр. 91). Следует указать, что под термином «приближение Борна» обычно понимается применение этого приближения только к решению задачи об атомном рассеянии. При рассмотрении рассеяния от кристалла в целом мы используем «атомное» приближение Борна (поскольку вводим в расчет атомные амплитуды  $f_{эл}$ , вычисленные в этом приближении). Однако по сути дела мы будем применять его еще раз — в другом аспекте, т. е. пренебрегать вторичным рассеянием пучков, порожденных и распространяющихся в данном объеме кристаллического вещества.

Интенсивность рассеяния от кристалла определяется общим выражением (I, 30), которое тождественно (11а). Это выражение можно записать в форме:

$$J_{hkl}(h_1 h_2 h_3) = \frac{J_0}{r^2} |\Phi_{hkl}|^2 |D(h_1 h_2 h_3)|^2. \quad (41a)$$

Здесь  $\Phi$  — абсолютная величина амплитуды рассеяния от элементарной ячейки; она имеет размерность [см]. Если подсчитывать  $\Phi$ , пользуясь безразмерными величинами  $f_{эл}$  в  $r$ -единицах, то в (41а), согласно формулам (16а,б), дополнительно войдет размерный коэффициент  $k^2 = (2,393 \cdot 10^{-8})^2 \text{ см}^2$ . Функция  $|D|^2$ , согласно (II, 5), имеет вид:

$$|D(h_1 h_2 h_3)|^2 = \prod_{i=1,2,3} \frac{\sin^2 \pi A_i h_i}{(\pi a_i h_i)^2}, \quad (41б)$$

где  $A_1, A_2, A_3$  — линейные размеры кристалла;  $a_i$  — ребра элементарной ячейки,  $h_i$  — расстояния в обратном пространстве от центра данного узла обратной решетки. Напомним, что  $\frac{A_i}{a_i} = N_i$  — число ячеек вдоль данного ребра кристалла. Интеграл от каждого из сомножителей (41б), согласно (II, 6), равен:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |D_i|^2 dh_i = \int \frac{\sin^2 \pi A_i h_i}{(\pi a_i h_i)^2} = \frac{A_i}{a_i^2}, \quad (42)$$

а значение каждого из них в максимуме (т. е. при  $h_i = 0$ ) равно:

$$|D_i(0)|^2 = \left\{ \frac{\sin^2 \pi A_i h_i}{(\pi a_i h_i)^2} \right\}_{h_i \rightarrow 0} = \frac{A_i^2}{a_i^2} = N_i^2. \quad (43)$$

Интегральная интенсивность пучка, рассеянного одиночным идеальным монокристаллом [22]. Если какая-либо плоскость кристаллика попадает в отражающее положение, то на

экране электронографа возникает диффракционный максимум, который отвечает сечению соответствующей интерференционной области сферой отражения. Распределение интенсивности в этом максимуме определяется значениями интенсивности  $J(h_1 h_2 h_3)$  (41а), т. е. значениями интерференционной функции  $|D(h_1 h_2 h_3)|^2$  в этом сечении. Для вычисления интегральной интенсивности следует взять интеграл по значениям интенсивности данного диффракционного максимума на экране (рис. 70):

$$I_{hkl}(h_3) = \int J_{hkl}(h_1 h_2 h_3) dx_1 dx_2,$$

где  $dx_1$  и  $dx_2$  — элементы длины на экране или на снимке. Подставляя сюда  $J_{hkl}$  по формуле (41а) и имея в виду, что  $r$  в ней есть не что иное, как расстояние  $L$  от препарата до экрана, получим

$$I_{hkl}(h_3) = \frac{J_0 |\Phi_{hkl}|^2}{L^2} \int |D(h_1 h_2 h_3)|^2 dx_1 dx_2. \quad (44)$$

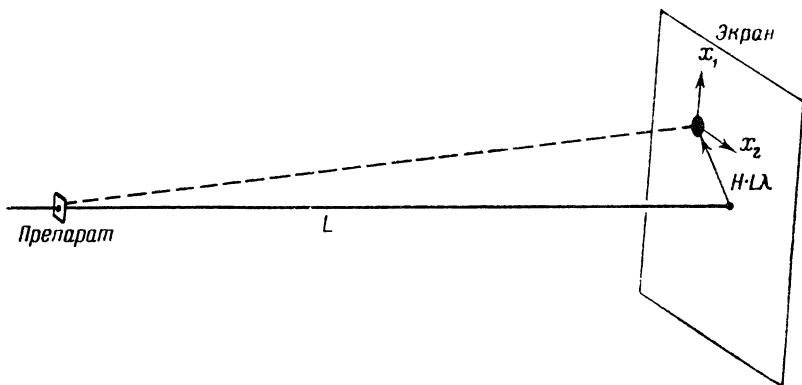


Рис. 70. Схема к расчету интегральной интенсивности отражения.

Расстояния в обратном пространстве представлены на экране в масштабе  $L\lambda$ , следовательно  $dx_1 = L\lambda dh_1$ ,  $dx_2 = L\lambda dh_2$ . Интегрируя в плоскости экрана выражение (44) в этих двух направлениях и учитывая, что величина  $|D|^2$  в третьем направлении (перпендикулярно к экрану) определяется формулой (41б), получим, согласно (42):

$$I_{hkl}(h_3) = \int J_{hkl}(h_1 h_2 h_3) L\lambda dh_1 L\lambda dh_2 = J_0 \lambda^2 |\Phi_{hkl}|^2 \frac{A_1 A_2}{a_1^2 a_2^2} \frac{\sin^2 \pi A_3 h_3}{(\pi a_3 h_3)^2}. \quad (45а)$$

Введем обозначения:  $S = A_1 A_2$  — площадь кристалла,  $V = A_1 A_2 A_3$  — его объем,  $\Omega = a_1 a_2 a_3$  — объем ячейки. Тогда

$$\frac{I_{hkl}(h_3)}{J_0 S} = \lambda^2 \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|^2 \frac{\sin^2 \pi A_3 h_3}{\pi^2 h_3^2}. \quad (45б)$$

Беря значение  $I_{hkl}$ , отвечающее углу правильного отражения, т. е. пересечению сферой отражения узла  $hkl$  в максимуме (при  $h_3 = 0$ ), получим, согласно формуле (43), вместо выражения (45а):

$$I_{hkl} = J_0 \lambda^2 \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|^2 V A_3 \quad (45в)$$

или

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = \lambda^2 \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|^2 A_3^2. \quad (45г)$$

Напомним, что  $J_0$  — интенсивность начального пучка — определяется как  $\left[ \frac{\text{число частиц}}{\text{см}^2} \right]$ , а  $I_{hkl}$  — интегральная интенсивность — как [число частиц]. Запись в форме (45г) дает отношение величин равной размерности, поскольку  $J_0 S$  — начальная интенсивность, захваченная площадью кристалла, определяется, как и  $I_{hkl}$ , числом частиц. Отношение  $I_{hkl}/J_0 S$  можно назвать интегральным коэффициентом отражения. Таким образом, формула (45г) имеет ясный физический смысл: отношение рассеянной интегральной интенсивности к начальной, полученной кристаллом из первичного пучка<sup>1</sup>, пропорционально квадрату структурной амплитуды и квадрату толщины кристалла  $A_3$ .

В главе II уже было указано, что рассеяние реальным «монокристалльным» препаратом нельзя объяснить иначе, как рассеяние на «мозаике» из монокристаллов. Поэтому формула (45а—г) редко отвечает реальным условиям эксперимента. Однако она отражает сущность явлений, происходящих в отдельном блоке мозаики, который уже можно принять идеальным. Заметим, что если блок мозаики (идеальный монокристалл) стоит точно в отражающем положении ( $h_3 = 0$ ), то  $I_{hkl}$  имеет максимальную величину, т. е. выражение (45в) является максимумом общего выражения (45а). При максимальном значении интерференционной функции идеальный кристаллик может дать только два (не считая следа первичного пучка) отражения, поскольку в общем случае сферу можно провести только через три точки (центры узлов 000,  $h_1 k_1 l_1$  и  $h_2 k_2 l_2$ ). При этом возможно случайное пересечение сферой других интерференционных областей, однако не в их максимуме.

Критерий перехода от кинематического рассеяния к динамическому. Рассеяние можно считать кинематическим при  $I_{hkl} \ll J_0 S$ , например если  $I_{hkl}$  в (45г) составляет не более нескольких процентов от  $J_0 S$ . Равенство  $I = J_0 S$  будет означать уже переход в область динамического рассеяния, поскольку рассеянный пучок при этом сравним по интенсивности с первичным. Поэтому можно найти толщину блока  $A'_3$ , отвечающую переходу от кинематического к динамическому рассеянию [22]. При этом должно соблюдаться соотношение:

$$\lambda \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right| A'_3 \approx 1. \quad (46a)$$

Прежде чем сделать некоторые оценки, интересно отметить, что полученное нами из соображений кинематической теории выражение (45б) совпадает (как это и должно быть) с предельным случаем формул динамической теории при малой толщине кристалла [23] (см. § 8 этой

<sup>1</sup> Обычно пучок имеет сечение  $S'$ , большее площади кристалла  $S$ , тогда кристаллик «кушается» в пучке и получает из него интенсивность  $J_0 S$ . Если же сечение пучка меньше площади кристаллика, то в формулах (45б) и (45г)  $S = S'$ , т. е. равно площади, облучаемой пучком (его сечению), а не площади кристаллика. Соответственно в формуле (45в)  $V$  в этом случае — тот объем кристалла, в котором идет пучок.



главы, стр. 137). Критерий перехода от кинематического к динамическому рассеянию по [23] таков:

$$\lambda \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right| A'_3 \approx \frac{\pi}{2}, \quad (466)$$

что по порядку величины совпадает с (46а). Поскольку в (46а) и (46б) входит структурная амплитуда  $\Phi_{hkl}$  (32), пропорциональная атомной амплитуде  $f_{эл}$ , а  $f_{эл}$  возрастает с атомным номером, то ясно, что кристаллы с тяжелыми атомами с возрастанием толщины скорее будут вступать в область динамического рассеяния. Строго говоря, ввиду того, что  $A'_3$  обратно пропорционально  $\Phi_{hkl}$ , в действительности критическая толщина неодинакова и для различных порядков отражений, она возрастает с увеличением  $\sin \vartheta/\lambda$ . Поэтому прежде всего с увеличением толщины кристаллика перестают подчиняться формулам кинематической теории ближние отражения с малыми  $hkl$ , и лишь позже — дальние. Однако для примерной оценки величины  $A'_3$  этим можно пренебречь, беря значения амплитуд при средних  $\sin \vartheta/\lambda$ . Для средних  $\sin \vartheta/\lambda$  (равных примерно  $0,3 \cdot 10^8$  см)  $f_{эл}$  по абсолютной величине составляют для легких атомов около  $1 \cdot 10^{-8}$  см, для тяжелых  $5 \cdot 10^{-8}$  см.

Оценим в качестве примера толщины, при которых происходит переход от кинематического рассеяния к динамическому в кристаллах металлов с кубическими гранцентрированными решетками. Для них  $\Phi = 4f_{эл}$  (все атомы рассеивают в одной фазе). Критические толщины кристалла при  $\lambda \approx 0,05 \text{ \AA}$  по (46а) оказываются для золота около  $50 \text{ \AA}$ , для серебра около  $100 \text{ \AA}$  и для алюминия — около  $200 \text{ \AA}$ , что согласуется с подсчетами Блекмана [23].

Сравним эти оценки с экспериментальными данными И. И. Ямзина и Э. Г. Пинскера [6], а также Леннандера [7], измерявших интенсивности на поликристаллических образцах указанных металлов, полученных возгонкой в вакууме. Толщины образцов вычислялись из веса распыляемого металла и геометрических параметров. Отдельно по полуширине дифракционных линий вычислялся средний размер кристаллических блоков  $L$ . В первой работе [6] образцы алюминия имели  $L = 120\text{—}170 \text{ \AA}$ , во второй [7]  $L = 100\text{—}120 \text{ \AA}$ , т. е. меньше критического размера в  $200 \text{ \AA}$ , определенного выше, и найдено было хорошее согласие интенсивностей, вычисленных по формулам кинематической теории с опытом. Удовлетворительное согласие опытных данных с кинематическими расчетами (при незначительных отклонениях) наблюдалось и для серебра, образцы которого имели размеры блоков  $L = 40\text{—}75 \text{ \AA}$  [6] и  $L = 55\text{—}75 \text{ \AA}$  [7], тогда как критический размер  $A_3$  по (46а) составляет около  $100 \text{ \AA}$ . Отклонения интенсивностей от теоретических значений в сторону, характерную для динамического рассеяния, т. е. в сторону пропорциональности  $I$  не  $f_{эл}^2$ , а  $f_{эл}$  (см. § 8) были отмечены для золота, для которого размер исследуемых кристалликов  $L$  составлял  $40\text{—}45 \text{ \AA}$  [6] и  $45\text{—}60 \text{ \AA}$  [7].

Эти размеры для золота как раз совпадают с критической толщиной  $A_3 \approx 50 \text{ \AA}$ , найденной по (46а) и отвечающей переходу от кинематического к динамическому рассеянию. Надо, впрочем, также иметь в виду меньшую справедливость приближения Борна для отдельного атома золота (ввиду большого  $Z=79$ ), что также способствует указанным отклонениям. Тот факт, что наблюдаемые для Au (и в меньшей степени для Ag) интенсивности, не будучи пропорциональными  $f_{\text{эл}}^2$ , не достигают и пропорциональности  $f_{\text{эл}}$ , а имеют промежуточный тип зависимости, можно объяснить полидисперсностью образцов. Действительно, ориентировочная оценка по полуширине линий дает сведения лишь о среднем размере блоков, тогда как в реальном образце весьма вероятно распределение блоков по размерам. Блоки, имеющие размер выше критического, рассеивают динамически, ниже критического — кинематически, и суммарная интенсивность имеет промежуточный характер (подробнее об этом см. § 8).

Интересно отметить, что в большинстве опытов [6, 7] расчетная толщина пленки оказывалась больше размера кристалликов и составляла величину от 100 до 400  $\text{\AA}$ . Следовательно, вдоль толщи пленки размещалось несколько блоков. Однако в электронографических исследованиях возможны и другие случаи — когда размер разросшихся вследствие тех или иных причин кристалликов может быть больше средней расчетной толщины пленки, причем, естественно, часть подложки остается свободной. Например, для олова толщина образцов в разных опытах [6] оказалась 130—350  $\text{\AA}$ , а размер кристалликов  $L=220\text{—}380 \text{ \AA}$ . Согласно с кинематической теорией было найдено, хотя  $A'_3$  здесь, по (46а), равно примерно 100  $\text{\AA}$ . Возможным объяснением этого может служить тот факт, что решетка олова не простая, а обладает параметрами. В этом случае формула для оценки критической толщины кристаллов должна быть модифицирована.

Динамическое рассеяние, характеризуемое очень сильными диффрактированными пучками, нередко наблюдается и на металлических препаратах типа мозаичного монокристалла, блоки которых имеют намного большую величину, чем в поликристаллических пленках. При этом может возникнуть явление вторичного рассеяния пучков в той же или в другой кристаллической фазе (см. § 8 этой главы и § 4 главы II).

Таким образом, для указанных простых структур граница перехода от кинематического рассеяния к динамическому низка и составляет  $1\text{—}2 \cdot 10^{-6}$  см. Иначе обстоит дело для структур, характеризующихся большим числом атомов в ячейке, в которых атомы занимают положения с параметрами.

Практика структурных исследований, проводимых на кристалликах с размерами  $10^{-6}\text{—}10^{-5}$  см, приводит в большинстве случаев к согласию наблюдаемых интенсивностей с вычисленными на основе кинематической теории. Для объяснения этого следует иметь в виду тот факт, что для сложных структур  $\Phi$  никогда не достигает значений  $\Sigma f_{\text{эл}}$ , как в случае кубических решеток металлов, вследствие наличия фазового множи-

теля  $e^{2\pi i(r_i H)}$  в формуле (32). Среднее квадратичное значение структурной амплитуды определяется выражением:

$$|\overline{\Phi}|^2 = \sum_i f_{эл_i}^2, \quad (47a)$$

поскольку  $|\overline{e^{2\pi i(r_i H)}}|^2 = 1$  [24]. Если структура состоит из  $n$  одинаковых атомов, то среднее значение структурной амплитуды равно:

$$\overline{\Phi} = \sqrt{|\overline{\Phi}|^2} = f_{эл} \sqrt{n}. \quad (47б)$$

На один атом в кристаллах приходится в среднем объем 20—30 Å<sup>3</sup>, т. е. объем ячейки  $\Omega$  равен приблизительно  $25 \cdot n \text{ Å}^3$ . Выражая в уравнении (46а) все величины, в том числе и  $f_{эл}$ , в  $10^{-8} \text{ см} = 1 \text{ Å}$ , и подставляя в него  $\Phi$  из уравнения (47б) и  $\Omega$ , найдем:

$$A'_3 \approx 500 \frac{\sqrt{n}}{f_{эл}}.$$

Учитывая, что наиболее сильные амплитуды  $\Phi_{hkl}$  могут в несколько раз превышать средние значения  $\overline{\Phi}$ , коэффициент 500 нужно уменьшить в 2—3 раза. Тогда

$$A'_3 \approx 200 \frac{\sqrt{n}}{f_{эл}}, \quad (48)$$

где  $f_{эл}$  выражено просто в  $10^{-8} \text{ см}$ , т. е. равно значениям, приведенным в таблицах приложения III, умноженным на 2,393. Для органических структур с  $Z=6-8$  атомный фактор  $f_{эл}$  в (48) составляет приблизительно  $(0,3-0,4) \cdot 2,393 \approx 0,8$ ; следовательно, для кристаллов с 20—25 атомами в ячейке  $A'_3 \approx 1200 \text{ Å}$ . Для таких же сложных кристаллов из атомов со средними  $Z$  величина  $f_{эл} \approx (0,7-1,0) \cdot 2,393 \approx 2$  и  $A'_3 \approx 500-600 \text{ Å}$ , для сложных кристаллов из одних тяжелых атомов  $A'_3 \approx 250-400 \text{ Å}$ . Напомним, что величина  $A'_3$  — толщина кристалликов, которой соответствует переход от кинематического к динамическому рассеянию. При толщинах кристаллов, меньших  $A'_3$ , будет чисто кинематическое рассеяние, при толщинах, превышающих  $A'_3$  или близких к  $A'_3$  — чисто динамическое. Повидимому, в пограничной области толщин подчиняться формулам динамической теории будут сначала сильные отражения (обычно с малыми  $hkl$ ), при дальнейшем увеличении толщины будут становиться «динамическими» и слабые отражения. Заметим также еще раз, что размер  $A'_3$  означает толщину блоков, а не толщину пленки. Поэтому возможны случаи, когда толщина пленки из таких блоков больше  $A'_3$ , но толщина самих блоков меньше  $A'_3$  и рассеяние останется кинематическим.

Таким образом, препараты, применяемые в электронографических структурных исследованиях и имеющие обычно толщины порядка нескольких единиц на  $10^{-6} \text{ см}$ , рассеивают в большом числе случаев кинематически. К динамическому рассеянию склонны самые простые структуры и структуры из одних тяжелых атомов при небольшом числе их в ячейке. Кинематическому характеру рассеяния способ-

ствуется уменьшение длины волны электронов (т. е. увеличение ускоряющего напряжения), увеличение сложности структуры и числа атомов в элементарной ячейке, уменьшение их атомного номера.

Граница перехода к динамическим эффектам довольно низка, что подтверждается и экспериментом.

Отметим, что формула (46а) может быть использована для оценки критического размера блоков, отвечающего переходу к динамическому рассеянию, и в рентгенографии. Здесь  $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ ; для средних  $Z$  и  $\sin \vartheta/\lambda$  значения  $f_p \approx 2 \cdot 10^{-11}$  см, т. е.  $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ . Полагая, что на один атом с рассеивающей способностью  $f_p$  приходится объем  $\Omega \approx 20-30 \text{ \AA}$ , получим из уравнения (46а) величину  $A'_3 \approx 10^4 \text{ \AA} = 10^{-1}$  см. Для сложных решеток, аналогично тому, что было показано выше для электронографии, это значение увеличится до  $10^{-3}$  см.

О некогерентности и расходимости пучка. Эти два фактора не были учтены при выводе формулы (45а—г). Однако их влиянием, как будет сейчас выяснено, можно вполне пренебречь в реальных условиях опыта.

Немонохроматичность пучка, т. е. наличие набора длин волн от  $\lambda$  до  $\lambda + \Delta\lambda$  приводит к тому, что сфера отражения (см. рис. 16, а) имеет некоторую конечную «толщину». Если эта толщина соизмерима с размером интерференционной области или больше его, то нельзя брать значение интерференционной функции  $|D_3|^2$  в максимуме или вообще при каком-то определенном значении  $h_3$ , а следует интегрировать ее по  $h_3$  в соответствии с изменением  $\lambda$ . В современных приборах, обладающих хорошей стабилизацией, некогерентность заведомо не превышает величины 0,1%, т. е.  $\Delta\lambda = 0,00005 \text{ \AA}$  при  $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$ . Используя формулу, связывающую отклонение  $\delta$  сферы отражения от плоскости с величиной вектора обратной решетки  $H$  и длиной волны  $\lambda$ :

$$\delta = H^2 \frac{\lambda}{2}, \quad (11, 36)$$

получим для «толщины» сферы  $\Delta\delta = H^2 \Delta\lambda/2$ . Эта величина увеличивается с увеличением  $H$ . Беря средние встречающиеся в опыте  $H \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ , получим  $\Delta\delta = 0,000025 \text{ \AA}^{-1}$ . Эта величина намного меньше полуширины интерференционной области, которая равна  $1/A_3$ . Например, при  $A_3 \approx 500 \text{ \AA}$  полуширина эта равна  $0,002 \text{ \AA}^{-1}$ , т. е. действительно намного больше, чем  $\Delta\delta = 0,000025 \text{ \AA}^{-1}$ . Таким образом, колебания  $\lambda$  не выводят сферу отражения из максимума интерференционной функции, и необходимости в интегрировании по  $\lambda$  нет. Следовательно, формула (45б) и другие формулы интенсивности в электронографии не нуждаются в учете некогерентности.

Рассмотрим теперь влияние расходимости пучка. Общая расходимость (сходимость) пучка  $\omega$  определяется размером диафрагмы магнитной линзы  $F$  и расстоянием линза—экран  $L'$  (рис. 71). Полагая, что размеры пучка на экране весьма малы, т. е. что он фокусируется в «точку», найдем:

$$\omega = \frac{F}{L'}. \quad (49а)$$

При  $L'$  порядка 800 мм и  $F$  порядка 1 мм расходимость  $\omega$  составит около 0,001 радиана. Но расходимость, приходящаяся на один кристаллик, будет значительно меньше. Один кристаллик не закрывает всего сечения пучка, а «купается» в нем. Согласно рис. 71,

$$\omega' \approx \frac{A_1}{L}. \quad (496)$$

Отметим, что эта формула может служить только для примерной оценки  $\omega$ , поскольку размеры пучка на экране сравнимы с  $A_1$  и даже больше этого размера. Однако чтобы выяснить, влияет ли расходимость на интенсивность, достаточно знать лишь порядок величины  $\omega'$ . Размеры кристалликов в плоскости подложки  $A_1$  (и  $A_2$ ) могут быть больше их толщины  $A_3$  и достигать величины более 500 Å.

Подставляя  $L \approx 700$  мм и  $A_1 \approx 10^{-3}$  мм, найдем, что  $\omega' \approx 10^{-6}$  радиан. Сравним эту величину с угловой шириной интерференционной области, которую обозначим  $\mu$ . Значение  $\mu$  определяется отношением линейной

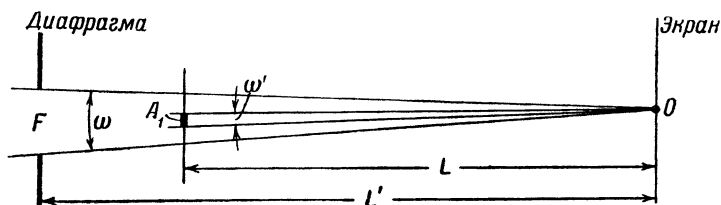


Рис. 71. Подсчет общей расходимости пучка  $\omega$  и расходимости  $\omega'$ , приходящейся на один кристаллик размером  $A_1$ .

ширины  $2/A_1$  интерференционной области к длине  $H$  вектора обратной решетки данного узла:

$$\mu = \frac{2/A_1}{H}. \quad (50)$$

Полагая  $A_1 \approx 500 \text{ Å}$  и  $H = 1 \text{ Å}^{-1}$ , найдем, что угловая ширина интерференционной области  $\mu$  равна примерно 0,004 радиана. Эта величина значительно превышает расходимость  $\omega' \approx 10^{-6}$  радиан. При такой расходимости сфера отражения почти совершенно не выводится из области максимума интерференционной функции. Следовательно, необходимости в интегрировании по углам нет, и расходимость пучка, так же как и его некогерентность, можно не учитывать при выводе формул интенсивности в электрографии.

Таким образом, даже в случае идеального кристаллического блока влиянием расходимости пучка, и еще в большей мере влиянием некогерентности, можно пренебречь. В случае же реальных электрографических препаратов действие расходимости пучка на интенсивность отражений намного перекрывается действием другого фактора — мозаичности образца.

## § 7. Интенсивность отражений от мозаичной монокристалльной пленки

Реальные электронографические препараты, дающие точечную дифракционную картину, являются, как уже неоднократно указывалось, мозаичными «монокристаллами». В просвечиваемом электронным пучком участке такой монокристалльной пленки имеется большое число<sup>1</sup> отдельных идеальных кристалликов, расположенных друг относительно друга не строго параллельно, а с некоторым угловым разбросом.

В рентгенографии при рассмотрении отражения от мозаичного монокристалла прибегают к понятию «покачивания» или «вращения» монокристалла с некоторой угловой скоростью [1, 7; 1, 8; 1, 12]. Это представление, даже в рентгенографии не всегда соответствующее условиям опыта, не имеет никакого смысла в электронографии. В электронографии кристаллики неподвижны, но имеется набор их ориентаций в пространстве.

При выводе формулы (456) для идеального монокристалла интегрирование (44) проводилось по двум направлениям в плоскости экрана, а для третьего направления, перпендикулярного к экрану, бралось соответствующее значение интерференционной функции. Наличие набора ориентаций кристалликов в пространстве приводит к следующему. Во-первых, не все кристаллики попадают в положение, отвечающее прохождению сферы отражения через максимум интерференционной функции в третьем направлении (см. рис. 72), — есть любые положения; следовательно, нужно интегрировать и по третьему направлению. Во-вторых, далеко не все кристаллики попадают в отражающее положение — часть их вообще не отражает, причем доля кристалликов, участвующих в отражении, оказывается различной для разных рефлексов.

Распределение кристалликов по углам в мозаичной пленке. В мозаичной пленке, состоящей из большого числа кристалликов, ориентации их несколько отличны. Набор этих ориентаций в некотором угловом интервале можно описать, введя понятие функции распределения кристалликов по углам  $f(\alpha)$ . Разъясним подробнее смысл этой функции. Положение любого кристаллика в мозаичной пленке, а тем самым и отражающей плоскости в нем, можно характеризовать следующим образом. Зададим направления трех осей  $X_1 X_2 X_3$  (координатный репер) идеального кристалла (рис. 72). В мозаичном кристалле существует набор ориентаций отдельных блоков. Для каждого из них ориентация определяется малым отклонением соответственных осей  $X'_1 X'_2 X'_3$  от положения исходных  $X_1 X_2 X_3$ . Повороты кристалликов вокруг оси  $X_1$  определяются углом  $\alpha_2$ , вокруг оси  $X_2$  — углом  $\alpha_3$ , вокруг оси  $X_3$  — углом  $\alpha_1$ <sup>2</sup>. Число кристалликов, приходящихся на угловые интервалы  $(\alpha_1, \alpha_1 + d\alpha_1; \alpha_2, \alpha_2 + d\alpha_2; \alpha_3,$

<sup>1</sup> Например, при сечении пучка на препарате, равном  $1 \text{ мм}^2 = 10^{14} \text{ \AA}^2$ , толщине пленки  $500 \text{ \AA}$  и среднем объеме кристаллика  $200^3 \text{ \AA}^3 \approx 10^7 \text{ \AA}^3$ , число кристалликов равно приблизительно  $5 \cdot 10^9$ .

<sup>2</sup> Таким образом,  $\alpha_3$  — проекция угла между  $X'_1$  и  $X_1$  на плоскость  $X_1 X_3$  вдоль направления  $X_2$ . Аналогично определяются и два других угла.

На рис. 73, *a* представлена схема взаимного расположения функции распределения  $f(x)$ , сферы отражения, находящейся в некотором угловом положении  $\beta$ , и интерференционной функции  $|D_3(x - \beta)|^2$  кристалликов, находящихся в положении  $x$ . Для сопоставления с  $f(x)$  интерференционная функция  $|D(h_3)|^2$  должна быть представлена также в зависимости от углов. Поскольку расстояние от узла  $hkl$  обратной решетки до узла  $000$  равно  $H_{hkl}$ , величина аргумента  $|D_3|^2$  в угловой мере есть  $h_3/H_{hkl}$  [ср. рис. 74 и формулу (54)]. Интенсивность отра-

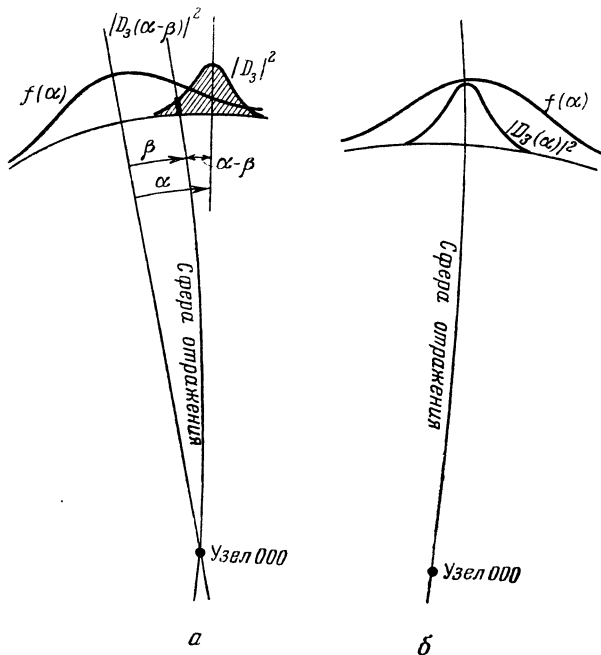


Рис. 73. Взаимное угловое расположение функции распределения  $f(x)$ , интерференционной функции  $|D_3|^2$  и сферы отражения.

*a* — в общем случае, *б* — в частном случае, когда начало отсчета находится на сфере отражения.

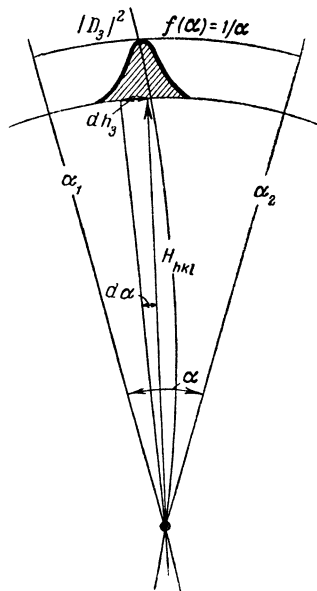


Рис. 74. Схема к расчету интенсивности отражений в случае равномерного распределения кристалликов по углам.

жения от кристалликов, находящихся в интервале  $(x, x + dx)$ , будет пропорциональна числу кристалликов, находящихся в этом положении,  $f(x) dx$ , и значению их интерференционной функции при пересечении ее сферой отражения в точке  $h_3 = H(x - \beta)$ . Интеграл интерференционной функции по всем положениям кристалликов даст величину  $G$ :

$$G(\beta) = \int |D(x - \beta)|^2 f(x) dx, \quad (53a)$$

которая является сверткой функций  $|D_3|^2$  и  $f(x)$  (см. § 3 главы 1), т. е. распределяет одну из них по закону другой. Зависимость  $G$  от угла  $\beta$  показывает, что в общем случае интенсивность отражения от мозаичного кристалла (52б) зависит от его положения относительно сферы отражения, т. е. от поворота препарата. Конкретный вид выражения для  $G(\beta)$  зависит от вида функции распределения  $f(x)$ . Для оценки

Нормирующим условием для  $f(x)$  является следующее:

$$\int f(x) dx = n = \frac{V'}{V}. \quad (54)$$

Здесь  $n$  — общее число кристалликов в пленке,  $V'$  — объем этой мозаичной пленки,  $V$  — объем отдельного кристаллика. Число кристалликов, приходящихся на угловой интервал  $(x, x + dx)$ , есть  $f(x) dx$ .

В большинстве случаев, особенно при изометрическом облике кристаллов, можно считать, что разброс одинаков во всех направлениях, т. е. что  $f(x_1) = f(x_2) = f(x_3)$ , и  $f(x)$  одинаково для всех плоскостей мозаичной пленки, которые различным образом наклонены относительно осей  $X'_1 X'_2 X'_3$ . В общем случае, который встречается редко, может быть различие в  $f(x_1)$ ,  $f(x_2)$  и  $f(x_3)$ . Вид их определяет функцию распределения  $f(x)$  для любой плоскости. Однако выявить и учесть неравномерность разброса в мозаике очень трудно.

Особый, качественно иной случай неравномерности разброса — образование текстур, когда вокруг одной из осей кристалла возможны любые ориентации.

Общая формула интегральной интенсивности для мозаичной пленки. Рассмотрим отражение от мозаичной пленки, состоящей из большого числа одинаковых кристаллических блоков [т. е. имеющих одинаковую интерференционную функцию  $|D|^2$ , описываемую формулой (41б)] и распределенных согласно функции  $f(x)$ . Поскольку, как было выяснено, разброс осей  $X'_1$  и  $X'_2$ , соответствующих направлениям  $x_1$  и  $x_2$  на экране (рис. 72), не играет роли, при подсчете интегральной интенсивности интегрирование интерференционной функции в плоскости экрана проводится согласно формулам (44), (45а), которые можно переписать в виде:

$$I_{hkl} = \frac{J_0 |\Phi_{hkl}|^2}{L^2} \left\{ \int |D(h_1 h_2)|^2 dx_1 dx_2 \right\} G = J_0 \lambda^2 |\Phi_{hkl}|^2 \frac{A_1 A_2}{a_1^2 a_2^2} G. \quad (52a, б)$$

Напомним, что  $A_i$  — линейные размеры кристалликов,  $a_i$  — периоды ячейки.

В формуле (45а)  $G$  было равно  $|D(h_3)|^2 = \frac{\sin^2 \pi A_3 h_3}{(\pi a_3 h_3)^2}$ , т. е. определялось непосредственно значением интерференционной функции  $|D_3|^2$  кристалла в третьем направлении в месте пересечения ее сферой отражения. Теперь имеется набор кристаллических блоков, и для каждого из них справедливо выражение (45а), однако вследствие наличия углового разброса значения  $|D(h_3)|^2$  для них различны. Интенсивность рассеяния мозаичной пленкой будет равна, следовательно, сумме значений интенсивностей, даваемых каждым блоком. Ориентация блоков и количество их, приходящееся на данный угловой интервал, описывается непрерывной функцией  $f(x)$ . Поэтому для подсчета указанной суммы следует взять интеграл от значений интерференционной функции в третьем направлении по всем положениям кристалликов, задаваемым  $f(x)$ . Это и определит величину  $G$ .



отражений от идеальных монокристаллов той же величины. Итак, согласно (52б) и (55а),

$$I_{hkl} = J_0 \lambda^2 |\Phi_{hkl}|^2 n \frac{A_1 A_2 A_3}{a_1^2 a_2^2 a_3^2} \frac{d_{hkl}}{\alpha}. \quad (55б)$$

Поскольку  $A_1 A_2 A_3 = V$  — объем кристалла, а  $n$  — число кристалликов в мозаике — равно  $V'/V$  (51), где  $V'$  — объем всей мозаичной пленки, то  $A_1 A_2 A_3 \cdot n = V'$ . Произведение  $a_1 a_2 a_3 = \Omega$  — объем элементарной ячейки. Следовательно,

$$I_{hkl} = J_0 \lambda^2 \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 V' \frac{d_{hkl}}{\alpha} \quad (56а)$$

или

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = \lambda^2 \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 t \frac{d_{hkl}}{\alpha}. \quad (56б)$$

Здесь  $t$  — средняя толщина пленки, которая не должна обязательно совпадать с толщиной блоков мозаики  $A_3$ , а может быть или меньше, или больше, или равна этой величине;  $S$  — облучаемая площадь пленки.

Оценим долю кристалликов, участвующих в отражении. Это можно сделать, зная ширину интерференционной области, которая равна  $2/A_3$ . Тогда для отражения  $hkl$  угловая ширина интерференционной области равна:

$$\mu = \frac{2/A_3}{H_{hkl}} = \frac{2d_{hkl}}{A_3}, \quad (50)$$

и доля кристалликов  $q$ , участвующих в отражении, такова:

$$q = \frac{\mu}{\alpha} = \frac{2d_{hkl}}{A_3 \alpha}.$$

Беря, например,  $A_3 = 200 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 1/15$  радиана, для  $d \approx 5 \text{ \AA}$  получаем  $q$ , близкое к единице; для  $d \approx 2 \text{ \AA}$  величина  $q \approx 0,3$ , для отражений с  $d \approx 0,7 \text{ \AA}$  величина  $q \approx 0,1$ . Пропорциональность  $q$  [и  $I$  в (56)] межплоскостному расстоянию  $d_{hkl}$  наглядно объясняется тем, что при постоянной плотности углового разброса кристалликов  $n/\alpha$  постоянной остается линейная ширина интерференционной области (рис. 75), а угловая ширина падает пропорционально  $d$  (ср. рис. 74).

Случай неравномерного распределения кристалликов по углам. Равномерное распределение кристалликов по углам является идеализированной схемой. Однако при некоторых допущениях ею можно воспользоваться для рассмотрения случая неравномерного распределения с плотностью, задаваемой  $f(x)$ .

Поскольку  $f(x)$  имеет обычно значительно ббльшую угловую ширину, чем  $|D_3|^2$ , свертка этих функций  $G$  (53а), определяющая реальную форму узлов обратной решетки, имеет вид, практически совпадающий с видом  $f(x)$ . Поэтому представление о характере  $f(x)$  в реальных мозаичных пленках можно получить, наблюдая на экране электронографа изменение интенсивности точечного пятна при очень медленном повороте препарата, или производя ряд последовательных снимков под мало отличающимися углами (например, через  $1/4^\circ$ ). Наиболее харак-

величины  $G$  удобно выбрать начало отсчета в сфере отражения, т. е. принять  $\varphi = 0$  (рис. 73, б). Тогда выражение (53а) примет простой вид:

$$G = \int |D_3(x)|^2 f(x) dx. \quad (53б)$$

При таком выборе начала координат сфера отражения «закрепляется» в каком-то определенном месте функции распределения и зависимость интенсивности от угла поворота в более удобной для анализа формуле (53б) не видна. Посредством функции  $G$  можно учесть при расчетах и влияние расходимости пучка, образовав  $G(\varphi)$  как свертку трех величин:  $f(x)$ ,  $|D_3|^2$  и угловой расходимости, или сначала образовав свертку  $f(x)$  и расходимости и затем подставив ее в (53а). Свертка какой-либо функции с другой очень острой функцией оставляет первую практически без изменений. Именно такой случай реализуется при свертке  $f(x)$  с острой, существующей только в малом интервале, функцией, описывающей расходимость пучка. Это приводит к выводу, который был сделан в конце предыдущего параграфа применительно к отдельному кристаллу, о том, что и в случае мозаики нет необходимости учитывать отдельно расходимость пучка.

Обратимся теперь к анализу величины  $G$  (53б).

Случай равномерного распределения кристалликов по углам. Пусть кристаллики равномерно распределены в небольшом угловом интервале  $\alpha$ , который для реальных пленок составляет 3—4° (см. главу II, § 1). Соответствующий вид  $f(x)$  изображен на рис. 74: функция  $f(x)$  внутри интервала равномерного разброса постоянна и, согласно условию (51), которое теперь будет выглядеть как  $f(x) \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} dx = n$ , будет равна  $\frac{n}{\alpha_2 - \alpha_1} = \frac{n}{\alpha}$ . Вследствие этого для всех положений сферы отражения, вдали от краев области  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $G$  перейдет в постоянную величину:

$$G = \frac{n}{\alpha} \int \frac{\sin^2 \pi A_3 h_3}{(\pi a_3 h_3)^2} dx. \quad (53в)$$

Здесь  $\alpha$  — угловая мера, а  $h_3$  — линейная в обратном пространстве. Соответствие между ними для данного узла  $hkl$  иллюстрирует рис. 74:

$$dx = \frac{dh_3}{H_{hkl}} = dh_3 d_{hkl}. \quad (54)$$

Имея в виду, что интеграл интерференционной функции в выражении (53в) по  $dh_3$  равен  $A_3/a_3^2$ , получим:

$$G = \frac{n A_3}{a_3^2} \frac{d_{hkl}}{\alpha}. \quad (55а)$$

Это значение в расчете на один кристаллик, т. е. при  $n = 1$ , меньше  $N_3^2 = A_3^2/a_3^2$ , поскольку  $d_{hkl}/\alpha$  меньше  $A_3$ . Поэтому и интенсивности отражений от мозаичной пленки будут меньше, чем интенсивности

отражений от идеальных монокристаллов той же величины. Итак, согласно (52б) и (55а),

$$I_{hkl} = J_0 \lambda^2 |\Phi_{hkl}|^2 n \frac{A_1 A_2 A_3}{a_1^2 a_2^2 a_3^2} \frac{d_{hkl}}{\alpha}. \quad (55б)$$

Поскольку  $A_1 A_2 A_3 = V$  — объем кристалла, а  $n$  — число кристалликов в мозаике — равно  $V'/V$  (51), где  $V'$  — объем всей мозаичной пленки, то  $A_1 A_2 A_3 \cdot n = V'$ . Произведение  $a_1 a_2 a_3 = \Omega$  — объем элементарной ячейки. Следовательно,

$$I_{hkl} = J_0 \lambda \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 V' \frac{d_{hkl}}{\alpha} \quad (56а)$$

или

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = \lambda^2 \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 t \frac{d_{hkl}}{\alpha}. \quad (56б)$$

Здесь  $t$  — средняя толщина пленки, которая не должна обязательно совпадать с толщиной блоков мозаики  $A_3$ , а может быть или меньше, или больше, или равна этой величине;  $S$  — облучаемая площадь пленки.

Оценим долю кристалликов, участвующих в отражении. Это можно сделать, зная ширину интерференционной области, которая равна  $2/A_3$ . Тогда для отражения  $hkl$  угловая ширина интерференционной области равна:

$$\mu = \frac{2/A_3}{H_{hkl}} = \frac{2d_{hkl}}{A_3}, \quad (50)$$

и доля кристалликов  $q$ , участвующих в отражении, такова:

$$q = \frac{\mu}{\alpha} = \frac{2d_{hkl}}{A_3 \alpha}.$$

Беря, например,  $A_3 = 200 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 1/15$  радиана, для  $d \approx 5 \text{ \AA}$  получаем  $q$ , близкое к единице; для  $d \approx 2 \text{ \AA}$  величина  $q \approx 0,3$ , для отражений с  $d \approx 0,7 \text{ \AA}$  величина  $q \approx 0,1$ . Пропорциональность  $q$  [и  $I$  в (56)] межплоскостному расстоянию  $d_{hkl}$  наглядно объясняется тем, что при постоянной плотности углового разброса кристалликов  $n/\alpha$  постоянной остается линейная ширина интерференционной области (рис. 75), а угловая ширина падает пропорционально  $d$  (ср. рис. 74).

Случай неравномерного распределения кристалликов по углам. Равномерное распределение кристалликов по углам является идеализированной схемой. Однако при некоторых допущениях ею можно воспользоваться для рассмотрения случая неравномерного распределения с плотностью, задаваемой  $f(x)$ .

Поскольку  $f(x)$  имеет обычно значительно бóльшую угловую ширину, чем  $|D_3|^2$ , свертка этих функций  $G$  (53а), определяющая реальную форму узлов обратной решетки, имеет вид, практически совпадающий с видом  $f(x)$ . Поэтому представление о характере  $f(x)$  в реальных мозаичных пленках можно получить, наблюдая на экране электронографа изменение интенсивности точечного пятна при очень медленном повороте препарата, или производя ряд последовательных снимков под мало отличающимися углами (например, через  $1/4^\circ$ ). Наиболее харак-

терным является следующий случай: постепенное возникновение пятна, возрастание интенсивности до максимума и далее постепенное спадание до нуля. Следовательно, функция распределения подобна гауссовской (см. рис. 73, 76 и 77). Конечно, не исключены и другие случаи, напри-

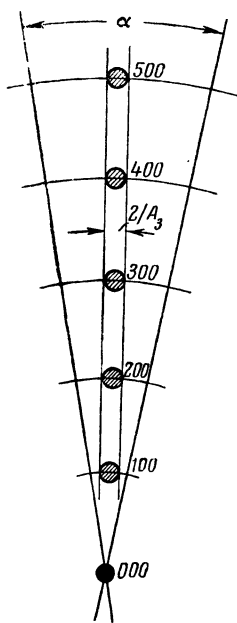


Рис. 75. Схема, иллюстрирующая уменьшение доли кристалликов в мозаичной пленке, участвующих в отражении, с увеличением порядка отражения.

При постоянной линейной ширине интерференционных областей  $2/A_3$  их угловая ширина составляет все меньшую долю эффективного углового разброса  $\alpha$ .

Первый случай (рис. 76, а), когда угловые пределы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , где  $f(\alpha) > 0$ , много больше ширины интерференционной области. Тогда ввиду того, что участок интегрирования, где интерференционная функция не равна нулю, значительно меньше всего углового интервала существования  $f(\alpha)$ , можно считать функцию  $f(\alpha)$  в нем постоянной и вынести за знак интеграла:

$$G \approx f(\alpha) \int \frac{\sin^2 \pi A_3 h_3}{(\pi a_3 h_3)^2} d\alpha = f(\alpha) \frac{A_3}{a_3^2} d_{hkl}. \quad (57)$$

Заметим, что, строго говоря, для последовательных порядков отражения выносимая за знак интеграла величина  $f(\alpha)$  не одинакова,

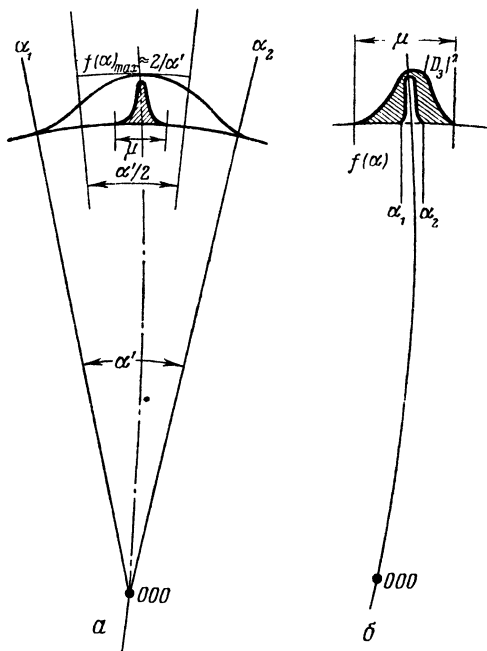


Рис. 76. Соотношение между угловой шириной  $\alpha'$  функции  $f(\alpha)$  и угловой шириной интерференционной области  $\mu$ .

а — случай, когда  $\alpha' > \mu$ , б — когда  $\alpha' < \mu$ .

мер срастание под небольшим углом двух мозаик. Тогда  $f(\alpha)$  будет иметь два максимума. Снимки от таких препаратов будут непригодны для оценки или измерения интенсивностей.

Рассмотрим два крайних случая для функции  $f(\alpha)$  указанного вида.

поскольку сфера отражения имеет некоторую кривизну и углы  $\alpha_{hkl}$  различны (рис. 77). Однако для достаточно медленно изменяющейся  $f(x)$  этим можно пренебречь.

Естественнее всего проводить съемку электронограммы при максимальном значении интенсивности большинства отражений. Обычно для функций вида «колокола», к которым принадлежит  $f(x)$ , высота в максимуме вдвое выше среднего значения. Поэтому (см. рис. 76,а) можно принять:

$$f(x)_{\max} \approx 2 \frac{1}{\alpha'} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} f(x) dx = \frac{2n}{\alpha'} . \quad (58)$$

Здесь  $\alpha' = \alpha_1 - \alpha_2$  — область существования  $f(x)$ , т. е. угловой интервал возникновения и погасания интерференционного пятна при повороте препарата.

Тогда из (57), (58) и (55)

$$G = 2 \frac{nA_3}{a_3^2} \frac{d_{hkl}}{\alpha'} , \quad (59)$$

и в формулах (56 а,б) эффективное  $\alpha = \alpha'/2$ .

Если  $f(x)$  изменяется сравнительно быстро, т. е. заключено в более узком угловом интервале, то различие значений  $f(\alpha_{i,kl})$  для разных отражений (рис. 77) может оказаться существенным. Действительно, при съемке встречающихся иногда препаратов такого типа можно заметить, что ближние и дальние рефлексы достигают максимального значения интенсивности не одновременно, а при несколько отличающихся углах наклона препарата относительно первичного пучка электронов. В таких случаях правильнее всего сделать несколько снимков под близкими углами поворота и брать для данного рефлекса максимальное из всей совокупности снимков значение интенсивности. Поскольку этому максимальному значению отвечает максимальное (постоянное) значение  $f(x)_{\max}$ , то  $G$  в уравнении (52б) будет постоянным; оценить его можно по формуле (59).

Другой предельный случай — когда угловые пределы существования  $f(x)$  значительно меньше ширины интерференционной области для всех отражений (рис. 76, б), т. е. угловой разброс кристалликов в препарате очень мал. Тогда интерференционная функция во всем интервале  $\alpha_1, \alpha_2$  близка к  $N_3^2 = A_3^2/a_3^2$ . Вынося эту функцию за знак интеграла (53б), получим, учитывая (51):

$$G = \frac{A_3^2}{a_3^2} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} f(x) dx = n \frac{A_3^2}{a_3^2} . \quad (60a)$$

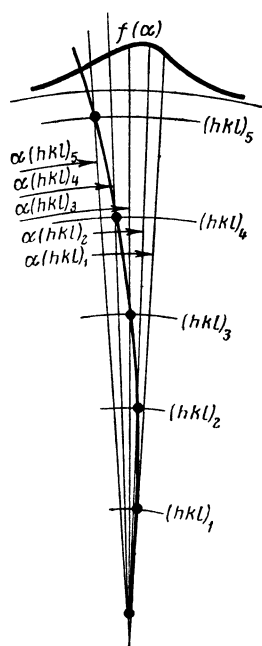


Рис. 77. Влияние кривизны сферы отражения на различие значений  $\alpha_{hkl}$  для последовательных порядков отражения.

Подставляя это выражение в (52б) и учитывая, что  $n = V'/V$ , а  $V' = St$ , где  $S$  — площадь и  $t$  — толщина пленки, найдем:

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = \lambda^2 \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|^2 t A_3. \quad (60б)$$

Если толщина пленки  $t$  совпадает с толщиной кристаллов  $A_3$ , то мы возвращаемся к случаю идеального кристалла (45г). Это вполне естественно: чем меньше угловой интервал разброса ориентаций кристалликов  $\alpha$ , тем больше мозаика приближается к идеальному кристаллу.

Промежуточный случай — примерное равенство ширины интерференционной области и функции распределения — наиболее сложен. Интенсивности рефлексов от мозаики такого типа практически невозможно использовать. Ясно (ср. рис. 75), что при этом для больших межплоскостных расстояний  $d$  функция  $G$  правильнее описывается уравнением (60а):  $G \leq nN_3^2$ . Для малых  $d$  значение  $G$  будет ближе к (59):

$$G \geq 2 \frac{nA_3}{a_3^2} \frac{d_{hkl}}{\alpha'}.$$

Таким образом, интенсивности рефлексов точечных электронограмм весьма чувствительны к характеру функции распределения и для перехода от них к величинам  $|\Phi|^2$  нужно хотя бы примерно знать вид этой функции. Наиболее удобны для исследований образцы с достаточно широким угловым разбросом ориентаций кристалликов  $\alpha' = \alpha_1 - \alpha_2$ , когда законно использование формулы для равномерного распределения кристалликов по углам (5б), с  $\alpha \approx \alpha'/2$ .

Явления, сопровождающие переход от кинематического рассеяния к динамическому. Остановимся на физическом смысле формул (56а,б) и (45а — г), описывающих кинематическое рассеяние в мозаичной пленке и в идеальном блоке мозаики.

Интегральная рассеянная интенсивность, будучи зависимой от  $\lambda^2$  и  $|\Phi/\Omega|^2$ , пропорциональна, кроме того, объему (т. е. и толщине) просвечиваемого образца. Это значит, вообще говоря, что, используя формально выражения (56а,б) и (45б,в,г), можно получить при некоторых  $t$  или  $A_3$  значения рассеянной интегральной интенсивности  $I_{hkl}$  бóльшие, чем начальная интенсивность  $J_0 S$ , что физически бессмысленно.

В случае отдельного кристаллика увеличение толщины сверх критических размеров, как выяснено выше, согласно (46а) означает неприменимость формул кинематической теории и переход к динамическому рассеянию. В этом случае амплитуда рассеянной волны внутри идеального кристалла может оказаться равной амплитуде начальной волны и фазовые соотношения между ними приведут к гашению первичной волны, т. е. к так называемой первичной экстинкции [1, 7; 1, 12].

При выводе формул (56а,б) для мозаичного монокристалла подразумевалось, что размеры блоков ниже критического размера  $A'_3$ .

Таким образом, к каждому блоку применимо кинематическое рассмотрение рассеяния. Однако при увеличении толщины образца  $t$  из уравнения (56б) можно опять получить физически невозможный результат  $I_{hkl} > J_0 S$ . Это объясняется тем, что в действительности первые же слои блоков образца, в которые вступает начальный пучок, все же ослабляют его интенсивность, т. е. экранируют следующие блоки. Происходит явление так называемой вторичной экстинкции [1, 7; 1, 12]. Развитие этого явления может вызвать вторичное отражение уже рассеянных пучков (см. § 3 главы II, а также следующий параграф этой главы). Таким образом, формулы кинематического рассеяния (56а) и (56б) для образцов большой толщины нуждаются в поправке на вторичную экстинкцию. После введения этой поправки значение  $I_{hkl}$  будет всегда меньше значения  $J_0 S$ .

Подсчеты по формулам (56а, б) показывают, что интенсивности рефлексов электронограмм от мозаичных монокристалльных образцов при толщинах  $t$  порядка  $200 \text{ \AA}$  для простых решеток и  $400\text{--}600 \text{ \AA}$  — для сложных достигают значений в несколько процентов от начальной интенсивности  $J_0 S$ . При увеличении этих толщин наступают (в соответствии с выясненными уже выше зависимостями от атомного номера, числа атомов в ячейке и размера блоков) явления динамического рассеяния или вторичного отражения. Напомним, что образец площади  $S$  может не закрывать всего сечения пучка  $S'$ . В этом случае наблюдаемые на экране интенсивности рефлексов таковы, что отношение их к начальной интенсивности равно  $I_{hkl}/J_0 S'$  — оно будет во столько раз меньше такого отношения при полном использовании пучка на образце, во сколько площадь образца  $S$  меньше площади сечения пучка  $S'$ . Этим объясняется тот факт, что встречаются точечные электронограммы как с очень большими  $I_{hkl}$  (когда  $S = S'$ ), так и со слабыми (когда  $S \ll S'$ ) интенсивностями, когда  $I_{hkl}$  составляют доли процента от  $J_0 S'$ .

Как будет выяснено ниже, препараты в виде текстур или поликристалла дают даже при  $S = S'$  рассеянные интенсивности  $I_{hkl}$  порядка десятых и сотых долей процента от начальной  $J_0 S$ , т. е. для них очень часто выполняются условия кинематической теории и весьма маловероятны как динамическое рассеяние, так и вторичная экстинкция. При использовании точечных электронограмм для целей структурного анализа требуется тщательный анализ характера рассеяния.

## § 8. Интенсивность отражений от монокристалльных пленок из крупных блоков

В крупных идеальных монокристаллах, толщины которых превышают критический размер  $A'_3$  (46а), а также в мозаичной пленке из таких блоков рассеяние имеет динамический характер, и кинематические формулы интенсивности теряют силу.

Не останавливаясь здесь на математическом выводе формул динамической теории, изложение которой можно найти в оригинальных статьях

[23; 25; 26; 11, 6] и монографиях [1, 3; 1, 4; 1, 5], воспользуемся только некоторыми результатами этой теории.

Интенсивность отражения от крупного идеального кристалла. Физический смысл динамического рассеяния заключается в том, что при взаимодействии начальной и рассеянной волны внутри кристалла устанавливается волновое поле, характер которого зависит от угла рассеяния, а также от формы кристалла. При динамическом рассеянии электронов, проходящих через плоскопараллельную кристаллическую пластинку толщиной  $A_3$ , интенсивность рассеяния под углом  $\vartheta$  определяется формулой

$$I(\vartheta) = I_0 \frac{v_h^2}{k^4} \cdot \frac{\sin^2 \left\{ \frac{1}{2} k A_3 \sqrt{(\vartheta - \vartheta_0)^2 \sin^2 2\vartheta_0 + \frac{v_h^2}{k^4}} \right\}}{(\vartheta - \vartheta_0)^2 \sin^2 2\vartheta_0 + \frac{v_h^2}{k^4}}. \quad (61a)$$

Здесь  $(\vartheta - \vartheta_0)$  — отклонение от угла правильного отражения  $\vartheta_0$ . Значению  $\vartheta = \vartheta_0$  соответствует, как обычно, пересечение сферой отражения узла обратной решетки. При  $\vartheta \neq \vartheta_0$  параметром неточности выполнения условия правильного отражения в динамической теории служит величина  $\zeta = k(\vartheta - \vartheta_0) \sin 2\vartheta_0$ , которая пропорциональна (с коэффициентом  $1/2\pi$ ) расстоянию от центра узла в направлении, перпендикулярном плоскости пластинки, т. е. расстоянию  $h_3$  в обратном пространстве. В выражении (61a)  $I_0$  означает начальную интенсивность, полученную кристалликом из первичного пучка, т. е. равно  $J_0 S$ , где  $S$  — облучаемая площадь кристаллика. Обозначения  $v_h$  и  $k$  соответствуют следующим величинам:  $v_h = 4\pi \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|$ , волновой вектор  $k = 2\pi/\lambda$  и, как уже указано,  $(\vartheta - \vartheta_0) \sin 2\vartheta_0/\lambda = h_3$ . Учитывая это, приведем (61a) к виду:

$$I_{hkl}(h_3) = J_0 S \lambda^2 \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|^2 \frac{\sin^2 \left\{ A_3 \sqrt{(\pi h_3)^2 + \left( \lambda \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right| \right)^2} \right\}}{(\pi h_3)^2 + \left( \lambda \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right| \right)^2}; \quad (61b)$$

тогда как для соответствующего случая кристаллической пластинки толщиной  $A_3$  с облучаемой площадью  $S$  интегральная интенсивность в кинематическом приближении есть (см. § 6):

$$I_{hkl}(h_3) = J_0 S \lambda^2 \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|^2 \frac{\sin^2 \pi A_3 h_3}{(\pi h_3)^2}. \quad (45b)$$

Таким образом, интерференционная функция согласно динамической теории зависит не только от толщины кристалла  $A_3$ , но и от пропорциональной структурной амплитуде  $\Phi_{hkl}$  величины  $\lambda \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right| = Q$ . Пренебрегая ею в интерференционном члене формулы (61b), мы приходим к формуле (45b) кинематической теории. Сравнение вида кривых  $I_{hkl}/J_0 S$  в зависимости от  $h_3$  для обеих теорий дано на рис. 78a, б [на конкретном примере отражения (200) Al]. Равенство аргумента синуса величине  $n \frac{\pi}{2}$  ( $n$  — целое число) при четных  $n$  (кроме  $n = 0$ ) определит



значение нулей обеих функций, и при нечетных  $n$  (кроме  $n=1$ ) — их максимумов. Согласно кинематической теории (ср. стр. 33),

$$h_3(n) = \frac{n}{2A_3}. \quad (62a)$$

Из (61б) легко найти, что согласно динамической теории,

$$h_3(n) = \sqrt{\left(\frac{n}{2A_3}\right)^2 - \frac{Q^2}{\pi^2}}. \quad (62б)$$

Добавочный член  $\frac{Q^2}{\pi^2}$  под радикалом не играет роли при малых толщинах  $A_3$  (т. е. как раз в области применимости кинематической теории) и при больших  $n$ , т. е. для затухающих побочных максимумов.

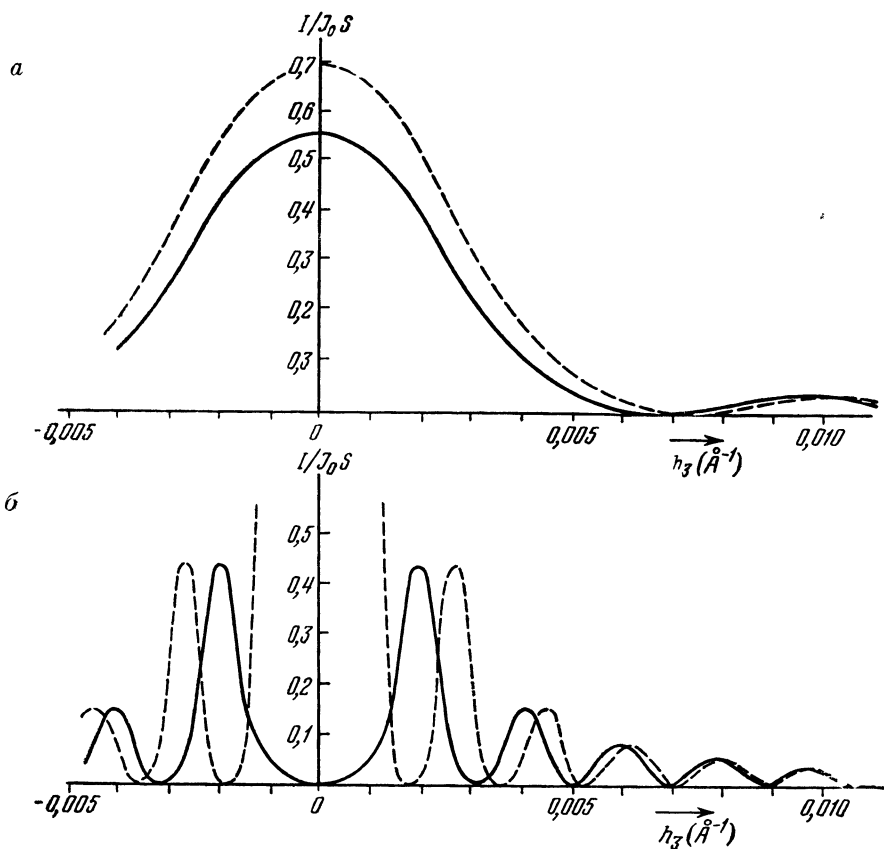


Рис. 78. Кривые  $1/J_0 S$  в зависимости от  $h_3$  для отражения (200) Al, вычисленные согласно динамической (сплошные линии) и кинематической (штриховые линии) теории ( $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$ ;  $Q_{200} = 0,0056 \text{ \AA}^{-1}$ ).

*a* — при толщине  $A_3 = 150 \text{ \AA}$ , меньшей, чем критическая  $A'_3 = Q^{-1} = 180 \text{ \AA}$ , но уже близкой к ней; *б* — при значительно превышающей критическую толщине  $A_3 = 570 \text{ \AA} = \pi A'_3$ .

При этих условиях (62б) переходит в (62а) — см. рис. 78, *a*. Однако при больших толщинах, когда  $A_3 Q \geq \pi$ , резко выявляется зависимость и от второго слагаемого в аргументе синуса по (61б): интерференционная функция может оказаться равной нулю при  $h_3 = 0$ , а максимумы

ее симметрично раздвинутся (рис. 78,б), так что отражение наступит при угле, отличающемся от брегговского.

При  $h_3 = 0$ , согласно (61б),

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = \sin^2 \left\{ \lambda \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right| A_3 \right\}. \quad (63a)$$

Аргумент синуса  $A_3 Q$  есть величина, квадрат которой определяет интенсивность отражения по кинематической теории при  $h_3 = 0$ . Действительно, для малых  $A_3$  можно заменить синус на аргумент, т. е. и квадрат синуса на квадрат аргумента, и получить (45г) из (63а).

Согласно (63а),  $I/J_0 S$  при  $h_3 = 0$  является периодической функцией  $A_3$ , причем, если  $A_3 = Q^{-1} \cdot n \frac{\pi}{2}$  ( $n$  — целое, нечетное), то рассеянная интенсивность равна начальной, т. е. вся энергия падающего пучка «перекачивается» в отраженный. Значение  $A_3$  при  $n = 1$  можно рассматривать как границу, где кинематическое приближение заведомо несправедливо (46б), хотя неточность его сказывается еще раньше.

Кроме схождения функций (61б) и (45б) при малых  $A_3$ , т. е. в области применимости кинематической теории, интересно отметить и схождение их при любых толщинах в областях  $h_3$ , заметно отличающихся от нуля (рис. 78,б). Действительно, максимумы этих функций, определяющиеся нечетными значениями  $n \geq 3$ , имеют одинаковую величину

$$\frac{I(n)}{J_0 S} = Q^2 \left( \frac{2A_3}{n\pi} \right)^2. \quad (63б)$$

При толщинах  $A_3$ , значительно превышающих критические  $A'_3 = Q^{-1}$  (46а), когда в главном максимуме ( $h_3 = 0$ ) согласно кинематической теории получаются физически невозможные значения  $I/J_0 S > 1$ , в корреляции с истинными максимумами, даваемыми динамической теорией, находятся побочные максимумы кинематической теории. Однако они несколько смещены, согласно переходу от (62а) к (62б).

Зависимость  $h_3(n)$  (62б) от  $Q^2$ , т. е. от  $\Phi_{hkl}$ , открывает возможность для нахождения амплитуд не обычным путем — из интенсивностей, — а путем измерений положения вторичных максимумов динамического рассеяния. Однако соответствующий эксперимент требует сложных специальных условий. Они осуществляются, в частности, в опытах со сходящимся пучком [27], давших изящное подтверждение периодического, маятникового характера решения динамической задачи. Впрочем, как только что было рассмотрено, это маятниковое решение во многом сходно с периодическим затухающим решением кинематической теории.

Отметим, наконец, что ввиду некоторых приближений, используемых при выводе формул (61а,б), результаты, полученные с ее помощью, могут оказаться не строгими, особенно при больших толщинах, когда важную роль играет не учтенное в ней поглощение.

Интегральная интенсивность отражения от мозаичной пленки из крупных идеальных [блоков]. Нахождение интегральной интенсивности в этом случае можно провести совершенно аналогично тому, как это было сделано в § 7 для образца из мелких

блоков, рассеивающих кинематически. Для этого нужно учесть распределение кристалликов по углам, задаваемое функцией  $f(x)$ , и проинтегрировать по ним выражение интенсивности (61б). Это сводится к интегрированию по  $dh_3$ , поскольку

$$dx = dh_3 \cdot d_{hkl}. \quad (54)$$

Интеграл от интерференционного множителя в (61б) равен

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \{A_3 \sqrt{(\pi h_3)^2 + Q^2}\}}{(\pi h_3)^2 + Q^2} = \frac{1}{Q} \int_0^{QA_3} J_0(2x) dx = R(A_3, Q), \quad (64a)$$

где  $Q = \lambda \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|$ , а  $J_0$  — функция Бесселя<sup>1</sup>. Соответствующее выражение в кинематической теории [см. (42)] было равно:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \pi A_3 h_3}{(\pi h_3)^2} dh_3 = A_3. \quad (64б)$$

Действительно, для малых толщин  $A_3$ , когда  $J_0(2x) \approx 1$ ,  $R(A_3, Q) = \frac{1}{Q} \cdot QA_3 = A_3$ , и (64a) переходит в (64б). Для интересующего нас здесь случая больших толщин можно приближенно заменить  $QA_3$  в верхнем пределе (64a) на  $\infty$ , тогда

$$\int_0^{\infty} J_0(2x) dx = \frac{1}{2} \text{ и } R = \frac{1}{2Q}. \quad (64в)$$

Подставляя в (61б) вместо интерференционного множителя эту величину, а также учитывая, что разброс по углам дает дополнительный множитель  $\frac{d_{hkl}}{\alpha}$ , получим, что в динамической теории интегральная интенсивность определяется соотношением

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = \frac{1}{2} Q \frac{d_{hkl}}{\alpha} = \frac{1}{2} \lambda \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right| \frac{d_{hkl}}{\alpha}. \quad (65)$$

Эту формулу можно получить и из (55б), заменяя в ней  $A_3 = R_{\text{кин}}$  на  $R_{\text{дин}} = Q/2$ . Сравнивая (65) с формулами кинематической теории (45) или (56), заметим, что интегральная интенсивность пропорциональна здесь первой степени  $\lambda$  и  $|\Phi|$ , а не квадрату этих величин, и не зависит уже от толщины просвечиваемых кристаллов. Учет же мозаичности производится совершенно одинаково и дает в обоих случаях тот же

<sup>1</sup> Формулу (64a) можно получить, исходя из интеграла  $\int_1^{\infty} \frac{\sin xt}{\sqrt{t^2 - 1}} dt = \frac{\pi}{2} J_0(x)$ ,

к которому подстановкой  $t = \sqrt{1 + w^2}$  и дифференцированием по параметру  $a$  при-

водится интеграл  $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(a\sqrt{1+w^2})}{1+w^2} dw = \pi \int_0^a J_0(2x) dx$ . Заменяя в нем  $w$  на  $\pi h_3/Q$

и  $a$  на  $A_3 Q$ , приходим к (64a).

множитель  $\frac{d_{hkl}}{\alpha}$ . Таким образом, интенсивности точечных электронограмм и в случае динамического рассеяния могут быть использованы для нахождения  $|\Phi|$ . Подсчет  $I_{hkl}/J_0S$  для простых структур дает величину порядка десяти процентов [например, для отражения (200) Al при  $\lambda = 0,05\text{\AA}$  и  $\alpha = 1/15$   $I_{hkl}/J_0S = 8\%$ ], для сложных решеток — порядка одного—трех процентов. Сила отражений увеличивается с увеличением атомного номера, длины волны, с уменьшением  $\alpha$ .

Заметим, что сделанные заключения о тождестве множителя, учитывающего строение пленки, и о замене величины  $R_{\text{кин}} = A_3$  на  $R_{\text{дин}} = Q/2$  при переходе от выражений интегральной интенсивности в кинематической теории к таковым в динамической, справедливы и для других типов препаратов — текстур и поликристалла. Следовательно, легко обобщить выводимые для них ниже кинематические формулы и на случай динамического рассеяния.

Надо отметить, что вследствие некоторых допущений [например, замены  $A_3Q$  на  $\infty$  в (64а), подразумеваемой применимости исходной формулы (61б), справедливой для плоскопараллельных пластинок, и в случаях, когда мозаика состоит из кристалликов иного габитуса], выражение (65) является приближенным, и, возможно, может быть уточнено.

Интегральная интенсивность отражения от полидисперсной мозаичной пленки. Если пленка состоит из блоков разной величины, то это обстоятельство можно в принципе учесть, вводя при переходе от (61б) к интегральной интенсивности не только функцию распределения кристалликов по углам, но и функцию распределения их по размерам. Однако, ввиду возможности разделить все кристаллики в зависимости от их размеров на две категории — рассеивающие кинематически и рассеивающие динамически, — можно с достаточной степенью приближения положить, что общая рассеянная интенсивность для полидисперсного образца определится суперпозицией формул (56а) и (65):

$$I_{hkl} = J_0 \left[ Q^2 V_{\text{кин}} + \frac{1}{2} Q S_{\text{дин}} \right] \frac{d_{hkl}}{\alpha}, \quad (66а)$$

где  $Q = \lambda \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|$ ,  $V_{\text{кин}}$  — общий объем кристалликов, рассеивающих кинематически, а  $S_{\text{дин}}$  — общая площадь (перпендикулярная к начальному пучку) кристалликов, рассеивающих динамически. Полидисперсные препараты, дающие промежуточное (между кинематическим и динамическим) рассеяние, встречаются на практике. После исключения фактора  $d_{hkl}/\alpha$  относительные интенсивности, согласно (66а), определяются для такого препарата соотношением

$$\frac{I_{hkl}^{\text{отн}}}{d_{hkl}} = k_{\text{к}} |\Phi|^2 + k_{\text{д}} |\Phi|. \quad (66б)$$

В соответствии со сказанным выше следует отметить, что совершенно аналогичный вид должны иметь формулы рассеяния для полидисперсных образцов других типов — текстур и поликристалла, поскольку

фактор, учитывающий вторичную структуру образца (аналог фактора Лоренца в рентгенографии) и равный в данном случае  $d_{hkl}/\lambda$ , не зависит от характера рассеяния в каждом отдельном блоке. Коэффициенты  $k_k$  и  $k_d$  можно определить непосредственно из самих электронограмм по спаду усредненной интенсивности (см. ниже, стр. 157).

В первом приближении можно положить, что коэффициенты  $V_{\text{кин}}$  и  $S_{\text{дин}}$  в (66а) и соответствующие им  $k_k$  и  $k_d$  в (66б) являются постоянными. Если мы вспомним, что, согласно (46а), критический размер кристалликов сам является функцией  $\Phi$ , так, что  $A'_3 \approx |\Phi|^{-1}$ , то ввиду этого с возрастанием  $\sin \vartheta/\lambda$  и указанные коэффициенты будут несколько изменяться, причем  $V_{\text{кин}}$  (и  $k_k$ ) будут возрастать, а  $S_{\text{дин}}$  (и  $k_d$ ) — уменьшаться.

В заключение этого раздела кратко остановимся на роли поглощения электронов, связанного с потерей энергии и изменением длины волны при прохождении пучка через рассеивающий объект. Экспериментальные данные показывают, что суммарное действие первичной экстинкции и поглощения приводит к полному исчезновению первичного пучка электронов при толщинах объекта, приближающихся примерно к  $10^{-4}$  см. В идеальных кристаллах такой толщины возникает картина так называемых кикучи-линий, которая при дальнейшем увеличении толщин ухудшается и, наконец, совсем пропадает — электроны перестают проходить через объект. В препаратах, обычно используемых в структурных исследованиях, поглощением можно пренебречь.

Вторичное отражение. В случае наличия сильных отраженных пучков возможно вторичное их рассеяние в толстых образцах. В § 3 главы II был выяснен геометрический механизм этого явления. Он заключается в том, что вторичные пучки, попадая на те же места, куда падали и первичные (рис. 29), могут вызвать появление «запрещенных» рефлексов, а также искажают картину интенсивностей. Вторичное рассеяние возможно как в разных кристаллических фазах, если они имеются в образце [II,6], так и в одной и той же фазе, из которой состоит образец [II,7; 28]. Для структурных исследований следует стремиться получить точечные электронограммы без эффектов такого рода. В случае, если вторичное рассеяние не очень сильно, влияние его на интенсивности поддается учету [II,7; 28]. Это влияние сказывается двояко. Во-первых, все рефлексыв первичной картины ослабляются каждый пропорционально своей интенсивности, что по абсолютной величине потери интенсивности сказывается главным образом на сильных рефлексах. С другой стороны, что более важно, вследствие наложения вторичных диффракционных картин на определенную величину усиливаются все рефлексыв, что заметнее всего сказывается на интенсивностях слабых. Таким образом, результатом вторичного рассеяния является нивелировка, выравнивание интенсивностей. Если вторичное рассеяние очень сильно и является по сути дела многократным, то рефлексыв электронограммы будут незначительно отличаться друг от друга по интенсивности, и извлечь из них сведения о правильной первичной картине не представляется возможным.

Оценим величину вторичного рассеяния (рис. 79). Для этого не нужно детализировать его механизм в смысле динамичности или кинематичности, строения рассеивающей пленки и т. д. Пусть первичный пучок  $I_H^I$  (буквами  $H$  и  $K$  будем обозначать тройку индексов  $hkl$ ,  $h_1k_1l_1$ ), идущий в рефлекс  $H$ , порождает вторичную картину. В рефлексе  $K$  он дает вторичную интенсивность  $I_K^{II}$ . Распределение интенсивностей в каждой из вторичных картин точно такое же, как и в основной, поскольку рассеяние происходит в той же структуре. Однако интенсивности вторичных картин пропорционально ослаблены. Поэтому интенсивность  $I_K^{II}$  пропорциональна той, которую основной пучок  $0$  дает в узле  $K-H$ , или, что то же самое ввиду наличия центра симметрии, в узле  $H-K$ :

$$I_K^{II} \approx I_H^I I_{H-K}^I. \quad (67a)$$

Но вторичная интенсивность в рефлексе  $K$  порождается не только первичным пучком, идущим в рефлекс  $H$ , а всеми первичными пучками. Следовательно, нужно просуммировать выражение (67a) по всем узлам  $H$  данной плоскости обратной решетки:

$$I_K^{II} = b \sum_H I_H^I I_{H-K}^I. \quad (67b)$$

Здесь  $b$  — коэффициент пропорциональности. Следовательно, вторичная интенсивность в узле  $K$  пропорциональна сумме всех произведений первичных интенсивностей рефлексов, отличающихся на вектор  $K$ . Результирующая интенсивность в любом узле  $K$  будет, таким образом,

$$I_K = I_K^I + b \sum_H I_H^I I_{H-K}^I, \quad (68)$$

где штрих при величине  $I_K^I$  указывает на потерю части первоначальной интенсивности пучка на вторичное рассеяние, причем  $I_K^I$  близко к  $I_K$ . Следует подчеркнуть, что вторичное рассеяние дает примерно равную абсолютную ошибку во всех интенсивностях (в сильных — в сторону уменьшения, в слабых — в сторону увеличения), но относительная ошибка будет мала у сильных рефлексов и велика у слабых. Сумма (68) решающим образом зависит от сильных рефлексов; при слабом вторичном рассеянии можно принять, что наблюдаемая на электронограмме результирующая интенсивность сильных рефлексов  $I$  пропорциональна их первоначальной интенсивности  $I^I$ . Следовательно, нужная величина  $I^I$  интенсивности первичного рассеяния равна:

$$I_K^I \approx I_K - b \sum_H I_H^I I_{H-K}^I, \quad (69)$$

где справа все  $I$  — наблюдаемые величины. Найти сумму (69) можно, сдвинув две одинаковые наблюдаемые картины интенсивностей на вектор  $K$ ; при этом совпадут все  $I_H^I$  и  $I_{H-K}^I$ , которые нужно перемножить. Коэффициент  $b$  можно найти по появившимся вследствие вторичного рассеяния запрещенным отражениям. Для них  $I_K^I$  в (69) равно нулю. Следовательно,

$$b = \frac{I_K^{\text{запр}}}{\sum_H I_H^I I_{H-K}^I}. \quad (70)$$

Возможен более простой, но менее точный путь, все же приближающий картину искаженных вторичным рассеянием интенсивностей к картине первичного рассеяния. Вследствие пробегания в сумме (676) вектора  $\mathbf{H}$  по всем рефлексам и статистичности в распределении интенсивностей,  $I_{\mathbf{K}}^{\text{II}}$  в этой формуле не может сильно зависеть от  $\mathbf{K}$ , т. е., попросту говоря, наложение всех вторичных картин приведет к при-

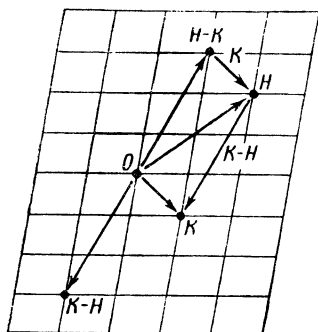


Рис. 79. Схема к учету интенсивности вторичных пучков.

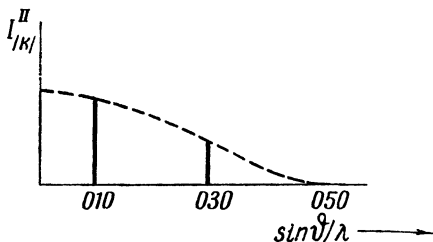


Рис. 80. Упрощенный график зависимости интенсивности вторичного рассеяния от  $\sin \vartheta / \lambda$ .

мерно равному распределению интенсивностей  $I^{\text{II}}$ , величина которых будет, однако, спадать к краю электронограммы. Пользуясь появившимися запрещенными отражениями, строим примерный график  $I_{|\mathbf{K}|}^{\text{II}}$  в зависимости от модуля  $|\mathbf{K}|$ , т. е. от величины  $\sin \vartheta / \lambda$ , пропорциональной расстоянию от центра электронограммы  $r$  (рис. 80), и вычитаем эти значения  $I_{|\mathbf{K}|}^{\text{II}}$  из наблюдаемых величин  $I_{\mathbf{K}}$ :

$$I_{\mathbf{K}}^{\text{I}} \approx I_{\mathbf{K}} - I_{|\mathbf{K}|}^{\text{II}}. \quad (71)$$

В обоих случаях не требуется предварительного знания структуры и можно при наличии вторичного рассеяния учесть в определенной мере его влияние на интенсивности отражений, что может оказаться полезным при анализе неизвестных структур.

## § 9. Интенсивность отражений от текстурированных пленок

Текстурированные пленки состоят из большого числа мелких кристалликов, равномерно распределенных по азимуту. Экспериментальные данные показывают, что в препаратах такого типа рассеяние в большинстве случаев является кинематическим. Это подтверждается и теоретическими оценками (стр. 146). Интенсивность рефлексов электронограмм от текстур, так же как и от мозаичной монокристалльной пленки из мелких блоков, можно подсчитать, вводя в рассмотрение функцию распределения кристалликов по углам. В случае текстур характерным признаком этой функции распределения является равномерный разброс кристалликов вокруг оси текстуры.

Как и в случае мозаичной пленки, функцию распределения кристалликов можно представить через ее составляющие по плоским углам,

причем для каждой из составляющих справедливо нормирующее условие (51).

Первой составляющей функции распределения в текстурах является плотность распределения  $f(x_1)$  по углам вокруг оси текстуры в полном угловом интервале  $2\pi$ . Эта величина постоянна и, в соответствии с (51), определяется соотношением:

$$f(x_1) \int_0^{2\pi} dx_1 = n; f(x_1) = \frac{n}{2\pi}. \quad (72)$$

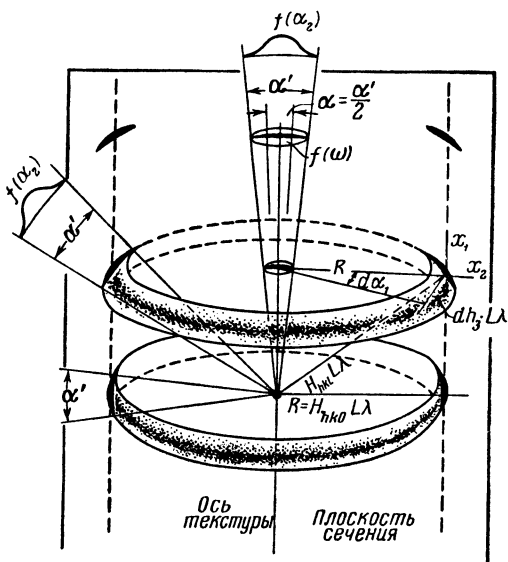


Рис. 81. Схема к вычислению интегральной интенсивности дужек электрограмм «прямых текстур».

Вследствие несовершенства реальных препаратов все те оси кристалликов, которые в идеальной текстуре должны быть параллельны, в действительности разбросаны в некотором телесном угловом интервале. Чем меньше этот интервал, тем совершеннее текстура. Такой разброс обуславливает превращение колец обратной решетки в сферические пояса (см. рис. 81 и 82), вследствие чего рефлексy электрограмм от текстур, соответствующие сечению таких поясов, имеют вид

дужек. Этот разброс неравномерен, т. е. должен быть охарактеризован второй составляющей функции распределения  $f(\omega)$ . Вместо распределения по телесным углам  $\omega$  удобнее рассматривать проекцию этого распределения  $f(x_2)$  на любой (вследствие цилиндрической симметрии) плоский угол  $x_2$ . Вид  $f(x_2)$  определяет как вид узлов, лежащих на оси текстуры, так и вид сечения остальных кольцевых узлов (рис. 81).

Если угловой интервал существования  $f(x_2)$  есть  $\alpha'$ , то, согласно (58), можно полагать, что плотность в максимуме примерно вдвое больше среднего значения  $f(x_2)$ , т. е. что

$$f(x_2)_{\max} \approx 2 \frac{1}{\alpha'} \int f(x_2) dx_2 = \frac{2n}{\alpha'} = \frac{n}{\alpha}, \quad (58)$$

где  $\alpha = \alpha'/2$  — эффективная угловая ширина функции  $f(x_2)$ .

Заметим сразу же следующее. Если интересоваться интегральной интенсивностью дужки, то совершенно безразлично, как и на какую протяженность дужки распределена в ней интенсивность. Следовательно, в этом случае угловой разброс вокруг оси текстуры несущественен и  $f(x_2)$  не должно входить в формулу интегральной интенсивности. Однако возможен и другой подход к измерению интенсивностей рефлексов электрограмм от текстур — можно измерять не интегральную интенсивность всей дужки, а интенсивность в центре дужки, приходя-



шуются на малый участок. Естественно, что такая «локальная» интенсивность будет зависеть от вида дужки, т. е. от  $f(x_2)$ .

Формула интегральной интенсивности для «прямых текстур». Этим условным названием обозначаются снимки от игольчатых текстур, снятые без наклона препарата — при угле  $\varphi = 0^\circ$ , т. е. при перпендикулярном положении его к пучку электронов, а также снимки пластинчатых текстур на отражение. В обоих случаях ось текстуры перпендикулярна к пучку.

Для подсчета интегральной интенсивности дужки следует, точно так же, как это было сделано для рефлексов электронограмм от мозаичных препаратов, взять интеграл значений интерференционной функции по двум направлениями  $x_1$  и  $x_2$  в плоскости экрана, которые и в данном случае совпадают с направлениями  $h_1$  и  $h_2$  в обратной решетке, представленной на экране в масштабе  $L\lambda$  (рис. 81). Значит, и для прямых текстур справедлива формула (52а, б):

$$I_{hkl} = \frac{J_0 |\Phi_{hkl}|^2}{L^2} \left\{ \int |D(h_1 h_2)|^2 dx_1 dx_2 \right\} G = J_0 \lambda^2 |\Phi_{hkl}|^2 \frac{A_1 A_2}{a_1^2 a_2^2} G. \quad (52a, б)$$

Согласно (53б),

$$G = \int |D(\alpha)|^2 f(\alpha) d\alpha. \quad (53б)$$

В данном случае  $\alpha$  — это угол поворота  $\alpha_1$  вокруг оси текстуры. Направление отсчета  $\alpha_1$  совпадает с направлением  $h_3$ , перпендикулярным к плоскости экрана. Поскольку, по (72),  $f(\alpha_1) = n/2\pi$ , получим, что для текстур

$$G = \frac{n}{2\pi} \int \frac{\sin^2 \pi A_3 h_3}{(\pi a_3 h_3)} dz_1. \quad (73)$$

Установим соответствие между элементарным углом поворота вокруг оси текстуры  $dz_1$  и расстояниями в обратном пространстве. Угол  $\alpha_1$  отсчитывается вдоль кольца (см. рис. 81), радиус которого в обратной решетке — горизонтальная составляющая вектора  $H_{hkl}$  данного кольца. Для ортогональных решеток эта горизонтальная составляющая есть  $H_{hk0}$ . На снимке этому расстоянию соответствует расстояние рефлекса от оси текстуры, т. е. его горизонтальная координата  $R = L\lambda H_{hk0}$ . Следовательно, согласно рис. 81,

$$dz = \frac{dh_3}{H_{hk0}} = \frac{L\lambda dh_3}{R} = d_{hk0} dh_3. \quad (74)$$

Заметим, что если выводимые формулы нужно будет применять не к ортогональным, а к косоугольным решеткам, то под  $H_{hk0}$  (и  $d_{hk0}$ ) в них следует понимать соответствующую горизонтальную составляющую вектора  $H_{hkl}$  данного кольца. Имея в виду (42) и (74), получим, что, согласно формуле (73), величина  $G$  для текстур принимает значение:

$$G = \frac{nA_3}{2\pi a_3^2} \frac{L\lambda}{R} = \frac{nA_3}{2\pi a_3^2} d_{hk0}. \quad (75)$$

Интересно сравнить формулы (75) и (55а). Отличие их — в замене  $d_{hkl}$  на  $d_{hko}$ , поскольку теперь угловой разброс не произволен, а происходит лишь вокруг оси текстуры; кроме того, в знаменателе небольшая величина  $\alpha$  (равная  $1/15$  радиана) заменена на бóльшую, а именно  $2\pi$  радиан, т. е. в отражении участвует гораздо меньшая доля кристалликов — примерно одна сотая прежнего количества. Действительно, из всей окружности, в которую превратился данный узел обратной решетки, «работает» на отражение лишь очень узкий участок. Таким образом, интенсивность электронограмм от текстур составляет сотые или десятые доли процента начальной интенсивности  $J_0 S$ . Следовательно, для них хорошо выполняется основное условие кинематичности рассеяния. При этом, конечно, подразумевается, что величина кристаллических блоков не превышает критическую. Появление динамических эффектов возможно лишь в редких случаях. Это объясняется тем, что текстурированные (а также поликристаллические) препараты при равном с мозаичной пленкой объеме должны содержать более мелкие блоки, чтобы обеспечить равномерный разброс кристалликов по всем ориентациям.

Подставляя найденное значение (75) в (52б) и вводя еще так называемый фактор повторяемости  $p$  (см. стр. 150), получим, что интегральная интенсивность дужек на снимках типа «прямых текстур» определяется формулами:

$$I_{hkl} = J_0 \lambda^2 \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 V' \frac{L\lambda}{2\pi R} p = J_0 \lambda^2 \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 V' \frac{d_{hko}}{2\pi} p; \quad (76a)$$

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = \lambda^2 \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 t \frac{d_{hko}}{2\pi} p. \quad (76b)$$

Для рефлексов  $00l$ , лежащих на оси текстуры, эти формулы непригодны, так как нетрудно видеть, что для них  $R=0$ , а  $d_{hko}=d_{000}=\infty$ . Для вычисления интенсивности этих рефлексов обратим внимание на то, что поворот плоскостей ( $00l$ ) вокруг оси текстуры несущественен — они отражают независимо от их азимутального положения. Однако попадание их в отражающее положение обуславливается функцией  $f(\alpha_2)$ . Но это означает, что для рефлексов  $00l$  применимы формулы интегральной интенсивности мозаичного монокристалла (56а, б), в соответствии с чем фактор  $d_{hko}/2\pi$  в (76а) и (76б) должен быть заменен на  $d_{00l}/\alpha$ , где  $\alpha$  — эффективный угловой разброс оси текстуры, причем  $p=1$ .

Формула интегральной интенсивности для «косых текстур». Электронограммы типа «косых текстур» получаются при наклоне препарата пластинчатой текстуры относительно пучка электронов на косой угол  $\varphi$  (обычно порядка  $60^\circ$ ) и характеризуются расположением рефлексов по эллипсам. Для подсчета интегральной интенсивности используем общее выражение:

$$I_{hkl} = \frac{J_0 |\Phi_{hkl}|^2}{L^2} \left\{ \int |D(h_1 h_2)|^2 dx_1 dx_2 \right\} G, \quad (52a)$$

где  $dx_1$  и  $dx_2$  — элементы длины на экране. В случае «прямой текстуры» направления  $h_1$  и  $h_2$  в обратном пространстве совпадали с направле-

ниями  $x_1$  и  $x_2$  на экране или электронограмме (см. рис. 81), что и приводило к переходу выражения (52а) в (52б). Случай «косой текстуры» иллюстрирует рис. 82, а—в. Согласно рис. 82, б, найдем, что при наклоне препарата на угол  $\varphi$  элемент длины по вертикальному направлению на снимке равен:

$$dx_1 = \frac{L\lambda dh_1}{\sin \varphi}. \quad (77a)$$

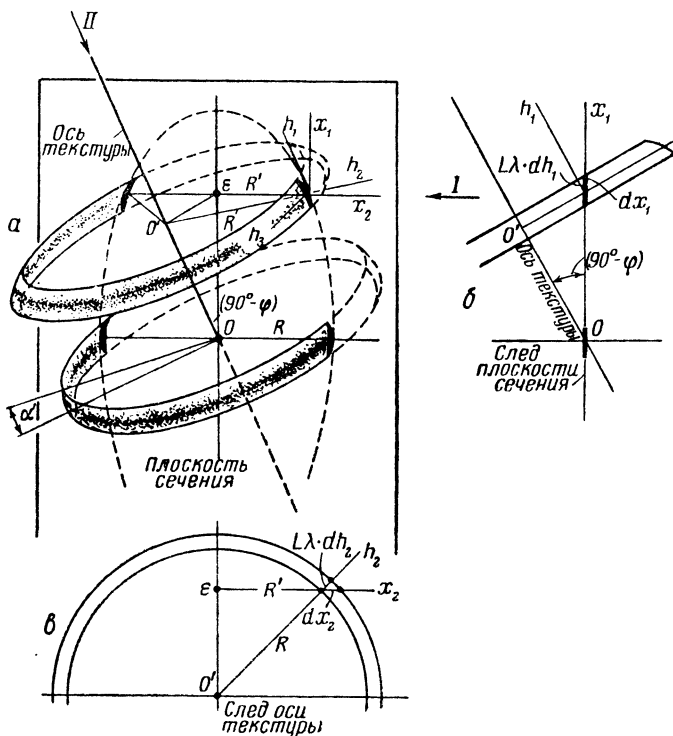


Рис. 82. Схема к вычислению интегральной интенсивности дужек электронограмм «косых текстур».

а — косое сечение кольцевых узлов; б — вид на это сечение по стрелке I, определяющий связь  $dh_1$  и  $dx_1$ ; в — вид на это сечение по стрелке II, определяющий связь  $dh_2$  и  $dx_2$ .

Следовательно, интеграл от  $|D|^2$ , взятый по этому направлению, согласно (42) и (77а), равен:

$$\int \frac{\sin^2 \pi A_1 h_1}{(\pi a_1 h_1)^2} dx_1 = L\lambda \frac{A_1}{a_1^2 \sin \varphi}. \quad (77б)$$

Горизонтальное направление  $x_2$  на снимке также не совпадает с направлением  $h_2$  в обратном пространстве. Из рис. 82, в следует, что если известны горизонтальная координата рефлекса на снимке  $R'$  и радиус кольца  $R$ , порождающего этот рефлекс (этот радиус равен малой полуоси эллипса), то элемент длины  $dx_2$  определяется соотношением:

$$dx_2 = L\lambda dh_2 \frac{R}{R'}. \quad (78a)$$

Следовательно,

$$\int \frac{\sin^2 \pi A_2 h_2}{(\pi a_2 h_2)^2} dx_2 = L\lambda \frac{A_2}{a_2^2} \frac{R}{R'} . \quad (786)$$

Величина  $G$  для текстур определяется формулой (75). Подставляя в (52а) выражения (75), (776) и (786), получим в итоге следующие формулы интегральной интенсивности рефлексов электронограмм типа «косых текстур»:

$$I_{hkl} = J_0 \lambda^2 \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|^2 V' \frac{L\lambda p}{2\pi R' \sin \varphi} ; \quad (79a)$$

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = \lambda^2 \left| \frac{\Phi}{\Omega} \right|^2 t \frac{L\lambda p}{2\pi R' \sin \varphi} . \quad (79б)$$

При  $\varphi = 90^\circ$  значение  $\sin \varphi = 1$  и  $R'$  переходит в  $R$ , а (79а, б) переходят в формулы (76а, б) для «прямой текстуры», которые являются частным случаем (79а, б). Для использования (79а, б) нужно, таким образом, знать угол наклона препарата  $\varphi$  и горизонтальную координату данного рефлекса  $R'$ , которая не постоянна для рефлексов данного эллипса, а уменьшается с увеличением индекса  $l$ . Величине  $d_{hko}$  в формуле (76) здесь соответствует величина:

$$d' = \frac{L\lambda}{R' \sin \varphi} \geq d_{hko}, \quad (80)$$

которую можно рассматривать как некоторое «межплоскостное расстояние», получающееся при делении  $L\lambda$  на находимую из снимка величину  $R' \sin \varphi$ .

Для рефлексов, лежащих на вертикальной оси электронограмм типа «косой текстуры», формулы (79а, б) неприменимы, так как  $R'$  для них равно нулю. В принципе и их интенсивность можно подсчитать, зная  $f(x_2)$ , как это было сделано для рефлексов  $00l$  «прямых текстур». Однако в этом сложном подсчете нет необходимости, поскольку увеличением наклона препарата можно вывести рефлекс из области  $R' = 0$  — он распадается на две дужки, для которых уже  $R' \neq 0$ .

Локальная интенсивность рефлексов на снимках от текстур. Если дужки на электронограмме имеют заметную угловую протяженность, то можно и целесообразно измерять не интегральную, а локальную их интенсивность, т. е. значение  $I'_{hkl}$  в центре дужки. Рассмотрим сначала случай «прямой текстуры». Как указывалось выше, угловая протяженность дужки определяется видом составляющей функции распределения  $f(x_2)$ . Эффективная угловая протяженность дужки (равная на снимке «прямой текстуры» эффективной угловой ширине шаровых поясов в обратной решетке; см. рис. 81) по (58) равна  $a \approx a'/2$  (где  $a'$  — реальная угловая протяженность).

Обозначим длину малого измеряемого участка дужки (что отвечает длине щели при микрофотометрических измерениях) через  $\Delta$ . Интегральная интенсивность распределена на эффективную длину дужки  $ga$ , где

<sup>1</sup> В начальной стадии исследования для грубой оценки интенсивностей можно вместо (79а, б) использовать (76а, б), поскольку при больших  $\varphi$   $d' \approx d_{hko}$ .

$r$  — радиус дужки на электронограмме. Тогда на длину  $\Delta$  придется локальная интенсивность

$$I'_{hkl} = I_{hkl} \frac{\Delta}{r\alpha}. \quad (81)$$

Поскольку расстояние данного рефлекса до центра электронограммы  $r = L\lambda/d_{hkl}$ ,

$$I'_{hkl} = I_{hkl} \frac{\Delta d_{hkl}}{L\lambda\alpha}. \quad (82)$$

Следовательно, локальная интенсивность в центре дужки на электронограммах от текстур, согласно (76а), равна:

$$I'_{hkl} = J_0 \lambda^2 \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 V' \frac{\Delta d_{hkl} d_{hkl}^0}{2\pi L \lambda \alpha} \rho. \quad (83)$$

Эта формула, как сейчас будет показано, справедлива не только для снимков типа «прямых текстур», но и для снимков типа «косых текстур» ( $\varphi$  — любое, в том числе и  $\varphi = 0^\circ$ ), т. е. является общей.

На косом снимке [29] эффективная угловая протяженность дужки  $\alpha''$  не равна, как на прямых снимках, величине  $\alpha$ . Согласно рис. 83,

$$\alpha'' = \frac{\alpha}{\sin \chi}. \quad (84)$$

Для того чтобы найти угол  $\chi$ , рассмотрим сферический прямоугольный треугольник  $ABC$  на рис. 83. Для него справедливы два соотношения:

$$\cos \varphi = \cos \chi \sin \psi \quad \text{и} \quad \cos \psi = \cos \omega \sin \varphi,$$

преобразовав которые, получим:

$$\sin \chi \sin \psi = \sin \varphi \sin \omega. \quad (85)$$

Из рис. 82 и 83 также следует, что

$$\sin \omega = \frac{H_{R'}}{H_{hkl}} \quad \text{и} \quad \sin \psi = \frac{H_{hk0}}{H_{hkl}}.$$

Величина  $H_{R'}$  (отрезок  $\mathcal{E}C$ ) на рис. 83 есть, как видно из сравнения с рис. 82,  $H_{R'} = R'/L\lambda$ . Учитывая это, из соотношений (80), (84) и (85) найдем:

$$\alpha'' = \alpha \frac{H_{hk0}}{H_{R'} \sin \varphi} = \alpha \frac{d'}{d_{hk0}}. \quad (86)$$

Локальная интенсивность  $I'_{hkl}$ , как и в (82), равна:

$$I'_{hkl} = I_{hkl} \frac{\Delta}{r\alpha''} = I_{hkl} \frac{\Delta d_{hk0}}{r\alpha d'}. \quad (87)$$

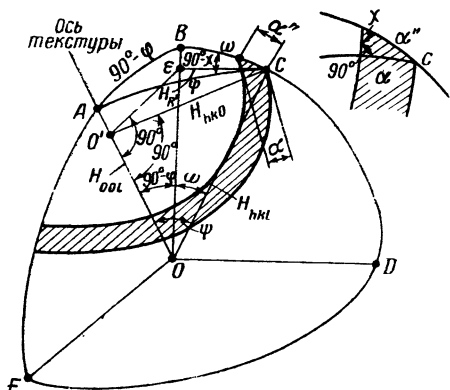


Рис. 83. Связь эффективной угловой протяженности  $\alpha''$  дужки электронограммы «косой текстуры» с эффективным угловым разбросом  $\alpha$  (ср. рис. 82).

Подставляя сюда (79а) и учитывая (80), получим вновь формулу (83), поскольку  $d'$  и  $\sin \varphi$  сокращаются и зависимость от угла поворота исчезает. Этот результат вполне закономерен — измерение локальной интенсивности является, в сущности, измерением плотности интерференционной функции в середине кольца обратной решетки текстуры, а эта величина не может зависеть от угла поворота препарата. Для отражений  $hk0$  локальную интенсивность можно измерять и при съемке без наклона препарата при  $\varphi=0$ , когда рефлексы имеют вид колец; при этом произведение  $d_{hkl}d_{hko}$  в (83) переходит в  $d_{hko}^2$ .

Фактор повторяемости  $p$  для электронограмм от текстур [29]. Фактор повторяемости есть число кристаллографически равных плоскостей, дающих общий рефлекс на электронограмме, или, иначе, число узлов обратной решетки, сливающихся в общий кольцевой узел обратной решетки текстуры. Кристаллографически равными (эквивалентными) являются такие плоскости, для которых при перемене знаков индексов  $hkl$  (или перестановке самих этих индексов) не изменяется длина вектора обратной решетки  $H_{hkl}$  и интенсивности  $|\Phi_{hkl}|^2$ . Существование этих плоскостей связано с наличием элементов симметрии кристалла. Так, например, в лауэвском классе  $D_{2h} = mmm$  кристаллографически равны все восемь узлов  $hkl$  с любой комбинацией знаков (например  $\bar{h}k\bar{l}$ ,  $h\bar{k}\bar{l}$  и т. д.). В моноклинных решетках узлы  $hkl$  кристаллографически отличны от узлов  $h\bar{k}\bar{l}$ . В высокосимметричных решетках, кроме того, возможна и эквивалентность узлов, индексы которых получаются взаимной перестановкой. Так, в голоэдрическом (т. е. наиболее симметричном в данной сингонии) тетрагональном классе  $D_{4h}$  эквивалентны узлы  $hkl$  и  $khl$ , а также все другие, получающиеся переменной знаков (например, узлы  $134$ ,  $\bar{3}14$ ,  $31\bar{4}$  и т. д.); таких узлов 16. В голоэдрическом кубическом классе  $O_h$  могут быть переставлены и менять знаки все три индекса. Таким образом, фактор повторяемости увеличивается с повышением лауэвской симметрии. В гемиедрических классах (т. е. не обладающих наивысшей симметрией в данной сингонии) перемена знаков или мест индексов может изменять  $|\Phi_{hkl}|^2$  без изменения  $H_{hkl}$ . Этот случай неприятен, так как тогда в общем рефлексе с данным  $H_{hkl}$  могут слиться два сорта не эквивалентных узлов.

Наиболее просто вычислять фактор повторяемости в методе поликристалла, когда в общий сферический узел обратной решетки сливаются все кристаллографически равные узлы с данным  $H_{hkl}$ .

На электронограммах от текстур рефлексы с данным  $H_{hkl}$  могут располагаться различным образом в зависимости от ориентировки кристалликов в текстуре. Рассмотрим основной случай, когда осью текстуры является ось обратной решетки  $c^*$ . Обратимся к формулам главы II (стр. 59, 60), связывающим координаты рефлексов на электронограмме текстуры с их индексами:

$$z = ha^* \cos \beta^* + kb^* \cos \alpha^* + lc^*, \quad (II, 13в)$$

$$R^2 = h^2 A^2 + k^2 B^2 + 2hkAB \cos \gamma', \quad (II, 14б)$$

где  $R$  — малая полуось эллипса и  $z$  — высота узла в обратной решетке, определяющая высоту рефлекса на электронограмме. Заметим, что перемена любого из знаков индексов  $hkl$  в общем случае изменяет величину  $z$ . Таким образом, в общем случае, т. е. в случае триклинной решетки или такой ориентировки более симметричной решетки, когда невозможно выбрать координатные оси, перпендикулярные к оси текстуры, фактор повторяемости для всех рефлексов равен единице, т. е. каждый узел  $hkl$  отображается в соответствующую дужку на электронограмме, точнее — даже в две дужки ввиду наличия вертикальной плоскости симметрии электронограммы. Координата  $R$ , определяющая данный эллипс, вообще не зависит от индекса  $l$ . Поскольку все рефлексы эллипса имеют постоянные  $h$  и  $k$  и переменное  $l$ , отсюда следует вывод (применимый, впрочем, с ограничениями; см. ниже), что все рефлексы данного эллипса имеют одинаковый фактор повторяемости, определяемый индексами эллипса  $h$  и  $k$ .

Фактор повторяемости, не равный единице, возможен лишь при  $\alpha^*$  (или  $\beta^*$ ) =  $90^\circ$ , т. е. при наличии ортогональных сеток в обратной решетке, когда изменение знака  $k$  (или  $h$ ) в формуле (II, 13в) для  $z$  не изменит высоты рефлексов. Таким образом, два узла  $\bar{h}k$  и  $hk$  сольются в одном кольце, и тогда  $p=2$ . Этот случай реализуется в моноклинных решетках, в которых для всех рефлексов эллипсов  $Ok\bar{l}$ , образованных прямоугольными сетками, фактор повторяемости равен 2. Для остальных рефлексов  $p=1$  (ось текстуры —  $c^*$ ).

Наиболее ясно роль фактора повторяемости выступает при наличии на электронограмме слоевых линий, т. е. при  $\alpha^* = \beta^* = 90^\circ$ , причем и  $h$  и  $k$  получают возможность изменять знак. Нулевая плоскость обратной решетки ( $l=0$ ) может реализоваться в пяти возможных плоских сетках (см. рис. 47):

- 1)  $A = B$ ,  $\gamma' = 90^\circ$  — квадратная,
- 2)  $A = B$ ,  $\gamma' = 60^\circ$  — гексагональная,
- 3)  $A \neq B$ ,  $\gamma' = 90^\circ$  — примитивная ромбическая,
- 4)  $A = B$ ,  $\gamma' \neq 90^\circ$  и  $60^\circ$  — центрированная ромбическая,
- 5)  $A \neq B$ ,  $\gamma' \neq 90^\circ$  — моноклинная.

При наличии слоевых линий пятый случай соответствует моноклинной решетке с осью текстуры  $b^*$ . При этом, согласно формуле (II, 14б), лишь совместное изменение знаков  $hk$  на  $\bar{h}\bar{k}$  не изменяет величину  $R$ . В этом случае для всех рефлексов фактор повторяемости  $p=2$ , и его можно не учитывать при подсчете относительных интенсивностей.

В случае ромбической сетки (третий и четвертый случаи) для эллипсов  $hOl$ ,  $Ok\bar{l}$  фактор повторяемости  $p=2$ , для эллипсов  $hkl$  он равен  $p=4$ .

При нахождении величины фактора повторяемости  $p$  для решеток, обладающих осями высшего порядка, следует иметь в виду, что в гемидрических лауэвских классах узлы могут иметь разное значение  $|\Phi|^2$  при перестановке знаков индексов; таким образом, в одном рефлексе возможно слияние узлов двух неравнозначных сортов, что усложняет правило о постоянстве  $p$  данного эллипса (хотя общее число узлов

остается равным  $p$ ). Возможны случаи, когда один из сортов отражений вообще погашается, и  $p$  практически уменьшается вдвое. В то же время для голоэдрических классов  $D_{4h}$ ,  $D_{6h}$  и  $O_h$  вес узла не зависит от перестановки знаков и индексов  $h$ ,  $k$ , и для них фактор повторяемости удобно определять по нулевой сетке, причем соблюдается постоянство значения  $p$  для эллипса.

В случае квадратной сетки  $p=4$  для эллипсов  $h0l$  и  $hhl$  и  $p=8$  для эллипсов  $hkl$ . В случае гексагональной сетки  $p=6$  для эллипсов  $h0\bar{h}l$  и  $hh2\bar{h}l$  и  $p=12$  для эллипсов  $hkl$ .

В случае кубической системы важно различать индексы  $h$  и  $k$ , с одной стороны, и  $l$  — с другой. Например, рефлекс 242 (он же 422) имеет  $p=8$ , но рефлекс 224 имеет  $p=4$  (если ось текстуры —  $[001]$ ).

Для гемиедрических классов  $C_{4h}$ ,  $C_{6h}$ ,  $D_{3d}$ ,  $C_{3i}$ ,  $T_h$  следует в каждом случае учитывать, какие неравнозначные узлы сливаются в одно кольцо и дают на электронограмме общий рефлекс со средним значением интенсивности. Невозможность разделить отражения такого типа является недостатком электронограмм от текстур (так же, как и рентгеновского метода вращения). Этот недостаток можно устранить, стремясь получить электронограммы от текстур с другой ориентацией, при которой произойдет разделение отражений, или привлекая к рассмотрению точечные электронограммы.

## § 10. Интенсивность отражений от поликристаллических пленок

В поликристаллическом препарате кристаллики занимают любые пространственные ориентации и нормали к любой (отражающей) плоскости равномерно разбросаны в полном телесном угловом интервале  $4\pi$ . Следовательно, функция распределения кристалликов по телесным углам имеет постоянную величину  $n/4\pi$ .

Обратная решетка поликристалла представляет собой систему вложенных друг в друга сфер, сечение которых плоскостью дает кольца. Подсчитаем интегральную интенсивность диффракционного кольца, для чего используем общее выражение (52а). Поскольку и в этом случае направления  $x_1$  и  $x_2$  на снимке совпадают с направлениями  $h_1$  и  $h_2$  в обратном пространстве (рис. 84), будет справедлива и формула (52б):

$$I_{hkl} = J_0 \lambda^2 |\Phi_{hkl}|^2 \frac{A_1 A_2}{a_1^2 a_2^2} G. \quad (52б)$$

При расчете величины  $G$  согласно (53б) следует принять во внимание, что для поликристалла известна плотность распределения по телесным углам  $n/4\pi$ , тогда как  $dx$  в формуле (53б) — плоский угол, отсчитываемый в направлении  $h_3$ . Поэтому при расчете интегральной интенсивности кольца следует учесть также, что в него отражают все кристаллики, разбросанные в плоском угловом интервале  $2\pi$  (рис. 84). Произведение величин плоского угла  $2\pi$  и элементарного плоского



угла  $d\alpha$  дает величину телесного угла, который уже можно сопоставлять с величиной  $n/4\pi$ . Таким образом,

$$G = \frac{n}{4\pi} \int \frac{\sin^2 \pi A_3 h_3}{(\pi a_3 h_3)^2} 2\pi d\alpha. \quad (88a)$$

Из рис. 84 следует, как и ранее [см. (54)], что

$$d\alpha = \frac{dh_3}{H_{hkl}} = d_{hkl} dh_3. \quad (88b)$$

Следовательно, имея в виду (42), вместо (88a) получим:

$$G = \frac{n}{2} \frac{A_3}{a_3^2} d_{hkl}. \quad (89)$$

Отсюда интегральная интенсивность кольца равна:

$$I_{hkl} = J_0 \lambda^2 \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 V' \frac{d_{hkl}}{2} p, \quad (90)$$

где  $p$  — фактор повторяемости. Обычно интересуются локальной интенсивностью дебаевского кольца  $I'_{hkl}$ , приходящейся на малый его участок  $\Delta$ . Поскольку радиус кольца  $r = L\lambda H_{hkl}$ , длина его равна  $2\pi L\lambda/d_{hkl}$ . Следовательно,

$$I'_{hkl} = I_{hkl} \frac{d_{hkl} \Delta}{2\pi L\lambda}. \quad (91)$$

То же самое можно получить, умножая выше  $d\alpha$  не на угловой интервал  $2\pi$ , а лишь на угловой интервал, соответствующий  $\Delta$  и равный  $\Delta/r$ . Таким образом, локальная интенсивность дебаевского кольца равна:

$$I'_{hkl} = J_0 \lambda^2 \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 V' \frac{d_{hkl}^2 \Delta p}{4\pi L\lambda}. \quad (92)$$

Фактор повторяемости в методе поликристалла иной, чем для текстур; он равен общему числу всех кристаллографически равных плоскостей, поскольку эти плоскости имеют равное межплоскостное расстояние  $d_{hkl}$ . В кольцах электронограмм поликристалла часто сливаются и не равные кристаллографически отражения, имеющие одинаковые или близкие  $d$ . Формулы (90) и (92) — единственные из электронографических формул интенсивности, которые, учитывая малость углов рассеяния электронов, можно получить из рентгенографических формул для дебаевских колец. Действительно, в этом случае (и только в этом) условия задачи одинаковы: имеется рассеивающий объем, в котором хаотически распределены кристаллики.

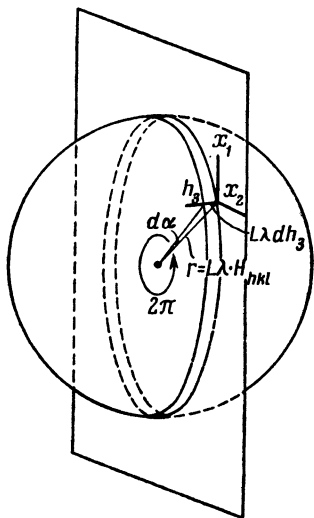


Рис. 84. Схема к расчету интегральной интенсивности кольца электронограммы от поликристалла.

## § 11. Сводка и обсуждение формул интенсивностей рефлексов электронограмм

Рассеяние одной элементарной ячейкой кристалла определяется структурной амплитудой:

$$\Phi_{hkl} = \sum_i f_{элT_i} e^{2\pi i(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{H})}, \quad (32)$$

где  $f_{элT} = f_{эл}f_T$  — произведение атомного и температурного фактора. Значения атомного фактора рассеяния приведены в таблицах приложения III; его можно вычислять и по табулированным значениям рентгеновского атомного фактора, согласно (16). Температурный фактор (27а) в большинстве случаев можно не учитывать. Для каждой пространственной группы выражение для структурной амплитуды (32) преобразуется, в согласии с элементами симметрии кристалла, по формулам (35)—(37). Такой вид (32) можно найти в [19—21; I,10].

Для вычисления относительных интенсивностей отражений при рассеянии электронов препаратами различного типа нужно знать модуль структурной амплитуды  $|\Phi|$ , межплоскостное расстояние рефлекса, фактор повторяемости. Абсолютные интенсивности вычисляются, кроме того, с учетом длины волны  $\lambda$ , объема  $V'$  или толщины  $t$  рассеивающего объекта, объема элементарной ячейки  $\Omega$  и некоторых других величин.

Рассеяние данным кристаллическим препаратом удобнее всего определять как отношение интегральной интенсивности  $I_{hkl}$  отражения  $hkl$  к начальной интенсивности  $J_0S$ , полученной кристаллом из первичного пучка. Можно также прямо выражать  $I_{hkl}$  через  $J_0$ ; тогда в формулах кинематической теории обязательно присутствует множитель  $V'$  — объем рассеивающего объекта, которому пропорционально  $I_{hkl}$ . Объем  $V' = St$ , где  $S$  — площадь, а  $t$  — толщина препарата. Если сечение пучка  $S'$  меньше площади препарата, то  $S = S'$  — сечению пучка. Если препарат «купается» в пучке, то  $S < S'$ , и фиксируемая на экране начальная интенсивность есть  $J_0S'$ , которая в  $S/S'$  больше  $J_0S$ .

Мозаичная монокристалльная пленка из мелких блоков, рассеивающих кинематически, характеризуемая эффективным угловым разбросом кристалликов  $\alpha$ , дает интегральную интенсивность «точечного» рефлекса, согласно формуле:

$$I_{hkl} = J_0 \lambda^2 \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 V' \frac{d_{hkl}}{\alpha}. \quad (56a)$$

При этом

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = Q^2 t \frac{d_{hkl}}{\alpha}, \quad (56б)$$

где  $Q = \lambda |\Phi/\Omega|$ ,  $t$  — толщина препарата. Введением множителя  $d_{hkl}/\alpha$  учитывают разброс кристалликов по углам, т. е. конкретное строение пленки из малых идеальных блоков. В рентгенографии этот множитель называют фактором Лоренца. При измерении относительных интенсив-

ностей точечных электрограмм согласно (56а,б)  $|\Phi|$  находят из  $I_{\text{отн}}$  по соотношению:

$$|\Phi| \sim \sqrt{\frac{I_{\text{отн}}}{d_{hkl}}} \quad (56в)$$

Если  $\alpha$  очень мало, то мозаичная пленка приближается по своим диффракционным свойствам к идеальному монокристаллу, для которого

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = Q^2 A_3^2, \quad (45г)$$

где  $A_3$  — толщина кристалла.

Чаще в реальных условиях опыта применима формула (56а,б); однако не исключена возможность отклонений от нее, причем для анализа этих отклонений необходимо хотя бы примерно установить путем съемки ряда электрограмм под близкими углами характер функции распределения по углам  $f(\alpha)$ . Это позволяет оценить коэффициент  $G$  (53а,б), т. е. свести общую формулу для интенсивности (52а,б) к ее частным случаям (45б, в, г) или (56а, б). Использование точечных электрограмм для нахождения по интенсивностям отражений значений  $|\Phi|$  возможно, однако требует осторожности, поскольку формула (56а, б) справедлива лишь в определенных условиях — при размерах блоков мозаики ниже критического  $A'_3$  (46а). Если блоки крупные, то справедлива формула динамической теории для мозаичного монокристалла:

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = \frac{1}{2} Q \frac{d_{hkl}}{\alpha}, \quad (65а)$$

откуда

$$|\Phi| \sim \frac{I_{\text{отн}}}{d_{hkl}}, \quad (65б)$$

т. е. модули структурных амплитуд пропорциональны интегральным интенсивностям отражений.

Динамическое рассеяние обычно характеризуется сильными отраженными пучками, что, однако, возможно и в образцах с блоками небольшой величины, рассеивающих кинематически, но при большой толщине препарата. В случае сильных отраженных пучков возможно явление вторичного рассеяния, учесть которое можно по формулам (69)—(71).

Интегральная интенсивность отражений от текстурированных пленок определяется формулой:

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = Q^2 t \frac{L \lambda \rho}{2\pi R' \sin \varphi}, \quad (79б)$$

где  $R'$  — горизонтальная координата рефлекса на электрограмме,  $\rho$  — фактор повторяемости для электрограмм от текстур,  $\varphi$  — угол наклона препарата из исходного положения, в котором он перпендикулярен к первичному пучку электронов. Если ввести величину

$$d' = \frac{L \lambda}{R' \sin \varphi}, \quad (80)$$

то (79б) запишется так:

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = Q^2 t \frac{d' p}{2\pi}. \quad (79в)$$

В частном случае снимков под углом  $\varphi = 90^\circ$  (игольчатые текстуры при съемке на прохождение или пластинчатые — при съемке на отражение) для данных  $h$  и  $k$  величина  $d' = d_{hko}$ . Для косоугольных решеток под  $d_{hko}$  подразумевается обратная величина горизонтальной составляющей соответствующего расстояния  $H_{hko}$ . Таким образом, для снимков от текстур модуль структурной амплитуды  $|\Phi|$  связан с интегральной относительной интенсивностью следующим образом:

$$|\Phi| \sim \sqrt{\frac{I_{\text{отн}} R'}{p}} \sim \sqrt{\frac{I_{\text{отн}}}{d' p}}. \quad (79г)$$

При предварительной грубой оценке интенсивностей для  $\varphi$  порядка  $60^\circ$  можно положить  $d' \approx d_{hko}$ .

Локальная интенсивность дужки электронограммы от текстуры при любом угле  $\varphi$  (в том числе при  $\varphi = 0$ , когда дужки превращаются в кольца) определяется формулой:

$$\frac{I'_{hkl}}{J_0 S} = Q^2 t \frac{d_{hko} d_{hkl} \Delta}{2\pi L \lambda \alpha} p, \quad (83а)$$

где  $\alpha$  — эффективный угловой разброс оси текстуры,  $\Delta$  — малый элемент длины в центре дужки,  $d_{hko}$  — межплоскостное расстояние рефлекса, лежащего на нулевой слоевой линии и на том же эллипсе, что и рефлекс  $hkl$ . Если решетка исследуемой структуры косоугольная и на нулевой слоевой линии рефлекса нет, то вместо  $d_{hko}$  следует использовать величину  $L\lambda/R$ , где  $R$  — малая полуось эллипса. Таким образом, из локальных относительных интенсивностей  $I'_{\text{отн}}$  модуль структурной амплитуды  $|\Phi|$  находят по соотношению:

$$|\Phi| \sim \sqrt{\frac{I'_{\text{отн}}}{d_{hkl} d_{hko} p}}. \quad (83б)$$

Локальная интенсивность дебаевского кольца на малом участке длиной  $\Delta$  определяется соотношением:

$$\frac{I'_{hkl}}{J_0 S} = Q^2 t \frac{d_{hkl}^2 \Delta}{4\pi L \lambda} p, \quad (92а)$$

где  $p$  — фактор повторяемости, отличный в случае поликристаллического образца от фактора повторяемости для текстур. Следовательно, в этом случае

$$|\Phi| \sim \sqrt{\frac{I'_{\text{отн}}}{d_{hkl}^2 p}}. \quad (92б)$$

В текстурах и поликристаллических образцах мало вероятно, но в принципе возможно динамическое рассеяние. Общий рецепт перехода от формул кинематической теории (56, 79, 83, 92) к формулам динамической состоит в замене  $Q^2$  на  $\frac{Q}{2}$  и исключении величины  $t$  (т. е. в переходе от объема  $V$  к площади  $S$ ). Фактор Лоренца при этом остается неизменным.

Если образец полидисперсный, т. е. состоит из кристалликов разной величины, то аналогично (66а) суперпозиция формул динамической и кинематической теории дает для любых типов препаратов.

$$I_{hkl} = J_0 \left( Q^2 V_{\text{кин}} + \frac{1}{2} Q S_{\text{дин}} \right) \cdot L, \quad (93a)$$

где  $L$  — фактор Лоренца,  $V_{\text{кин}}$  — облучаемый пучком объем, занятый кинематически рассеивающими кристалликами с толщинами, меньшими  $A'_3$ ;  $S_{\text{дин}}$  — общая, облучаемая пучком площадь динамически рассеивающих кристалликов, имеющих толщины  $\geq A'_3$ . Тогда

$$\frac{I_{\text{отн}}}{L} = k_k |\Phi_{hkl}|^2 + k_d |\Phi_{hkl}|. \quad (93б)$$

Удобно принять, что  $k_k + k_d = 1$ , так что в случае чисто кинематического рассеяния  $k_k = 1$ ,  $k_d = 0$  и в случае чисто динамического  $k_k = 0$ ,  $k_d = 1$ . В монокристалльных пленках возможны как оба крайних случая, так и промежуточные. В случае текстур и поликристалла, образованных обычно мелкими кристалликами, как правило,  $k_d = 0$ . Могут встретиться и случаи  $k_d \neq 0$ , но, повидимому, чаще всего для таких препаратов будет соблюдаться соотношение  $k_k > k_d$ . В первом приближении коэффициенты  $k_k$  и  $k_d$  постоянны, в действительности с увеличением угла рассеяния  $k_k$  несколько увеличивается и соответственно уменьшается  $k_d$  (см. стр. 141).

Для вычисления  $|\Phi|$  из интенсивностей, даваемых полидисперсными препаратами, нужно решить квадратное уравнение (93б).

Установление динамического, кинематического или промежуточного характера рассеяния в данном препарате может быть проведено на основе самой диффракционной картины, без специальных определений толщины блоков.

Действительно, если опытные значения  $I_{\text{отн}}/L$  спадают с увеличением  $\sin \vartheta/\lambda$  так же, как модули вычисленных для данной структуры амплитуд  $|\Phi_{\text{выч}}|$ , то это будет означать, что справедлива формула (65б), т. е., что рассеяние динамическое. Если спад  $I_{\text{отн}}/L$  будет таким же, как спад  $|\Phi_{\text{выч}}|^2$ , то это согласно формуле (56в) будет означать, что рассеяние кинематическое. Аналогично можно оценить характер рассеяния, если даже модель структуры неизвестна; для этого нужно использовать средние значения  $\overline{I_{\text{отн}}/L}$  (способ усреднения описан ниже, в гл. IV, стр. 200) и сопоставлять спад этих значений со спадом теоретической  $f_{\text{эл}}$ - или  $f_{\text{эл}}^2$ -кривой.

В случае промежуточного характера рассеяния нетрудно подобрать и тем самым определить значения  $k_k$  и  $k_d$ , дающие наиболее хорошее приближение к экспериментальной кривой  $\overline{I_{отн}}/L$ , так что

$$\overline{I_{отн}}/L = k_k f_{эл}^2 + k_d f_{эл} \quad (93в)$$

Перечисленные выше формулы позволяют вычислить абсолютные интенсивности отражений. Для вычисления интенсивностей снимков от мозаичных монокристаллов и локальных интенсивностей снимков от текстур нужно знать величину эффективного углового разброса кристалликов  $\alpha$ . Напомним еще раз, что для вычисления абсолютных интенсивностей величины  $\Phi_{hkl}$  необходимо выражать также в абсолютных единицах.

В структурном анализе кристаллов достаточно знать относительные значения величин модулей структурных амплитуд  $|\Phi|$ , поэтому все множители, определяющие абсолютное значение интенсивностей и постоянные для данного снимка, можно опустить, оставляя лишь величины, специфичные для данного рефлекса. Соответствующие формулы этого параграфа позволяют вычислять относительные значения  $|\Phi|$  из величин относительных интенсивностей. Нормировка этих значений позволит далее выразить  $\Phi_{hkl}$  в единицах, удобных при построении рядов Фурье, т. е. в  $p$ -единицах или в вольтах (см. § 3 гл. IV).

## § 12. Об экспериментальных измерениях интенсивности

Наиболее точными измерениями интенсивности пучков являются электрометрические или измерения при помощи счетчиков, однако ввиду малости абсолютных значений интенсивности и сложности аппаратуры такие измерения применяются очень редко.

Основным методом оценки интенсивностей диффракционных картин, используемым в настоящее время, является фотографический, основанный на визуальной оценке или фотометрическом измерении почернений  $D$  на фотопластинке. Величины  $D$  связаны с энергией пучка  $\mathcal{E} = It$ :

$$D = f(It). \quad (94а)$$

Здесь  $I$  — интенсивность пучка,  $t$  — время его действия (экспозиция). В такой записи уже содержится так называемый закон взаимозависимости, почти всегда выполняющийся для электронов. Согласно этому закону при  $I_1 t_1 = I_2 t_2$ , где  $I$  и  $t$  различны, соответствующие почернения будут одинаковыми. Таким образом, для нахождения зависимости  $D$  от  $\mathcal{E}$  можно при постоянной интенсивности излучения изменять  $t$ , а далее пользоваться найденной зависимостью для нахождения из снимка, снятого с какой-то определенной экспозицией, величин  $I$  по величинам  $D$ . При микрофотометрических измерениях  $D$  определяют как логарифм отношения интенсивности светового пучка  $i_0$ , упавшего на данный участок электронограммы, к интенсивности прошедшего светового пучка  $i$ :  $D = \lg(i_0/i)$ . В различных микрофотометрах эта вели-

чина измеряется при помощи оптических или фотоэлектрических устройств.

В определенном интервале значений  $\mathcal{E}$  соотношение (94а) хорошо аппроксимируется логарифмической функцией

$$D = k \log (It). \quad (94б)$$

Применение фотографических методов определения интенсивностей отражений затруднено вследствие наличия на электронограммах очень широкого диапазона измеряемых интенсивностей, самые слабые из которых примерно в 10 тыс. раз слабее сильнейших. По той же причине трудно сравнивать интенсивности отраженных пучков с начальной интенсивностью; здесь различие также составляет для различных типов снимков от 10—100 до 1000—10 000 раз. Однако последнее менее существенно — в подавляющем большинстве случаев достаточно знать лишь соотношение интенсивностей рефлексов между собой. Наконец, осложняющим фактором является наличие на электронограммах неравномерного фона вследствие рассеяния электронов поддерживающей подложкой и некогерентного рассеяния их в образце и в подложке.

При проведении фотометрических измерений приходится строить кривую почернения. Для этого снимают ряд снимков с различными (лучше кратными друг другу) экспозициями (например, 1, 2, 4, 8 сек.; электронограмма XXVII) и измеряют по микрофотограммам (рис. 85) или при помощи объективных отсчетов почернения одной и той же группы линий. При построении кривых почернения не обязательно находить абсолютную величину  $D$ . Например, при использовании микрофотометра МФ-4 удобнее откладывать по оси ординат высоту  $D'$ , непосредственно измеряемую на микрофотограмме, как это изображено на рис. 85. Каждая из линий может быть использована для построения какого-либо участка кривой почернения: сильные линии для больших  $\mathcal{E}$ , слабые — для меньших. Пользуясь такой кривой почернения (рис. 86), для каждой линии находят по значению  $D'$  в максимуме интенсивность ее вместе с фоном и затем, измеряя отдельно  $D'$  фона около данной линии, — интенсивность фона. Разность этих величин — искомая интенсивность данного рефлекса.

Ввиду указанного широкого диапазона интенсивностей отражений на электронограммах удобно измерять сильные рефлексы по снимкам с малыми экспозициями, слабые — по снимкам с большими экспозициями, так, чтобы измерения велись на удобном — прямолинейном участке кривой почернения (94б). Подробное описание фотометрической методики можно найти в работе И. И. Ямзина и З. Г. Пинскера [6]. Следует подчеркнуть, что многие слабые рефлексы электронограммы остаются за пределами чувствительности фотометрического метода.

В принципе фотометрический метод определения интенсивностей можно применять к любым видам электронограмм. До настоящего времени он использовался главным образом для измерения интенсивностей на снимках от поликристаллических образцов. При аккуратной работе

с помощью микрофотометра можно измерять интенсивности с точностью до 5—10%.

Наиболее простой способ визуальной оценки, применимый для анализа простых структур и в начальных стадиях работы над более слож-

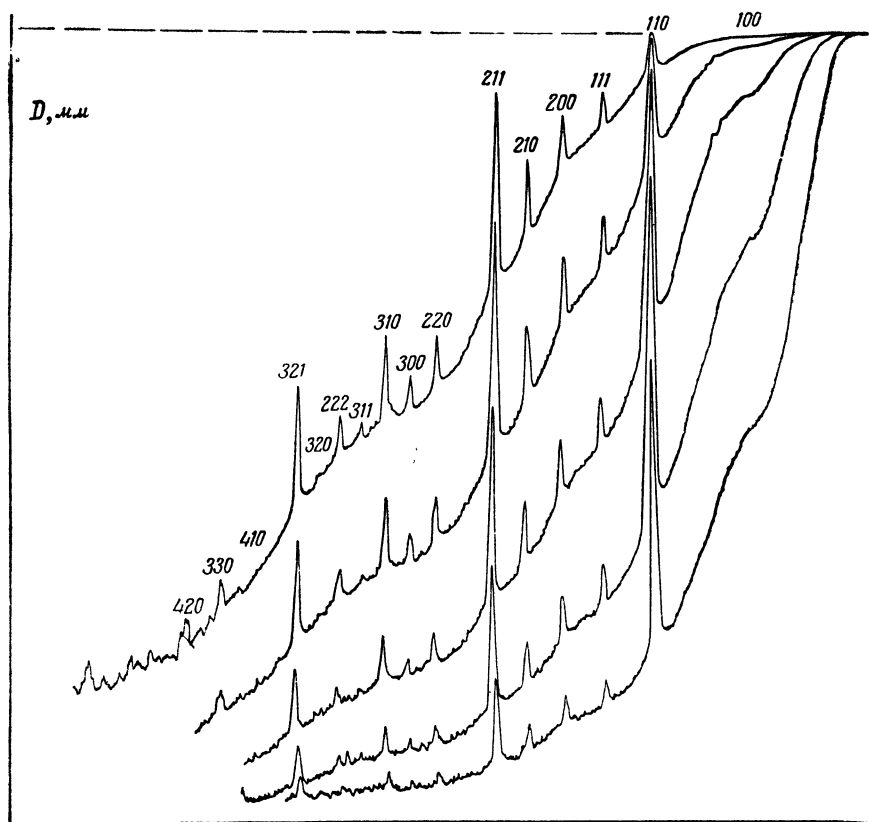


Рис. 85. Микрофотометрические кривые серии снимков скратными экспозициями (электронограмма XXVII) от поликристаллического  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

ными структурами, заключается в использовании девятибалльной шкалы З. Г. Пинскера для электронограмм [1, 4], аналогичной такой же шкале Бернала для рентгенограмм. При этом с субъективной оценкой «на глаз», например «очень сильный» (о. с.) рефлекс, сопоставлена определенная цифра, полученная ранее при установлении шкалы объективными методами:

О. о. с.	100	Ср. сл.	8
О. с.	70	Сл.	5
С.	36	О. сл.	2
Ср. с.	18	О. о. сл.	1
Ср.	11		

При использовании этой шкалы, ввиду невозможности охватить ею весь интервал почернений, обычно занижаются интенсивности сильных



рефлексов и (в меньшей степени) завываются интенсивности слабых. Первое из этих обстоятельств связано с тем, что практически на глаз оцениваются не интенсивности, а почернения, причем сильные отражения обычно оказываются в области передержки (см. рис. 86). Средняя точность оценки интенсивностей составляет при этом способе 50—100%.

Более точные результаты дает метод кратных экспозиций [30]. Для этого снимается серия электронограмм с постоянным отношением экспозиций, например:  $1 : \sqrt{2} : 2 : 2\sqrt{2} : 4$  и т. д. (здесь отношение равно  $\sqrt{2}$ ). Находя равные по почернениям различные линии на разных снимках, получим из равенства  $D$ , по (94а):

$$I_1 t_1 = I_2 t_2.$$

Это дает возможность определения относительных интенсивностей по формуле

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{t_2}{t_1}. \quad (95)$$

Например, на электронограмме XXVII равны интенсивности линий, помеченных стрелками. Отношение экспозиций для них равно 4; следовательно,  $I_1 = 4I_2$ .

Достоинство этого метода состоит в том, что глаз используется не как «измерительный прибор», указывающий, во сколько раз один рефлекс сильнее другого, что, конечно, весьма субъективно, а лишь как индикатор равенства почернений. Уменьшая отношение экспозиций, можно добиться весьма удовлетворительных результатов. Понятно, что максимальная относительная ошибка здесь будет соответствовать величине принятого отношения (при  $\sqrt{2} \approx 1,4$  — порядка 40%, а вероятная ошибка будет примерно вдвое ниже). Недостатком метода является то, что часто приходится приравнивать интенсивности линий

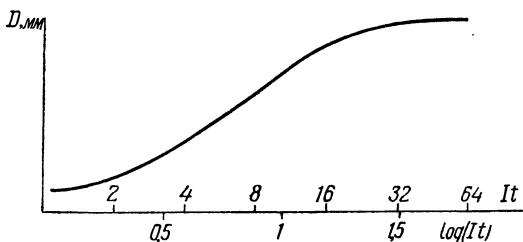


Рис. 86. Кривая почернения.

(или точечных рефлексов), находящихся на разном фоне, что вносит дополнительную ошибку. При работе этим методом удобно выбрать сильнейший рефлекс и положить его интенсивность равной, например, 10 000. Затем, используя уравнение (95), надо «спускаться» к более слабым рефлексам, и так далее, причем возможность оценки интенсивностей самых слабых рефлексов ничем не ограничена.

К электронографии можно применять и метод марок почернений, разработанный в рентгеноанализе [31]. Для этого заготавливают, например съемкой с кратными экспозициями, шкалу (набор) пятен или линий с известным значением интенсивности. Сравнение с этой шкалой позволяет оценить интенсивность любого рефлекса. И в этом случае ошибку

определений увеличивает неравномерность фона. Точность здесь примерно такая же, как при методе кратных экспозиций.

Малая степень точности, которая может быть достигнута при измерении интенсивностей (порядка 10—50%), не является препятствием для проведения структурных исследований, хотя, конечно, результат их будет улучшаться с увеличением точности (см. главу IV).

Большое различие в значениях интенсивностей ближних и дальних отражений может быть искусственно скомпенсировано применением вращающихся перед фотопластинкой во время съемки экранов с секторным вырезом, угловое раскрытие которого подобрано по тому или иному закону (например, пропорционально  $r$  или  $r^2$ ). Это будет «усиливать» дальние отражения согласно выбранной зависимости.

В заключение остановимся на вопросе об измерении локальных и интегральных интенсивностей.

На электронограммах от поликристалла удобнее всего измерять локальную интенсивность  $I'$ , поскольку щель микрофотометра покрывает участок кольца постоянной длины  $\Delta$ . Также и при визуальной оценке приходится сравнивать интенсивность равных по длине участков колец, т. е. локальную интенсивность (рис. 87, а).

Точечные электронограммы, наоборот, приходится характеризовать только интегральной интенсивностью (рис. 87, б).

Электронограммы от текстур при микрофотометрических измерениях могут быть обработаны путем измерения как локальных, так и интегральных интенсивностей (рис. 87, в и г), причем оба эти способа могут служить для взаимного контроля.

Если дужки очень коротки (хорошая текстура, типа представленной на электронограмме XXII), то целесообразнее измерение интегральной интенсивности. При визуальной оценке интенсивностей дужек электронограмм от текстур можно применять также оба способа. И при этом следует обращать внимание на то, какая именно интенсивность — локальная или интегральная — оценивается. При коротких дужках целесообразнее оценивать интегральную интенсивность, при очень растянутых — локальную. Оценка последней более удобна и при использовании метода кратных экспозиций, поскольку равному почернению будет соответствовать равенство локальных интенсивностей.

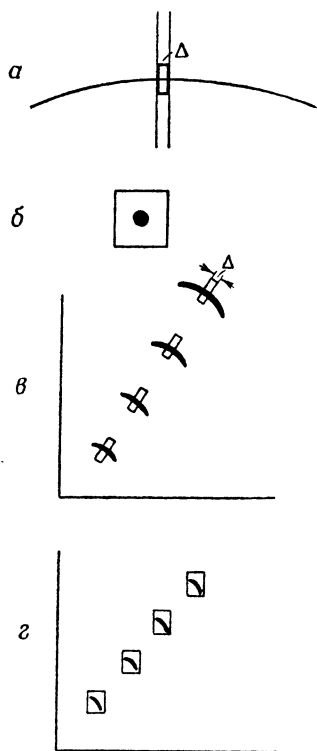


Рис. 87. Различные случаи измерения интенсивности.

Измерение локальной интенсивности дебаевских колец (а), а также дужек снимков от текстур (в) при длине щели микрофотометра  $\Delta$ ; измерение интегральной интенсивности рефлексов точечных электронограмм (б) и дужек снимков от текстур (г), когда щель микрофотометра полностью перекрывает рефлекс.

1. Д. И. Блохинцев. Основы квантовой механики. ГИТТЛ, 1949.
  2. M. Born. *Zs. f. Physik*, **37**, 863 (1926); **38**, 803 (1926).
  3. Н. Мотт и Г. Месси. Теория атомных столкновений. ОНТИ, 1936.
  4. Д. Иваненко и А. Соколов. Классическая теория поля. ГИТТЛ, 1951.
  5. M. H. Pirenne. *The diffraction X-rays a. Electrons by free Molecules*. Cambridge, 1946.
  6. И. И. Ямзин и З. Г. Пинскер. *ДАН СССР*, **65**, 645 (1949); *Труды Ин-та кристаллографии*, **5**, 69 (1949).
  7. S. Lennander. *Arkiv for Fysik.*, Bd. 8, Nr 54 (1953).
  8. V. Shomaker, R. Glauber. *Nature*. **170**, 290 (1952), *Phys. Rev.* **89**, 667 (1953).
  9. I. A. Ibers a. I. A. Hoerny. *Acta Cryst.*, **7**, 405 (1954).
  10. N. Mott. *Proc. Roy. Soc.*, **127**, 658 (1930).
  11. R. Mc. Weeny. *Acta Cryst.* **4**, 513 (1951).
  12. Б. К. Вайнштейн. *ЖЭТФ*, **25**, вып. 2, 157 (1953).
  13. *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Band. II*, Berlin, 1935.
  14. П. Гомбаш. *Статистическая теория атома и ее применения*. ИЛ, 1951.
  15. H. Bethe. *Ann. d. Phys.*, **5**, 325 (1930).
  16. L. Bewilogua. *Phys. Zs.*, **32**, 740 (1931).
  17. Б. К. Вайнштейн. *ДАН СССР*, **85**, 1239 (1952).
  18. K. Lonsdale. *Acta Cryst.*, **1**, 142 (1948).
  19. *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. B. I.* Berlin, 1935.
  20. *International Tables for X-ray Crystallography. Vol. I. Birmingham*, 1952.
  21. Н. В. Белов. *Труды Ин-та кристаллографии АН СССР*, **6**, 3 (1952).
  22. Б. К. Вайнштейн. *ДАН СССР*, **104**, 537 (1955).
  23. M. Blackman. *Proc. Roy. Soc.*, **173**, 68 (1939).
  24. A. Y. G. Wilson. *Acta Cryst.* **2**, 318 (1949).
  25. H. Bethe. *Ann. d. Phys.*, **87**, 55 (1928).
  26. G. H. Mc. Gillavry. *Physica*, **7**, 329 (1940).
  27. Y. Akkerman. *Ann. d. Phys.*, **2**, 19, 41 (1948).
  28. Б. К. Вайнштейн. *Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР*, **12**, 25 (1956).
  29. Б. К. Вайнштейн. *Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР*, **6**, 193 (1950).
  30. Б. К. Вайнштейн и З. Г. Пинскер. *ДАН СССР*, **72**, 49 (1950).
  31. Г. С. Жданов и В. П. Котов. *ЖФХ*, **15**, 918 (1941).
-

## Глава IV

### МЕТОД ФУРЬЕ В ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

Основой современного структурного анализа является метод Фурье. Этот метод позволяет в наиболее естественной форме представить конечный результат структурного исследования в виде распределения рассеивающей материи в элементарной ячейке кристалла, суммируя ряд Фурье

$$\varphi(xyz) = \frac{1}{\Omega} \sum_{hkl} \Phi_{hkl} e^{-2\pi i(r \cdot H)} \quad (1)$$

по находимым экспериментально из интенсивностей отражений значениям структурных амплитуд. При этом достигается основная цель структурного анализа — установление координат атомов в ячейке, поскольку каждому атому в полученных картинах соответствует пик распределения. Используя метод Фурье, можно получить также сведения о распределении материи не только в пиках картины распределения — атомах, но и в «межатомном пространстве», что важно для изучения природы химической связи.

Ряды Фурье были впервые применены [1] и широко распространены в рентгенографии [2], в дальнейшем они стали применяться в электронографии [3], а с недавнего времени — и в нейтронографии [4].

Из опытных данных можно получить непосредственно только значения модулей структурных амплитуд  $|\Phi_{hkl}|$ , а для построения ряда Фурье нужно в общем случае знать фазы этих величин. Если структура обладает центром симметрии, то фаза  $\alpha$  [см. (III, 36а,б)] равна 0 или  $180^\circ$ , т. е. каждой амплитуде соответствует знак плюс или минус. Фазы можно определить, найдя так называемую предварительную модель структуры. Тогда, рассчитывая из такой модели амплитуды

$$\Phi_{hkl} = \sum f_{эл_i} e^{2\pi i(r_i \cdot H)}, \quad (2)$$

беря из таких расчетов только знак (или фазу) и снабжая этим знаком экспериментальные значения  $|\Phi_{эксп}|$ , можно уже строить ряд (1). В последнее время появились так называемые «прямые» методы, позво-

ляющие находить знаки многих (но не всех) амплитуд на основе соотношений между их модулями. Для остальных амплитуд знаки рассчитываются по формуле (2).

Таким образом, определение структуры почти всегда состоит из двух этапов — установления предварительной модели и уточнения ее. Построение Ф-рядов (1) является основным методом уточнения структуры, однако эти ряды могут быть использованы и на первом этапе.

## § 1. Специфика электронографического структурного анализа

Электронография, имеющая много общего с двумя другими диффракционными методами — рентгеновским и нейтронографическим, обладает и присущими только ей особенностями. В главе I уже говорилось о том, что различие физической природы рассеяния рентгеновых лучей, электронов и нейтронов ведет к различиям в получаемых путем синтеза Фурье картинах, которые (соответственно) дают распределение электронной плотности, потенциала и «ядерной плотности» кристаллической решетки. Различие методов не отражается на основных чертах математического аппарата теории диффракции, конкретизация же расчетных формул достигается введением специфичных для каждого из излучений  $f$ -кривых атомного рассеяния. Характер хода  $f$ -кривых и их зависимость от атомного номера отражают распределение рассеивающей способности в атомах, различную обнаруживаемость их при проведении структурного исследования тем или иным методом. Хотя эти методы дают различные представления для одного и того же атома в кристаллической структуре, они должны приводить к одинаковым результатам в отношении положения их центров тяжести, под которыми следует понимать центры тяжести колеблющихся ядер. Плотность электронного облака, фиксируемого в рентгенографии, имеет максимальную величину около его центра притяжения — ядра. Аналогично и потенциал (см. главу III, § 2) имеет максимум вблизи ядра<sup>1</sup>.

Особенности электронографического метода определения структур заключаются в следующем [5].

1. Рассеяние электронов определяется электростатическим потенциалом объекта. Потенциал кристалла складывается из положительного потенциала ядер и отрицательного потенциала электронов, причем величина потенциала ядра, вследствие сосредоточенного характера заряда, на любом расстоянии от ядра больше величины потенциала электронов. Роль электронных оболочек атомов и создаваемого ими потенциала сводится к экранированию (т. е. к уменьшению) потенциала ядер (см. главу III, § 2). В целом потенциал кристалла всюду положителен и представляет собой непрерывную периодическую функцию, максимумы которой соответствуют положениям ядер. Эта функция может быть получена из опытных данных суммированием ряда (1).

<sup>1</sup> В литературе (см., например, [V, 23]) в последнее время высказываются сомнения относительно применимости этого положения к самому легкому атому — атому водорода. Об этом подробнее сказано в главе V, § 5.

2. Характер распределения потенциала в атомах, слагающих кристалл, определяет величину и особенности распределения по углам рассеяния (т. е. по  $\sin \vartheta/\lambda$ ) структурных амплитуд. Потенциал  $\varphi$  представляет собой более «размазанную» функцию, чем электронная плотность  $\rho$ , так как по известному соотношению статистической теории атома (см. главу III, § 2)

$$\varphi \sim \rho^{2/3}. \quad (3)$$

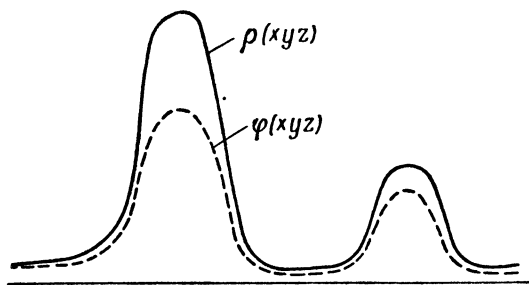


Рис. 88. Сравнительная схема хода электронной плотности  $\rho(xyz)$  и потенциала  $\varphi(xyz)$ . Пики электронной плотности острее, но отношение высот пиков  $\varphi$  меньше, чем высот пиков  $\rho$ .

мумов  $\varphi$ , и  $f_p$ -кривые спадают медленнее, чем  $f_{эл}$ -кривые атомного рассеяния. Это видно на примере  $f_{эл}$ - и  $f_p$ -кривых германия ( $Z=32$ ),

Соотношение между распределением  $\varphi$  и  $\rho$  в кристалле показано на рис. 88. Вид  $f$ -кривой обратен характеру распределения рассеивающей материи в атоме (см. рис. 65). Максимумы функции  $\rho$  острее макси-

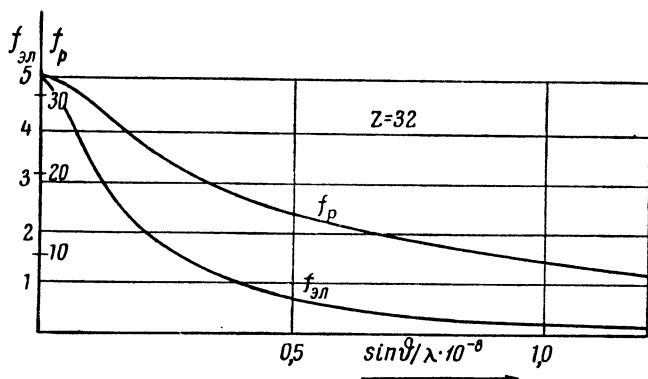


Рис. 89. Сравнительная схема хода  $f_{эл}$ - и  $f_p$ -кривых (германий,  $Z=32$ ).  $f_{эл}$ -кривая спадает быстрее  $f_p$ -кривой.

изображенных на рис. 89. Разница в спаде  $f_{эл}^2$ - и  $f_p^2$ -кривых, которые определяют среднее значение интенсивностей рефлексов,

$$\bar{\Phi}^2 = \sum_i f_{эл_i}^2(\sin \vartheta/\lambda) \quad \text{и} \quad \bar{I}^2 = \sum_i f_{p_i}^2(\sin \vartheta/\lambda), \quad (4)$$

будет еще сильнее.

Таким образом, интенсивности рефлексов электрограмм быстрее (при меньших  $\sin \vartheta/\lambda$ ) достигают некоторой минимальной величины, которую еще можно оценить или измерить, в связи с чем количество их меньше, чем в рентгенографии. Эта особенность в случае применения рядов Фурье компенсируется тем, что при равном  $(\sin \vartheta/\lambda)_{обр}$  послед-

ные значения структурных амплитуд  $\Phi$  рефлексов электронограмм составляют меньшую долю по отношению к первым, чем для структурных амплитуд  $F$  рефлексов рентгенограмм. Таким образом,  $\Phi$ -ряды в электронографии имеют лучшую сходимость, чем соответствующие им в рентгенографии  $F$ -ряды. Однако пики получаемой в электронографии функции менее остры.

3. Потенциал атомов имеет иной характер зависимости от атомного номера  $Z$ , чем электронная плотность атомов. Если интеграл электронной плотности по объему атома составляет  $Z$  электронов, то интеграл по потенциалу атома — «полный потенциал» — пропорционален  $Z^{1/3}$ . Полный потенциал отвечает значениям  $f_{эл}(0)$ . При больших  $\sin \vartheta/\lambda$   $f_{эл} \sim Z$  (см. главу III, § 2) в среднем можно принять, что  $f_{эл} \sim Z^{2/3}$ , в то время как для рентгенографии  $f_p \sim Z^\alpha$  ( $\alpha \geq 1$ ) [6]. Согласно (4),

$$\overline{\Phi^2} \sim (Z^{2/3})^2 \quad \text{и} \quad \overline{F^2} \sim (Z^\alpha)^2, \quad (\alpha \geq 1). \quad (5)$$

Более слабая зависимость электронографических структурных амплитуд от  $Z$  означает, что доля, вносимая легкими атомами в общую интенсивность рассеяния данной структурой по сравнению с долей тяжелых атомов, больше в электронографии, чем в рентгенографии. «Обнаруживаемость» легких атомов будет больше при использовании любого метода расшифровки структуры по электронографическим данным. В методе Фурье это выразится в пропорциональности высоты пиков примерно  $Z^{2/3}$  (см. далее, § 8), тогда как в рентгенографии высота пиков пропорциональна  $Z^\alpha$  (при  $\alpha > 1$ ).

4. Распределение потенциала в решетке обуславливается разностью потенциалов, создаваемых ядром и оболочкой. Поэтому потенциал чувствителен и к характеру распределения отрицательного заряда. Это сказывается на отклонениях  $f_{эл}(0)$  от общей статистической зависимости от атомного номера ( $\sim Z^{1/3}$ ) для нейтральных легких атомов [III, 12; III, 17], имеющих небольшое число электронов. По этой же причине потенциал заметно изменяется при ионизации, т. е. при перераспределении электронов между атомами. Эта чувствительность потенциала, а следовательно, и интенсивности рассеяния электронов, к ионизации может быть использована для экспериментального исследования данного явления (см. главу III, § 3).

Наряду с этими принципиальными особенностями метода, при проведении электронографических структурных исследований иногда приходится считаться с некоторыми ограничениями, вытекающими из экспериментальной техники. К ним следует отнести: а) возможность в некоторых случаях слияния на электронограмме неравнозначных отражений в общем рефлексе, что мешает получить в чистом виде некоторые  $|\Phi_{hkl}|$ ; б) отсутствие на электронограммах в отдельных случаях некоторых отражений (например, вблизи оси текстуры на снимках «косых текстур»), что затрудняет определение пространственной группы и снижает точность результатов, даваемых рядами Фурье; в) возможность получения необходимого для расчетов набора амплитуд

почти не находят практического применения. Варианты метода, основанные на минимализации функций типа

$$\sum_{hkl} |F_{\text{эксп}}| - |F_{\text{выч}}|, \quad (8)$$

т. е. на проведении вычислительных процедур, приводящих выражение типа (8) к минимуму, и, следовательно, приводящих теоретическую модель в наилучшее соответствие с опытными данными, можно рассматривать скорее как средство уточнения не слишком сложных структур. В качестве таковых использование их в электронографии может оказаться иногда целесообразным.

Метод Фурье-трансформаций [1, 13; 26] применим при исследовании органических структур, когда нужно определить ориентацию в элементарной ячейке молекул, форма которых известна заранее. Идея этого метода состоит в следующем. Задавая рассеивающую способность  $\varphi(\mathbf{r})$  молекулы, рассчитывают ее Фурье-трансформацию  $f(\mathbf{s})$  (I, 1) для любых  $\mathbf{s}$ . В диффракционной картине от кристалла  $f(\mathbf{s})$  может реализоваться в дискретном наборе узлов с весом  $\Phi(\mathbf{H})$  при  $\mathbf{s} = 2\pi\mathbf{H}$ . Следовательно, нужно лишь соответствующим образом совместить расчетную функцию  $f(\mathbf{s})$ , вращая ее вокруг точки  $\mathbf{s} = 0$ , с наблюдаемым распределением  $\Phi(\mathbf{H})$ . Момент совмещения (три эйлеровских угла) определяет ориентацию молекулы.

Методы Ф- и  $\Phi^2$ -рядов в электронографии и их особенности специально разобраны в следующих параграфах.

Разнообразные структурные задачи, встречающиеся на практике, могут потребовать в зависимости от своего характера и сложности применения тех или иных методов, а чаще всего — их комплекса. Техника структурных исследований еще не доведена до той степени, когда задача решается автоматически; даже применение «прямых» методов отнюдь не лишает исследование творческого элемента. Это относится главным образом к электронографии, экспериментальная техника, теория и методика которой находятся в состоянии быстрого развития. Конкретные примеры структурных определений с использованием различных методов приведены в главе V.

### § 3. Ряды Фурье-потенциала и размерности в них

Трехмерные ряды потенциала дают распределение его в объеме элементарной ячейки кристалла:

$$\varphi(xyz) = \frac{1}{\Omega} \sum_{hkl=-\infty}^{+\infty} \Phi_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}. \quad (1)$$

Суммирование происходит по всем узлам обратной решетки, для которых наблюдаются отличные от нуля значения  $|\Phi|$ , практически до некоторых максимальных значений индексов  $hkl$ . В результате построения трехмерного ряда определяются все три координаты атомов в элементарной ячейке.



в определенных интервалах  $\sin \vartheta/\lambda$  (4); 2) сопоставляя эту кривую с теоретической, нормировать амплитуды к абсолютным значениям (65); 3) находить единичные структурные амплитуды (III, 38а, б), что важно для применения прямых методов нахождения знаков и вообще для упрощения расчетов; 4) находить пространственную группу изучаемого кристалла [12; I, 13]. По существу статистических методов для использования их требуется достаточно большое количество амплитуд, вследствие чего в электронографии условия применимости их несколько хуже, чем в рентгенографии. При исследовании некоторых структур на электронограммах удавалось фиксировать до 300 или даже до 500 отражений. Этого уже достаточно для применения статистических методов, которые, таким образом, могут в дальнейшем быть использованы в электронографии.

Прямые методы определения знаков коэффициентов Фурье основаны на связи их с модулями амплитуд. Причиной такой связи служат характерные свойства «атомности» и «неотрицательности» рассеивающей материи в кристаллах.

В методе неравенств Харкера-Каспера [13] получаемые из опытных данных квадраты модулей единичных амплитуд (см. стр. 116)  $|\hat{\Phi}|^2$  сопоставляются с  $|\hat{\Phi}|$  других отражений и в некоторых случаях определяют их знак. Знаки  $S$  большего количества амплитуд можно определить при помощи статистического равенства [14,15]:

$$S_{H+K} = S \overline{(S_H S_K)}. \quad (6)$$

Здесь  $H$  и  $K$  означают соответственно тройку индексов  $hkl$  и  $h_1k_1l_1$  амплитуд, знаки которых входят в правую часть равенства (6). Это равенство означает, что произведение знаков амплитуд  $H$  и  $K$  в большинстве случаев совпадает со знаком амплитуды  $H + K$ .

Отсюда вытекает возможность последовательного определения знаков различных амплитуд, если известны знаки хотя бы некоторых из них. Теоретически метод развит в работах [16—22], он успешно применен в рентгенографических исследованиях сложных структур [21—25]. Для использования метода требуется наличие достаточно большого количества отражений, в том числе и дальних. Поэтому условия применения его в электронографии менее благоприятны, чем в рентгенографии. Однако попытки такого рода должны быть сделаны. Практика покажет, удастся ли обойти указанное затруднение.

Алгебраические методы расшифровки структур (см. [I, 8; I, 13]), основанные на рассмотрении совокупности значений модулей единичных структурных амплитуд как известных правых частей уравнений

$$|\hat{F}_{hkl}| \equiv \left| \sum_i^n n_i e^{-2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)} \right| = |\hat{F}_{hkl \text{ эксп}}|, \quad (7)$$

которые должны быть разрешены относительно  $3n$  координат  $n$  атомов  $x_i, y_i, z_i$ , имеют большой теоретический интерес, однако пока еще

почти не находят практического применения. Варианты метода, основанные на минимализации функций типа

$$\sum_{hkl} |F_{\text{экс}}| - |F_{\text{выч}}|, \quad (8)$$

т. е. на проведении вычислительных процедур, приводящих выражение типа (8) к минимуму, и, следовательно, приводящих теоретическую модель в наилучшее соответствие с опытными данными, можно рассматривать скорее как средство уточнения не слишком сложных структур. В качестве таковых использование их в электронографии может оказаться иногда целесообразным.

Метод Фурье-трансформаций [1, 13; 26] применим при исследовании органических структур, когда нужно определить ориентацию в элементарной ячейке молекул, форма которых известна заранее. Идея этого метода состоит в следующем. Задавая рассеивающую способность  $\varphi(\mathbf{r})$  молекулы, рассчитывают ее Фурье-трансформацию  $f(\mathbf{s})$  (I, 1) для любых  $\mathbf{s}$ . В диффракционной картине от кристалла  $f(\mathbf{s})$  может реализоваться в дискретном наборе узлов с весом  $\Phi(\mathbf{H})$  при  $\mathbf{s} = 2\pi\mathbf{H}$ . Следовательно, нужно лишь соответствующим образом совместить расчетную функцию  $f(\mathbf{s})$ , вращая ее вокруг точки  $\mathbf{s} = 0$ , с наблюдаемым распределением  $\Phi(\mathbf{H})$ . Момент совмещения (три эйлеровских угла) определяет ориентацию молекулы.

Методы  $\Phi$ - и  $\Phi^2$ -рядов в электронографии и их особенности специально разобраны в следующих параграфах.

Разнообразные структурные задачи, встречающиеся на практике, могут потребовать в зависимости от своего характера и сложности применения тех или иных методов, а чаще всего — их комплекса. Техника структурных исследований еще не доведена до той степени, когда задача решается автоматически; даже применение «прямых» методов отнюдь не лишает исследование творческого элемента. Это относится главным образом к электронографии, экспериментальная техника, теория и методика которой находятся в состоянии быстрого развития. Конкретные примеры структурных определений с использованием различных методов приведены в главе V.

### § 3. Ряды Фурье-потенциала и размерности в них

Трехмерные ряды потенциала дают распределение его в объеме элементарной ячейки кристалла:

$$\varphi(xyz) = \frac{1}{\Omega} \sum_{hkl=-\infty}^{+\infty} \Phi_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}. \quad (1)$$

Суммирование происходит по всем узлам обратной решетки, для которых наблюдаются отличные от нуля значения  $|\Phi|$ , практически до некоторых максимальных значений индексов  $hkl$ . В результате построения трехмерного ряда определяются все три координаты атомов в элементарной ячейке.

В зависимости от симметрии структуры общее выражение (1) переходит в более удобные, форма которых, а также правила приведения к тригонометрическому виду указаны в многочисленных учебниках и справочниках по рентгеноструктурному анализу, в частности, в Интернациональных таблицах [III, 20].

В наиболее часто встречающемся случае структур с центром симметрии, когда  $\Phi_{hkl} = \Phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$  (III, 35б), группируя эти члены попарно, вместо (1) получим:

$$\varphi(xyz) = \frac{1}{\Omega} \left\{ \Phi(000) + 2 \sum_{h=0, k, l=-\infty}^{+\infty} \Phi_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz) \right\} \quad (9)$$

Здесь суммирование происходит не по всем узлам обратной решетки, а лишь по нулевым и положительным  $h^1$  (или  $k$ , или  $l$ ), т. е. по половине пространства обратной решетки. В общем случае подсчет трехмерного ряда производят таким образом: предварительно суммируют двумерные ряды по плоскостям обратной решетки с фиксированным  $l$  (или  $h$ , или  $k$ ) и затем рассчитывают одномерные сечения, «заполняющие» весь объем элементарной ячейки [см. ниже формулу (22)]. Ввиду трудоемкости таких расчетов трехмерные  $\Phi$ - и  $\Phi^2$ -ряды чаще всего рассчитывают лишь для некоторых одномерных и двумерных сечений, т. е. вдоль тех прямых или плоскостей, в которых ожидают выявления атомов.

Общий метод подсчета рядов для сечений состоит в подстановке в (1) или (9) координат искомого сечения. Например, в случае сечения по плоскости  $z = z_i$  при подстановке в (1) значения  $z_i$  суммирование по  $l$  амплитуд с данными  $h$  и  $k$  и переменным  $l$ , ввиду того, что  $z_i$  фиксировано, проводится предварительно. При этом, как видно из (1),  $\Phi_{hkl}$  получают «вес»  $e^{-2\pi i l z_i}$  и в результате образуются коэффициенты

$$A_{hk} = \sum_l \Phi_{hkl} e^{-2\pi i l z_i}. \quad (10a)$$

Входящие в эту сумму амплитуды расположены в обратной решетке вдоль узловой прямой, характеризуемой постоянными  $h$  и  $k$ , но переменным  $l$ . После нахождения  $A_{hk}$  ряд (1) сводится, в смысле методики подсчета, к двумерному:

$$\varphi(xyz_i) = \frac{1}{\Omega} \sum_{hk} A_{hk} e^{-2\pi i(hx + ky)}, \quad (11)$$

в котором суммирование производится по двум индексам —  $h$  и  $k$ . Простейший случай таких сечений —  $z_i = 0$ . При этом в сумме (10a) множитель  $e^{-2\pi i l z_i} = 1$  при любых  $l$ . Следовательно, в этом случае

$$A_{hk} = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \Phi_{hkl}. \quad (10б)$$

<sup>1</sup> Сжатость записи (9) достигается за счет ее нестрогости, что показано штрихом у знака суммы. Точным же выражением будет:

$$\varphi(xyz) = \frac{1}{\Omega} \left\{ \Phi_{000} + 2 \sum_{k=1}^{k=+\infty} \Phi_{0k0} + 2 \sum_{l=1, k=-\infty}^{k, l=+\infty} \Phi_{0kl} + 2 \sum_{h=1; k, l=-\infty}^{h, k, l=+\infty} \Phi_{hkl} \right\},$$

в котором для краткости опущены тригонометрические множители.

Если сечение] производится на высоте  $z_i = 1/2$ , то  $e^{-2\pi i l \frac{1}{2}}$  равно  $+1$  для четных  $l$ , и  $-1$  для нечетных. Следовательно,

$$A_{hk} = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \Phi_{hkl}_{\text{четн}} - \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \Phi_{hkl}_{\text{неч}}. \quad (10в)$$

Следует отметить, что в суммах (10а) — (10в) каждая структурная амплитуда  $\Phi$  имеет свой знак (или фазу) — производится алгебраическое суммирование (то же относится и к дальнейшим формулам такого типа).

Расчет одномерных сечений, характеризуемых двумя фиксированными координатами, например  $x, y_i$ , приведет к суммированию одномерного ряда (13) с коэффициентами  $A_i$ :

$$A_i = \sum_{hk} \Phi_{hkl} e^{-2\pi i (hx_i + ky_i)}; \quad (12а)$$

$$\varphi(x_i y_i z) = \frac{1}{\Omega} \sum_l A_l e^{-2\pi i lz}. \quad (13)$$

Коэффициент  $A_i$  в общем случае получается суммированием амплитуд  $\Phi_{hkl}$  с «весом»  $e^{-2\pi i (hx_i + ky_i)}$  по плоскости обратной решетки с данным  $l$  и переменными  $h$  и  $k$ . В простейшем случае для сечения  $\varphi(00z)$  вдоль оси  $c$  ячейки

$$A_i = \sum_{h, k=-\infty}^{+\infty} \Phi_{hkl}, \quad (12б)$$

поскольку в этом случае  $x_i$  и  $y_i$  в (12а) равны нулю.

Аналогичным путем можно найти коэффициенты для любых «наклонных» сечений. Таким образом, для расчета потенциала вдоль плоскости в атомной решетке нужно предварительно обобщенно просуммировать амплитуды вдоль перпендикулярной к ней прямой в обратной решетке. Наоборот, для нахождения распределения потенциала вдоль прямой в атомной решетке обобщенное суммирование ведется по перпендикулярным к ней плоскостям в обратной решетке.

Использование трехмерных рядов на поисковом этапе расшифровки структур ввиду трудоемкости расчетов мало целесообразно. Иногда оправдывает себя пробный подсчет простейших сечений [например,  $\varphi(x00)$ ,  $\varphi(x0z)$  и т. д.].

Однако на заключительном этапе анализа структуры, когда остается уточнить известную уже в целом модель, трехмерные ряды дают наиболее точные и интересные результаты, позволяя не только определить все три координаты атомов, но и получить дополнительные сведения о распределении потенциала (см. главу V). Следует отметить, что при рациональном выборе рассчитываемых сечений работа, затраченная на вычисление трехмерного ряда, с излишком окупается полученными результатами. Объем же ее, в соответствии с меньшим по сравнению с получаемым из рентгенограмм количеством известных амплитуд, оказывается в несколько раз меньше, чем при построении трехмерных рядов электронной плотности.

Размерность в трехмерных рядах [5]. Абсолютные значения амплитуд рассеяния электронов (III,10)

$$\varphi(\mathbf{s}) = K \int \varphi(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{s}\mathbf{r})} dv_r, \quad (14)$$

где  $K = \frac{2\pi me}{h^2}$ , так же, как и амплитуды любого другого излучения, имеют размерность длины, а их квадрат — размерность площади. Однако для целей структурного анализа удобно вычислять не абсолютные величины амплитуд рассеяния, а, приняв специфичную для данного излучения единицу, относительные величины. Естественной для рентгеновых лучей единицей является рассеяние одним электроном, в соответствии с чем аналогичная множителю  $K$  в формуле (14) величина  $e^2/mc^2$  в рентгенографии опускается, и трехмерный ряд Фурье дает значение «электронной плотности» кристалла, т. е. числа принятых единиц рассеяния (электронов) в единице объема.

В электронографии выбор единицы более произволен (см. главу III, § 2), поскольку не существует физического объекта с сосредоточенным потенциалом, равным «единице». Потенциал распределен непрерывно, в связи с чем приходится фиксировать и направление рассеяния. За единицу рассеяния электронов удобно принять  $p$ -единицу, определение которой было дано выше, на стр. 99. В этих единицах даны значения  $f_{\text{эл}}$  в таблицах приложения III. Структурные амплитуды образуются суммированием атомных:

$$\Phi_{hkl} = \sum_i f_{\text{эл}i} e^{2\pi i(\mathbf{r}_i \mathbf{H})} \quad (2)$$

и имеют ту же размерность, что и атомные. Следовательно, ряд (1) приводит, ввиду наличия знаменателя  $\Omega$ , к значениям «плотности  $p$ -единиц»  $\frac{p}{\text{Å}^3}$ , совершенно аналогично «электронной плотности»  $\frac{\text{эл.}}{\text{Å}^3}$  в рентгенографии. Все практические подсчеты амплитуд и рядов удобно вести в  $p$ -единицах, являющихся аналогом электронных единиц в рентгенографии.

Единицей измерения потенциала является вольт. Можно найти переходный коэффициент от значений потенциала, даваемых рядом (1) в  $\frac{p}{\text{Å}^3}$ , к значениям потенциала в вольтах. Для этого нужно, во-первых, перейти от  $\Phi$  в  $p$ -единицах к абсолютным единицам, т. е. умножить их на  $k = 10^{-14} \text{см}^2 \cdot (me^2/2h^2)$  (III,16a), а затем поделить их на коэффициент  $K$  уравнения (14), связывающий абсолютные значения  $\Phi$  с потенциалом  $\varphi(\mathbf{r})$ , и на объем, соответствующий наличию  $\Omega$  в (1) или  $dv_r$  в (14). Отношение  $k/K$  равно  $10^{-14} \text{см}^2 \cdot e/4\pi$ . Имея в виду, что  $e = 4,80 \cdot 10^{-10} \text{г} \cdot \text{см}^{3/2} \cdot \text{сек.}^{-1}$ , CGSE потенциала  $= \Gamma^{1/2} \cdot \text{см}^{1/2} \cdot \text{сек.}^{-1} = 300 \text{в}$ , и измеряя объем в  $\text{Å}^3$ , получим в итоге, что переходный размерный коэффициент от плотности  $p$ -единиц к вольтам равен:

$$\frac{10^{-14} \cdot 4,80 \cdot 10^{-10}}{4\pi (10^{-8})^3} \cdot 300 = 114,5 \text{ в} \cdot \text{Å}^3. \quad (15a)$$

Таким образом,

$$1\text{в} = [114,5\text{в} \cdot \text{Å}^3] \frac{1p\text{-ед.}}{\text{Å}^3} . \quad (156)$$

Следовательно, от амплитуд  $\Phi$ , рассчитанных в  $p$ -единицах, можно перейти к измерению их в  $(\text{в} \cdot \text{Å}^3)$ :

$$\Phi'(\text{в} \cdot \text{Å}^3) = [114,5 \text{ в} \cdot \text{Å}^3] \Phi (p\text{-ед.}). \quad (15\text{в})$$

Суммирование ряда (1) по  $\Phi'$  даст  $\varphi(xyz)$  непосредственно в вольтах. Тот же результат можно получить, выразив амплитуды сразу в вольтах:

$$\Phi''(\text{в}) = [114,5\text{в} \cdot \text{Å}^3] \frac{\Phi (p\text{-ед.})}{\Omega (\text{Å}^3)} \quad (15\text{г})$$

и суммируя ряд (1) без множителя  $1/\Omega$ . Аналогично (без  $1/\Omega$ ) возможен расчет (1) и в  $p$ -единицах, с последующим переходом к потенциалу в вольтах путем умножения полученных значений на  $114,5/\Omega (\text{Å}^3)$ .

В качестве примера, иллюстрирующего порядок величины потенциала в кристаллах, на рис. 90 дано распределение потенциала вдоль ребра элементарной ячейки алюминия [5]. Потенциал в пике составляет 330 в, в «межатомном пространстве» он нигде не спадает до нуля и имеет величину 13 в.

Если рассчитывать электронографические структурные амплитуды  $\Phi_{hkl}$  на основе таблиц рентгеновских атомных факторов  $f_p$ , которые даны в электронных единицах, то из (III, 16а,в)

легко получить:

$$\Phi''(\text{в}) = 4,58 \frac{d^2}{\Omega} \sum_i (Z - f_p)_i e^{2\pi i(r_i H)}$$

(где  $d$  — в  $\text{Å}$ ,  $\Omega$  — в  $\text{Å}^3$ ), поскольку  $4 \cdot 114,5 \cdot 10^{-2} = 4,58$ .

Очень часто, особенно на начальных этапах исследования, а также когда имеют в виду только цель определения координат атомов, синтеза Фурье рассчитывают в относительных единицах, т. е. пользуются относительными значениями экспериментальных амплитуд, опускают в формулах  $\Omega$  (или  $S$  в формулах для проекций, см. ниже) и т. д. Однако

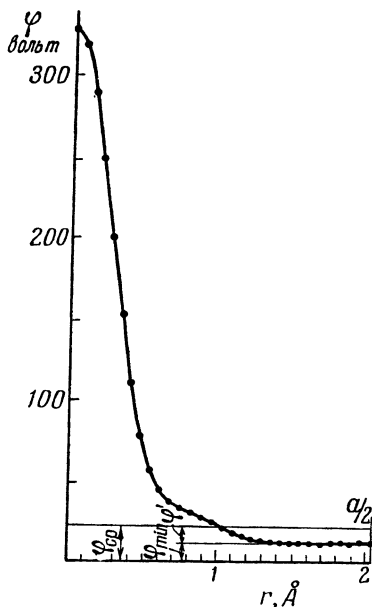


Рис. 90. Распределение потенциала в одномерном сечении  $\varphi(x00)$  решетки алюминия.

выражение окончательного результата в вольтах повышает его ценность и позволяет делать более полные выводы.

Двумерные ряды потенциала, построенные по какой-либо зоне отражений —  $hk0$ ,  $h0l$  или  $0kl$ , дают проекцию потенциала на соответствующую грань элементарной ячейки

$$\varphi'(xy) = \frac{1}{S} \sum_{hk} \Phi_{hko} e^{-2\pi i(hx+ky)}. \quad (16)$$

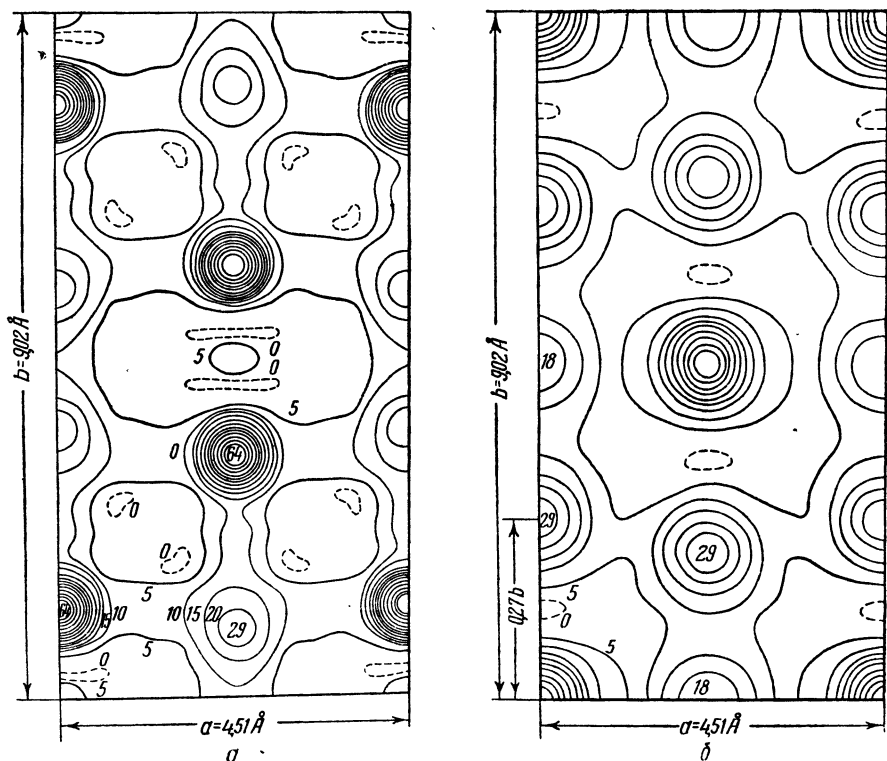


Рис. 91. Примеры проекций.

$a$  — проекция на грань  $ab$  потенциала структуры  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\Phi$ -ряд),  $b$  — соответствующая проекция функции межтомных расстояний ( $\Phi^2$ -ряд); обе функции — в относительных единицах.

Действительно, проекция потенциала, например, вдоль оси  $c$ , определяется соотношением:

$$\varphi'(xy) = c \int_0^1 \varphi(xyz) dz \quad (17)$$

( $cdz$  — элемент длины вдоль оси  $c$ , поскольку  $x, y, z$  выражены в долях периодов идентичности). Подставляя в этот интеграл общее выражение для  $\varphi(xyz)$  (1), получим, имея в виду, что  $(\mathbf{rH}) = hx + ky + lz$ , обращение интеграла в нуль для всех  $l \neq 0$  и в единицу при  $l = 0$ , что приведет к формуле (16), поскольку  $c/\Omega = 1/S$ . Рис. 91,  $a$  представляет собой проекцию потенциала структуры  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Из формулы

(16) видно, что аналогично проекциям электронной плотности проекцию потенциала можно измерять как плотность  $\rho$ -единиц на площади  $S$  ( $\text{\AA}^2$ ). В вольтах выразить такую плотность нельзя, поскольку в формуле (17), определяющей размерность проекции, присутствует множитель  $c$  (длина). Соответствующей единицей здесь будет, следовательно,  $(\text{в} \cdot \text{\AA})$ . Аналогично (15б) получим:

$$1 \text{ в} \cdot \text{\AA} = [114,5 \text{ в} \cdot \text{\AA}^3] \frac{\rho\text{-ед.}}{\text{\AA}^2}. \quad (15\text{д})$$

Такая размерность понятна — она соответствует произведению значений потенциала вдоль линии проектирования на длину этой линии (рис. 92, а). Если величины  $\Phi''_{hko}$ , согласно (15г), рассчитаны в вольтах, то значения проекций потенциала в  $(\text{в} \cdot \text{\AA})$  получатся умножением  $\Phi''_{hko}$  на длину ребра, вдоль которого производят проектирование, в  $\text{\AA}$  [при этом ряд (16) уже не будет иметь множителя  $1/S$ ].

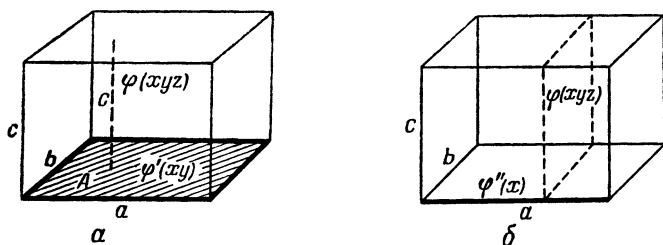


Рис. 92. Двумерная (а) и одномерная (б) проекция потенциала.

Штриховыми линиями обозначены элементы, вдоль которых проводится проектирование, жирными — те элементы, на которые проектируется трехмерное распределение  $\varphi(xyz)$ .

Построение проекций дает лишь две координаты атомов. Точность определения координат по проекциям ниже точности, полученной из трехмерных рядов, однако вполне достаточна для исследований, не преследующих специальных целей. Недостатком обычного метода проекций является возможность перекрывания на них атомов. Сравнительно небольшой объем вычислительной работы позволяет использовать проекции Фурье как метод отыскания структуры исследуемого кристалла путем последовательных приближений.

Число амплитуд, входящих в двумерные ряды потенциала, составляет обычно несколько десятков (в 2—4 раза меньше, чем в рентгеноанализе), что, однако, не мешает получать вполне удовлетворительные результаты. Например, для построения проекции структуры  $\text{KPtCl}_3\text{NH}_3$  [27] (см. рис. 93) был использован всего 21 рефлекс. Вытянутая вдоль оси  $b$  форма пиков на этой проекции (вследствие небольшого количества рефлексов с большими  $k$ , ср. ниже рис. 119) не помешала выявить и определить координаты всех атомов, в том числе и одного атома азота в окружении таких соседей, как платина, хлор и калий. Выявление атома азота в структуре такого типа рентгенографическим методом потребовало бы



прецизионной работы и использования трехмерных рядов. На Фурье-проекциях потенциала хорошо выявляются и водородные атомы (см., например, рис. 7, 95 и 149).

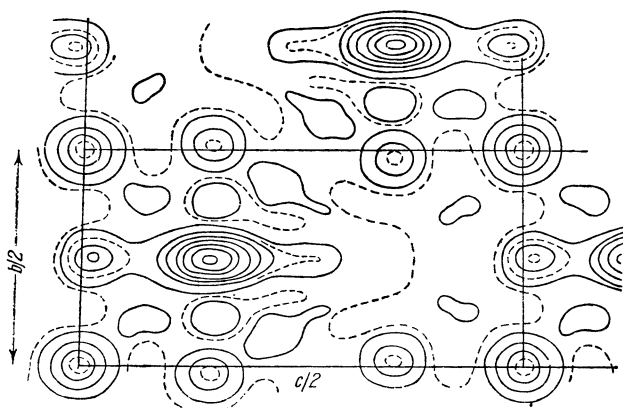


Рис. 93. Проекция потенциала структуры  $\text{KPtCl}_3\text{NH}_3$  на плоскость  $bc$  (в относительных единицах).

Условные (обобщенные) проекции [1,13 ; 28, 29]. Построение ряда Фурье по отражениям, принадлежащим к одной зоне, например по структурным амплитудам  $\Phi_{hk0}$ , дает проекцию потенциала структуры  $\varphi'(xy)$  (16). Соответственно этому амплитуды  $\Phi_{hk0}$  являются коэффициентами разложения Фурье проекции потенциала  $\varphi'(xy)$ . Аналогично этому амплитуды  $\Phi_{hkl}$  с постоянным  $l$  и переменными  $h$  и  $k$ , соответствующие  $l$ -плоскости в обратной решетке, являются коэффициентами разложения функции:

$$\varphi'_l(xy) = c \int_0^1 \varphi(xyz) e^{2\pi i lz} dz \quad (18)$$

— условной проекции структуры. Экспоненциальный множитель под интегралом (18) в зависимости от симметрии структуры принимает вид  $\cos 2\pi lz$ ,  $\sin 2\pi lz$ , и  $\varphi'_l$  распадается на две части:  $\varphi'_{\cos l}$  и  $\varphi'_{\sin l}$ . При проектировании вдоль оси (в данном случае вдоль оси  $c$ ) значения потенциала попутно умножаются на этот множитель (рис. 94). Поэтому на условной проекции атомы выявляются как в виде максимумов, так и в виде минимумов; те из них, центры которых совпадают с нулевыми значениями синусов или косинусов, вообще исчезают с проекции. Знак и относительная величина пика отражают расположение атома по высоте, т. е. дают сведения о его третьей координате. Эти интересные свойства условных проекций можно использовать для разделения атомов, сливающихся на обычной проекции. Таким образом, в структуре с центром симметрии:

$$\begin{aligned} \varphi'_{\cos l} &= \frac{1}{S} \sum_{hk, l=\text{const}} \Phi_{hkl} \cos 2\pi (hx + ky); \\ \varphi'_{\sin l} &= \frac{1}{S} \sum_{hk, l=\text{const}} \Phi_{hkl} \sin 2\pi (hx + ky). \end{aligned} \quad (19)$$

На рис. 95 изображены условные проекции органической структуры дикетопиперазина (см. главу V) вместе с обычной—нулевой проекцией. Условные проекции  $\varphi'_{\cos l}$  обладают обычным центром симметрии в начале координат;  $\varphi'_{\sin l}$  имеют в начале координат центр антисимметрии [30], поэтому через него всегда проходит нулевая линия. По мере увеличения  $l$ , в связи с уменьшением количества используемых при расчете (19) амплитуд, увеличивается общая размазанность картины, понижается точность определения координат пиков. Картины с  $l=4$  (рис. 95) дали лишь самые общие сведения.

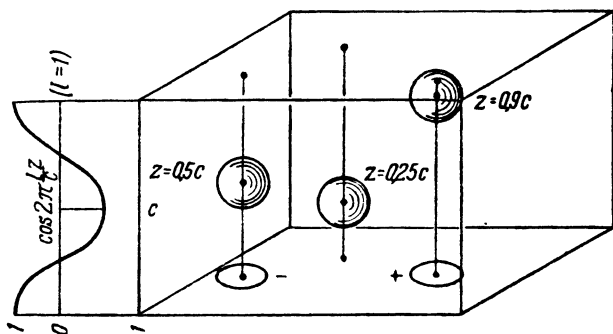


Рис. 94. Схема, поясняющая образование условных проекций.

Знак и величина пика на проекции определяются соответствующей гармоникой (в данном случае  $\cos 2\pi \frac{lz}{c}$ ;  $l=1$ ) при значении  $z$ , определяющем высоту данного атома.

Интересные свойства условных проекций — зависимость знака и высоты пика от фазового множителя — были использованы в данном случае для анализа положений атомов водорода. Так, из-за наличия на проекции  $l=0$  сильного пика углерода  $C_{II}$  пики атомов водорода  $H_I$  и  $H_{II}$  не могли от него отделиться. Но  $z_i$  этого атома углерода равно примерно  $1/2$ ; фазовый множитель  $\sin 2\pi lz_i$  для него равен примерно нулю, поэтому, например, на проекции  $\varphi'_{\sin l}$  соответствующий пик  $C_{II}$  практически отсутствует, вследствие чего  $H_I$  и  $H_{II}$  выступают как отчетливые изолированные пики.

Интересна связь условных проекций с трехмерными рядами Фурье. Выражение трехмерного ряда (9) (для простоты берем случай структуры с центром симметрии) может быть подсчитано путем предварительного суммирования по  $h$  и  $k$  при постоянных  $l$ . Следовательно, разлагая в выражении

$$\varphi(xyz) = \frac{1}{\Omega} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} \Phi_{hkl} \cos 2\pi (hx + ky + lz) \quad (9)$$

косинус суммы

$$\begin{aligned} \cos 2\pi (hx + ky + lz) &= \cos 2\pi (hx + ky) \cos 2\pi lz - \\ &\quad - \sin 2\pi (hx + ky) \sin 2\pi lz, \end{aligned} \quad (20)$$

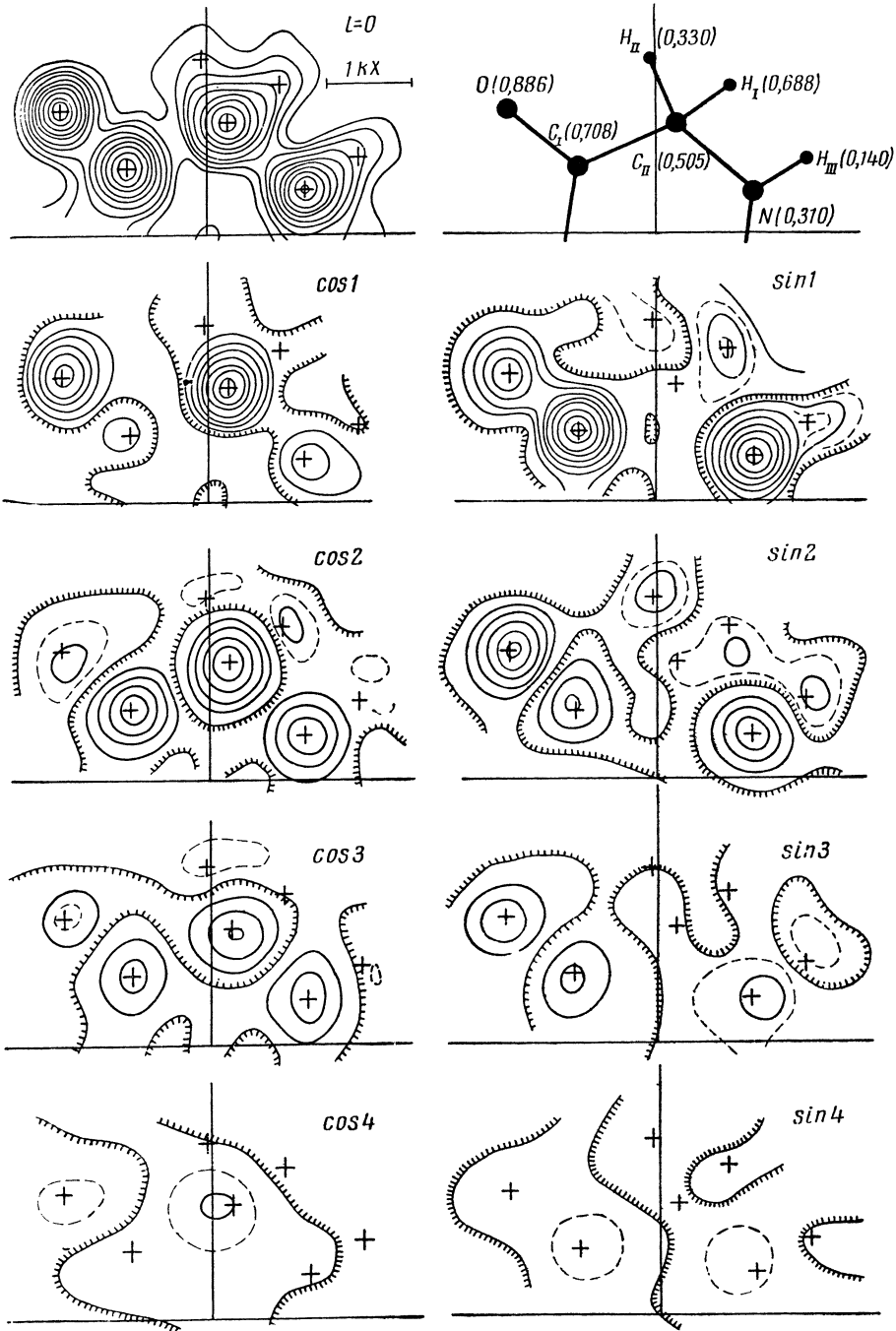


Рис. 95. Совокупность условных проекций потенциала структуры дикетопиперазина  $\varphi'_{\cos l}(xy)$  и  $\varphi'_{\sin l}(xy)$  вместе с обычной — нулевой проекцией.

В правом верхнем углу — схема проекции половины молекулы (симметрически независимая область). В скобках на этой схеме указаны  $z$ -координаты атомов, определяющие, согласно знаку  $\cos$  или  $\sin 2\pi lz$  знаки пинов условных проекций. Изолинии проведены через 15 в.кХ, штриховые линии — через половину этой величины. Линия с зубцами — нулевая; зубцы обращены в сторону отрицательных значений. Крестинками обозначены положения атомов согласно данным трехмерного синтеза (см. ниже рис. 156).

получим представление трехмерного ряда (9) через совокупность условных проекций:

$$\varphi(xyz) = \frac{1}{c} \left[ \sum_l \varphi'_{\cos l} \cos 2\pi lz - \sum_l \varphi'_{\sin l} \sin 2\pi lz \right]. \quad (21)$$

$\varphi'_{\cos l}$  и  $\varphi'_{\sin l}$  (19) являются здесь как бы «двумерными коэффициентами» трехмерного ряда (9). Совокупность их позволяет строить любые разрезы и сечения  $\varphi(xyz)$ . Например, для нахождения  $z$ -координат атомов следует выбрать точку  $x_i y_i$  в области максимума от данного атома на проекции, и построить одномерное сечение, параллельное оси  $c$  (см. рис. 155):

$$\varphi(x_i y_i z) = \frac{1}{c} \left[ \sum_l \varphi'_{\cos l}(x_i y_i) \cos 2\pi lz - \sum_l \varphi'_{\sin l}(x_i y_i) \sin 2\pi lz \right]. \quad (22)$$

Для уточнения координат  $x$  и  $y$  можно строить плоские двумерные сечения, параллельные грани  $ab$ , через центр каждого атома  $z_i$ :

$$\varphi(xyz_i) = \frac{1}{c} \left[ \sum_l \varphi'_{\cos l}(xy) \cos 2\pi lz_i - \sum_l \varphi'_{\sin l}(xy) \sin 2\pi lz_i \right]. \quad (23)$$

Для подсчета этих сечений по (23) следует умножить значения условных проекций в выбранной области пика данного атома на каждой из них (т. е. совокупности цифровых значений соответствующего синтеза) на постоянное число:  $\cos 2\pi lz_i$  или  $\sin 2\pi lz_i$ . Затем полученные для разных проекций новые совокупности значений просто складываются по соответственным точкам. Практически для этого удобно заготавливать отдельные двумерные таблички, охватывающие на синтезе район числового поля пика данного атома, каждая из которых будет соответствовать одному слагаемому суммы (23). Получаемый результат — двумерное сечение трехмерного ряда через центр атома — двумерен в тех же измерениях, как и его «двумерные коэффициенты»  $\varphi'_i(xy)$ , и рассчитан лишь для одной «точки»  $z_i$ .

В случае необходимости можно на основе имеющихся функций  $\varphi'_{\cos l}$  и  $\varphi'_{\sin l}$  проводить построение двумерных и одномерных сечений любого вида. Каждой точке такого сечения  $x_j y_j$  соответствует некоторое  $z_j$ . Величина  $z_j$  определяется уравнением выбранной плоскости или линии. В соответствии с  $z_j$  изменяются и значения  $\cos 2\pi lz_j$  и  $\sin 2\pi lz_j$ , на которые нужно умножить  $\varphi'_{\cos l}(x_j y_j)$  и  $\varphi'_{\sin l}(x_j y_j)$ . Для каждой точки  $x_j y_j$  условной проекции множители  $\cos 2\pi lz_j$  и  $\sin 2\pi lz_j$  в этом случае уже будут не постоянными, а непрерывно изменяющимися, поскольку изменение  $x_j y_j$  теперь влечет за собой и изменение  $z_j$ .

Соответственно усложняется подсчет двумерной таблички-заготовки.

Если секущая плоскость параллельна одному из ребер ячейки (например, ребру  $b$ ), то значения  $\cos 2\pi lz_j$  и  $\sin 2\pi lz_j$  будут зависеть лишь от  $x_j$ . Параллельность сечения двум ребрам означает постоянство фазового множителя и независимость его от  $x_j$  и  $y_j$ .

Нередко встречаются структуры, в которых атомы располагаются на высотах, кратных  $1/n$ -ной доле того или иного периода. Например,

во многих структурах с симметрией  $D_{2h}^{16}$  атомы имеют координаты  $z$  лишь  $0, 1/4, 1/2$  и  $3/4$  ( $n=4$ ). В слоистых решетках величина  $n$  связана со слойностью уаковки. Нетрудно видеть, что условная проекция  $\varphi'_{\cos l}$  при  $l=n$  будет равноценна обычной проекции  $\varphi'_0$  (при  $l=0$ ), поскольку все атомы попадут в максимумы гармоник  $\cos 2\pi n z$ . В таких случаях бывают полезны и проекции с  $l=n/2$ . Определенный смысл имеют и комбинации проекций типа  $\varphi'_{l_1} \pm \varphi'_{l_2}$  и т. д. [31].

Важным для электронографии свойством условных проекций является возможность использования для синтеза ненулевых плоскостей обратной решетки, поскольку некоторые нулевые плоскости иногда не удается выявить на электронограммах. Тогда заменой их может служить одна или несколько плоскостей с  $l \neq 0$ . Отметим, что построение совокупности условных проекций позволяет, наряду с другими возможными методами, оценить точность определения координат атомов [V,33].

Поясные проекции [32, 33] дают возможность спроектировать на грань ячейки лишь некоторую часть ее потенциала, заключенную в пояс от  $z_1$  до  $z_2$ , где расположены интересующие исследователя атомы:

$$\varphi'_{z_2}{}^{z_1}(xy) = c \int_{z_1}^{z_2} \varphi(xyz) dz. \quad (24)$$

Подставляя сюда  $\varphi(xyz)$  по уравнению (1), получим, что коэффициентами поясной проекции являются величины

$$A_{lk} = \sum_l \frac{ic}{2\pi l} \Phi_{hkl} e^{-2\pi i l(z_1 - z_2)}. \quad (25)$$

Часто оказывается удобным выбрать пояс проектирования, равный определенной доле элементарной ячейки, так что  $z_1 = -c/n$ ,  $z_2 = c/n$ . В этом случае для структур с горизонтальной плоскостью симметрии

$$A_{hk} = \frac{2}{n} \Phi_{hk0} + \sum_{l=+1}^{\infty} \frac{2 \sin \frac{2\pi l}{n}}{\pi l} \Phi_{hkl}. \quad (26)$$

Для построения поясной проекции требуется в общем случае знать все амплитуды  $\Phi_{hkl}$ , но объем работы здесь несколько меньше, чем при использовании трехмерных рядов. Если  $z_1$  и  $z_2$  кратны  $c/n$ , то сомножители с некоторыми  $l$  выпадают из суммы (26). Если же рассчитаны условные проекции, то, подставляя в формулу (24) выражение (21), можно рассчитывать поясную проекцию как комбинацию из условных, с коэффициентами  $A_l$  и  $B_l$ :

$$\varphi'_{z_2}{}^{z_1}(xy) = A_l \varphi'_{\cos l}(xy) - B_l \varphi'_{\sin l}(xy), \quad (27)$$

где

$$A_l = \int_{z_1}^{z_2} \cos 2\pi l z dz = \frac{1}{l} [\sin 2\pi l z_2 - \sin 2\pi l z_1]; \quad (28)$$

$$B_l = \int_{z_1}^{z_2} \sin 2\pi l z dz = \frac{1}{l} [\cos 2\pi l z_1 - \cos 2\pi l z_2].$$

При кратности  $z_1$  и  $z_2$  величине  $c/n$  некоторые  $\varphi'_i$  выпадут из (27), ввиду обращения соответствующих  $A_i$  и  $B_i$  в нуль.

Соединяя в себе свойства двумерных и трехмерных рядов, поясные проекции могут оказаться весьма полезными при выборе подходящего пояса проектирования для окончательного уточнения структуры (см. главу V, § 5 и рис. 154). Размерности поясных, а также условных проекций потенциала такие же, как и обычных.

Одномерные ряды представляют собой проекцию потенциала вдоль плоскости в атомной решетке на некоторую прямую в ней — см. рис. 92, б. В этом случае

$$\varphi''(x) = \frac{1}{a} \sum \Phi_{h00} e^{-2\pi i h x}. \quad (29)$$

Одномерные проекции строятся по отражениям, соответствующим прямой в обратной решетке, проходящей через узел 000. Эти ряды почти не применяют в анализе сложных структур; иногда они могут оказаться полезными в простейших случаях. Аналогично двумерным рядам можно вместо обычных одномерных проекций (29) рассматривать условные одномерные проекции, в которых потенциал в проектирующей плоскости умножается на двумерную весовую функцию типа  $e^{-2\pi i(ky+lz)}$ .

Проекция на ребро измеряется в единицах  $\text{в} \cdot \text{Å}^2 = [114,5 \text{ в} \cdot \text{Å}^3] \frac{\text{р-ед.}}{\text{Å}}$  (рис. 92, б). Аналогично двумерному случаю (рис. 92, а), эта размерность возникает как произведение значений потенциала вдоль проектирующей плоскости на ее площадь.

Использование  $\Phi$ -рядов при анализе структур и принципы их расчета (см. [1,8; 1,13]).  $\Phi$ -ряды Фурье являются в основном средством для уточнения структуры, поскольку построение их имеет смысл только в том случае, если известны знаки структурных амплитуд. Это означает (если не говорить о прямых методах), что грубая модель структуры уже известна. Однако  $\Phi$ -ряды можно использовать и для нахождения структуры, когда на промежуточном этапе исследований она известна не целиком, а лишь в части расположения некоторых атомов. Здесь следует иметь в виду следующее. Во-первых, на картине, получаемой в результате суммирования ряда по амплитудам, большинство знаков которых определено верно (но есть и знаки, определенные неверно), атомы все же выявляются. Во-вторых, знаки большинства  $\Phi$  не изменяются, если при расчете их по уравнению (2) не учтены некоторые атомы (положение которых неизвестно), особенно если уже учтено положение наиболее тяжелых атомов. При расчете ряда в указанных предположениях, кроме уже известных ранее атомов, могут выявиться и другие, о положении которых пока еще данных не было. Принимая их во внимание при повторном расчете знаков  $\Phi$  по (2), последовательными приближениями можно полностью выяснить и уточнить структуру. Наиболее удобен случай, когда знаки структурных амплитуд определяются только тяжелыми атомами (метод тяжелого атома); тогда синтезом автоматически выявляются остальные

(легкие) атомы. Положение тяжелых атомов обычно легко установить из  $\Phi^2$ -рядов.

Проводя процедуры последовательных приближений, следует иметь в виду некоторую «необъективность»  $\Phi$ -рядов, особенно проявляющуюся в случае структур, не имеющих центра симметрии, когда производится расчет фаз, и в меньшей мере в случае структур с центром симметрии, когда рассчитываются знаки.

Эта необъективность заключается в следующем. Если задать положение какого-либо атома, рассчитать знаки (или фазы) и затем провести синтез, то почти всегда на заданном месте будет обнаружен пик. Критерием того, что решение правильно, является при этом как раз не наличие данного пика, а общий вид картины синтеза. На ней не должно быть заметных лишних пиков, не соответствующих ожидаемым атомам, т. е. «межатомное пространство» должно быть гладким — разместся, в той мере, в какой это соответствует точности определения  $|\Phi|$  и обрыву ряда. Кроме того, высоты истинных пиков (атомов) должны быть в правильном соотношении друг с другом (см. § 9 этой главы). Если знаки структурных амплитуд определены верно, то эти требования выполняются. Неверные знаки приводят к указанным нарушениям.

Расчет рядов Фурье производят путем последовательного сведения трехмерных рядов к двумерным, двумерных — к одномерным на основе разложений:

$$\left. \begin{aligned} \cos 2\pi(hx + ky) &= \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky - \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky; \\ \sin 2\pi(hx + ky) &= \sin 2\pi hx \cos 2\pi ky + \cos 2\pi hx \sin 2\pi ky. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

При этом в основном расчетном методе штрипсов<sup>1</sup> (см. [1,8]) коэффициентами одномерного ряда оказываются выражения типа  $C_{ik} = (\Phi_{ik} \pm \Phi_{\bar{i}\bar{k}})$  или, если заранее подсчитаны коэффициенты  $A_{hk}$  [например, по формулам (10) или (25)], выражения типа  $(A_{hk} \pm A_{\bar{h}\bar{k}})$ . В условных проекциях коэффициентами будут алгебраические суммы четверок  $\Phi_{hkl}$  с постоянным  $l$  и с разными знаками  $h$  и  $k$ , имеющие вид:

$$\Phi_{hkl} \pm \Phi_{h\bar{k}l} \pm \Phi_{\bar{h}kl} \pm \Phi_{\bar{h}\bar{k}l}.$$

Во избежание ошибок следует обращать внимание на то, что в трехмерный синтез должны войти  $\Phi_{hkl}$  всего пространства обратной решетки, и аналогично в двумерный — все  $\Phi_{hko}$  данной плоскости обратной решетки (т. е. с нулевыми, положительными и отрицательными  $h$  и  $k$ , или  $k$  и  $l$ , или  $h$  и  $l$ ). Учитывая симметрические соотношения типа  $\Phi_{h\bar{k}l} = \Phi_{hkl}$  и т. п., которые существуют в каждой пространственной группе, получают указанные выше коэффициенты одномерных рядов  $C_{ik}$ .

Результат первых одномерных суммирований служит исходным для проведения вторых суммирований, дающих уже двумерную картину

<sup>1</sup> Штрипсы — заранее заготовленные таблички (полоски) со значениями  $A \cos 2\pi hx_i$  и  $A \sin 2\pi hx_i$  в точках, соответствующих разделению периода решетки на 48 или 60 частей. Обычно набор штрипсов имеет значения  $A$  от 2 до 100 (через 2) для каждого из  $h$ , а  $h$  изменяется от 0 до 24. Таким образом, набор состоит из 2500 штрипсов, из которого вынимают нужные полоски и проводят суммирование.

(как набор одномерных). На рис. 96 представлен участок цифрового поля синтеза проекции структуры дикетопиперазина, соответствующий картине рис. 152 (см. ниже). Согласно полученным цифрам проводят изолинии.

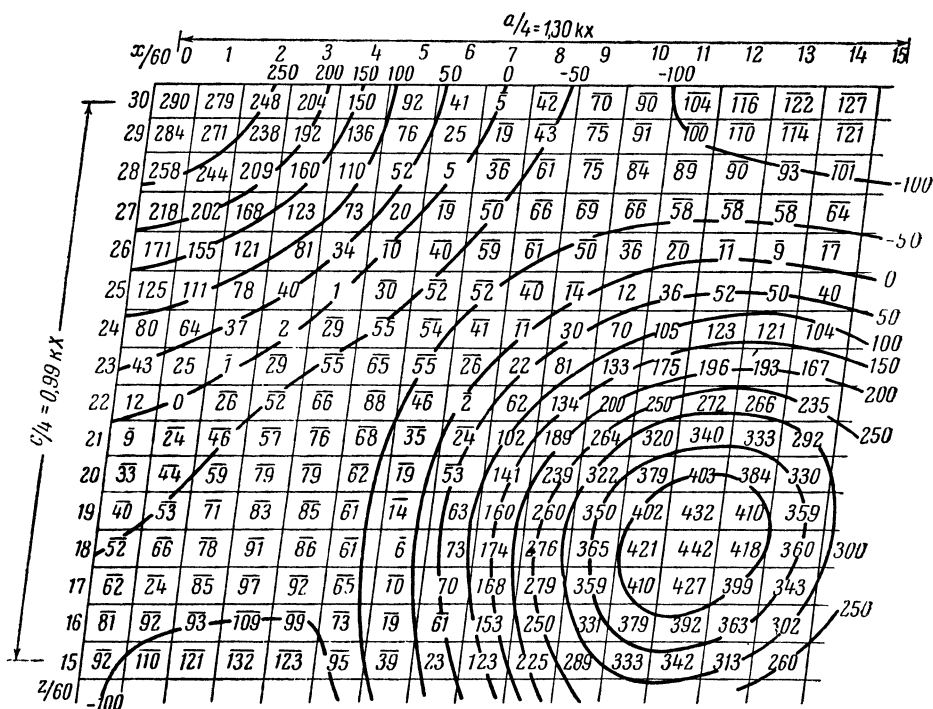


Рис. 96. Участок числового поля синтеза, проведенного методом штрипсов — относительные значения проекции потенциала  $\phi'(xz)$  структуры дикетопиперазина (ср. рис. 152).

Положение максимума примерно отвечает клетке с наибольшим числовым значением. Более точно оно может быть найдено аналитической [1,8] или графической интерполяцией.

#### § 4. $\Phi^2$ -ряды

В § 3 главы I были выяснены основные свойства  $\Phi^2$ -рядов, дающих векторную диаграмму межатомных расстояний  $P(xyz)$  [1, 18]. Построение  $\Phi^2$ -рядов является одним из важнейших средств структурного анализа, поскольку прямые сведения, получаемые в результате их расчета, позволяют резко ограничить число вариантов, подлежащих проверке методом проб и ошибок, а в сравнительно несложных случаях приводят сразу к окончательному решению. Сопоставление проекций функции межатомных расстояний с ее сечениями и другие усложненные варианты метода увеличивают его эффективность. На рис. 91, б представлена проекция  $P(xy)$  структуры  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Основные свойства  $\Phi^2$ -рядов. Ввиду centrosимметричности функции межатомных расстояний  $P(\mathbf{u})$ , которая является сверткой функции  $\phi(\mathbf{r})$  с таким же распределением, преобразованным операцией



инверсии (центра симметрии) относительно начала координат  $\varphi(-r)$ , общее выражение для  $\Phi^2$ -ряда (точнее  $\Phi\Phi^*$ -ряда) имеет вид<sup>1</sup>:

$$P(xyz) = \frac{1}{\Omega} \left[ \Phi_{000}^2 + 2 \sum_{h=0, k, l=-\infty}^{+\infty} \Phi_{hkl}^2 \cos 2\pi(hx + ky + lz) \right]. \quad (31)$$

Применяя  $p$ -единицы, получим для квадратов структурных амплитуд  $\Phi^2$  размерность  $p^2$ , откуда размерность функции  $P(xyz)$  равна  $\frac{p^2}{\text{Å}^3}$ .

Если измерять амплитуды в  $(\text{в} \cdot \text{Å}^3)$ , то функция  $P(xyz)$  получит размерность  $(\text{в}^2 \cdot \text{Å}^3)$ , причем

$$1 \text{ в}^2 \cdot \text{Å}^3 = [114,5 \text{ в} \cdot \text{Å}^3]^2 \frac{p\text{-ед.}}{\text{Å}^3}.$$

Построение двумерных рядов

$$P(xy) = \frac{1}{S} \left[ \Phi_{000}^2 + 2 \sum_{h=0, k=-\infty}^{+\infty} \Phi_{hk0}^2 \cos 2\pi(hx + ky) \right] \quad (32)$$

является обычно начальным этапом расшифровки структуры при помощи  $\Phi^2$ -рядов;  $P(xy)$  измеряется в  $\frac{p^2}{\text{Å}^2}$ , либо в  $(\text{в}^2 \cdot \text{Å}^4) = [114,5 \text{ в} \cdot \text{Å}^3]^2 \frac{p\text{-ед.}}{\text{Å}^2}$ .

В практической работе ряды почти всегда рассчитывают в относительных единицах, т. е. без члена  $\Phi_{000}^2$ , множителя  $1/\Omega$  и двойки перед суммой. Однако нормировка их может облегчить идентификацию пиков, а также сравнение между собой сечений и проекций.

Основное свойство функции  $P(\mathbf{u})$  заключается в том, что расстояния ее пиков от начала координат—это межатомные расстояния в структуре (рис. 10), причем высота их пропорциональна высотам пиков потенциала атомов, находящихся на этом расстоянии. Таким образом, в электронографии высота пиков функции межатомных расстояний пропорциональна  $Z_i^{1/3} Z_j^{2/3}$ . Сопоставляя высоты пиков с возможными комбинациями  $(Z_i^{1/3} Z_j^{2/3})$ , а также сравнивая наблюдаемые расстояния с возможными суммами радиусов, можно отождествить пики с определенными парами атомов в структуре. Это резко ограничивает число вариантов предварительной модели структуры. Если в элементарной ячейке изучаемого кристалла имеется один тяжелый атом, то пики, отвечающие расстояниям от него до других атомов, будут самыми сильными, и  $\Phi^2$ -ряд практически даст сразу картину структуры.

Недостатки функции межатомных расстояний—плохое выявление расстояний от легких до легких атомов (если в структуре имеются атомы тяжелые и средние), возможность наложения пиков, соответствующих различным расстояниям, особенно в проекциях. Действительно, в структуре из  $n$  атомов всего имеется  $n^2$  расстояний, причем

<sup>1</sup> См. примечание на стр. 171.

$n$  из этих расстояний являются «расстояниями от данного атома до самого себя», т. е. равны нулю. Следовательно, в начале координат (при  $u=0$ ) есть мощный пик, отвечающий сумме квадратов высот всех  $n$  атомов; остальные  $n(n-1)$  пиков распределены в объеме (или на площади) ячейки.

Сечения Харкера [35; I,12]. Суммирование трехмерных  $\Phi^2$ -рядов представляет собой очень большую работу, поэтому  $P(xyz)$  обычно строят лишь для некоторых рациональных сечений, например при  $x=0$ ,  $x=1/2$  и так далее, что соответствует сечениям типа (11) в  $\Phi$ -рядах. Особый смысл построение таких сечений имеет при учете элементов симметрии структуры. Допустим, например, что для федоровской группы, к которой принадлежит данная структура, характерна простая ось симметрии (любого порядка), например ось 2, параллельная оси  $z$ . Тогда, кроме атома с координатами  $(xyz)$ , обязательно имеется атом с координатами  $(\bar{x}\bar{y}z)$ ; межатомный вектор между ними равен  $(2x, 2y, 0)$  — он лежит в плоскости  $z=0$ . Следовательно, в сечении

$$P(xy0) = \frac{2}{\Omega} \sum'_{hk} A_{hk} \cos 2\pi(hx + ky); \quad A_{hk} = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \Phi_{hkl}^2 \quad (33)$$

выявятся все расстояния между атомами, связанными поворотными осями. Это и другие аналогичные сечения функции  $P(xyz)$ , выявляющие расстояния между атомами, обязанные действию элементов симметрии, называются сечениями Харкера. Если в структуре имеются винтовые оси с компонентой скольжения  $c/2$  (например, ось  $2_1$ ), то легко показать, что расстояния между атомами, связанными таким элементом симметрии, выявятся в сечении

$$P\left(xy \frac{1}{2}\right) = \frac{2}{\Omega} \sum'_{hk} A_{hk} \cos 2\pi(hx + ky); \quad A_{hk} = \sum_l \Phi_{hkl}^2 (-1)^l. \quad (34)$$

Положение пиков  $(2x, 2y)$  в сечениях (33), (34) определяет координаты  $x$  и  $y$  атомов в структуре. Однако здесь возможна некоторая неоднозначность — так называемая  $n$ -смысленность (см. [I,13]), где  $n$  — небольшие числа 2, 3 или 4.

Межатомные векторы, образующиеся вследствие действия осей симметрии, выявляются на рациональных двумерных сечениях. На одномерных сечениях выявляются векторы, происходящие от действия плоскостей симметрии (зеркальных или скользящих). Например, если в структуре имеется зеркальная плоскость  $m$ , параллельная грани  $ac$  кристалла, то наряду с атомом  $xyz$  есть атом  $\bar{x}\bar{y}z$ , и межатомный вектор между ними равен  $(0, 2y, 0)$ . Следовательно, по сечению

$$P(0y0) = \frac{2}{\Omega} \sum_k A_k \cos 2\pi ky; \quad A_k = \sum_{hl} \Phi_{hkl}^2 \quad (35)$$

можно найти координату  $y$  таких атомов, равную половине наблюдаемого расстояния  $2y$ . Сопоставление сечений с проекциями [например,

$P(xy0)$  с  $P'(xy)$ ] облегчает идентификацию пиков. В случае гексагональной симметрии, как показали Бутузов и Белов [36], сечение Харкера (33) непосредственно определяет положение тяжелых атомов. В других случаях возможны упомянутые  $n$ -смысленности, и для отбора наилучшего варианта структуры привлекают иные, например кристаллохимические соображения.

Прямые методы расшифровки  $\Phi^2$ -рядов [37—42; 12]. Возможность прямой расшифровки  $\Phi^2$ -рядов вытекает из того, что  $P(\mathbf{u})$  — это распределение  $\varphi(\mathbf{r})$  по закону  $\varphi(-\mathbf{r})$  (см. гл. I, стр. 25). Обозначим систему точек, соответствующих максимумам  $\varphi(\mathbf{r})$ , через  $S$ , т. е. аппроксимируем  $\rho(\mathbf{r})$  «точечной» структурой.

Обратим внимание на то, что сдвиг  $S$  целиком, с помещением определенного атома в начало координат, дает картину векторов от этого

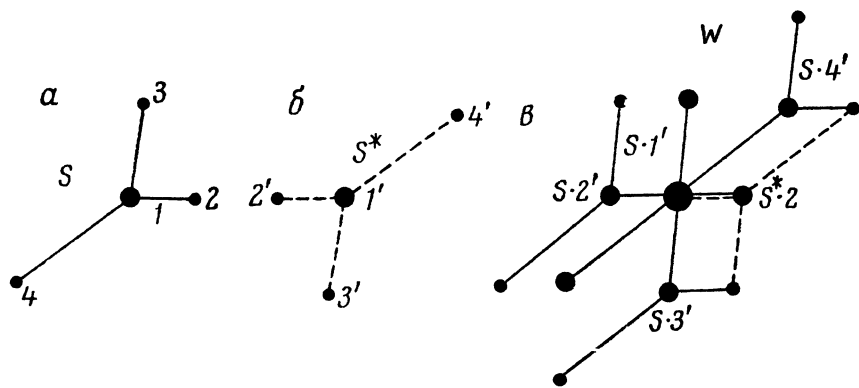


Рис. 97. Образование векторной модели  $W$  структуры  $S$  в результате распределения  $S$  по закону  $S^*$  (ср. рис. 10).

атома до всех остальных; следовательно, сдвиги структуры с поочередным совмещением всех ее атомов с началом координат дадут все возможные расстояния. Если еще при этом умножать веса атомов соответствующей картины на вес атома, помещенного в начало координат, то совокупность этих картин в целом будет обладать всеми свойствами функции  $P(xyz)$ . Следовательно,  $P$  — не что иное, как наложение в общей картине  $n$  структур  $S$  ( $n$  — число атомов в структуре). Если один из атомов в ячейке тяжелый, то одна из картин будет выделяться наиболее резко, т. е. в соответствии с тем, что сказано выше, она прямо даст изображение структуры. Указанные поочередные сдвиги каждого атома вместе со всей структурой в начало координат — это смещения  $S$  на расстояние  $-\mathbf{r}$  данного атома относительно начала координат (поскольку он занимал положение  $\mathbf{r}$ ). Следовательно, все  $n$  структур размещены соответственно структуре  $S^*$ , centrosymmetric данной структуре  $S$ . Отметив любой определенный атом в этих  $n$  структурах, можно получить изображение centrosymmetric структуры  $S^*$  [39]. Это иллюстрирует рис. 97 (ср. рис. 10).

Если структура сама обладает центром симметрии, то  $S = S^*$ , т. е. система сдвигов задается самой структурой. Простейшим

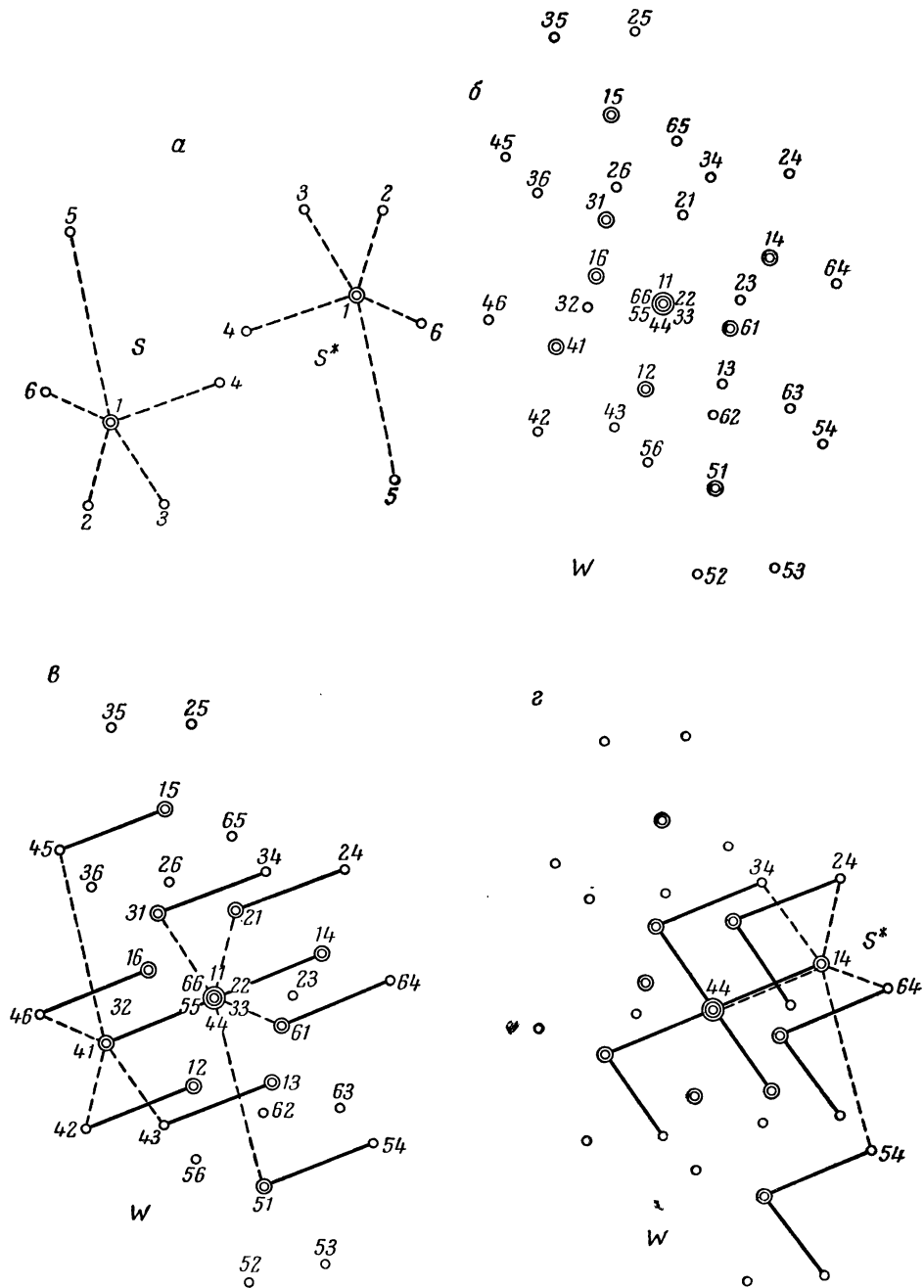


Рис. 98.

$a$  — шестиатомная структура  $S$  с одним «тяжелым атомом» (обозначенным двойным кружком) и центросимметричная ей структура  $S^*$ ;  $б$  — векторная модель  $W$  этой структуры;  $в$  — выделение  $S + S^*$  из  $W$  как системы одноименных (левых) концов равных векторов;  $г$  — выделение  $S^*$  из  $W$  как системы минимальных фигур (угольников).

повторяющимся элементом в системе наложенных друг на друга структур, т. е. в векторной модели, является любой межатомный вектор. Возьмем в качестве примера шестиатомную структуру (рис. 98, а) и в ее векторной модели  $W$  (рис. 98, б) проведем все векторы, равные, например, вектору  $AI$  (рис. 98, в). Поскольку этот вектор имеется и в  $S$ , и в  $S^*$  (рис. 98, а), система его повторений (например, все его левые концы) есть исходная структура плюс центросимметричная ( $S + S^*$ ). Если бы структура сама имела центр симметрии, то, выбрав в качестве исходного вектор, соединяющий центросимметричные атомы, можно было бы сразу получить результат, так как  $S = S^*$ . Для отделения  $S$  от  $S^*$  в совокупности точек, принадлежащих  $S + S^*$ , достаточно повторить ту же операцию с другим вектором или с минимальной фигурой — парой векторов (рис. 98, г).

Применимость таких приемов затрудняется на практике недостаточной разрешающей силой  $\Phi^2$ -ряда — размытостью пиков, их слиянием и «растворением» слабых пиков в общем фоне. Бургер [41] предложил метод «минимализации», позволяющий в какой-то мере обойти это затруднение. Заметим, что проведению параллельных векторов на рис. 98, в эквивалентен сдвиг картины  $W$  на соответствующий вектор (рассматриваем для простоты случай наличия центра симметрии), причем структуру  $S$  дают точки, совпадающие друг с другом при сдвиге. Если при сдвиге точечных систем для выявления  $S$  важно совпадение точек (так как несовпадающие точки «уничтожаются»), то при сдвиге реальных непрерывных картин функции  $P(\mathbf{u})$  важно совпадение больших ее значений и уничтожение малыми значениями одной (любой) из этих функций всех, в том числе и больших значений другой. Этому отвечает «совпадение» точки с пустым местом при сдвиге точечных систем [41, 42].

Следовательно, для выявления структуры из картины функции межатомных расстояний можно поступить следующим образом. Изготовив в изолиниях две одинаковые кальки  $P(xy)$  и совместив параллельным сдвигом какой-либо «центросимметричный» максимум одной с началом координат другой, вычерчиваем третью кальку по минимальным значениям изолиний обеих картин. Результат может оказаться недостаточно совершенным, однако его можно уточнить путем проведения новой минимализации со сдвигом в другие максимумы и минимализацией в совмещенном (не сдвинутом) положении всех результирующих картин. Можно проводить минимализацию трехмерного синтеза. При этом приходится сдвигать не одинаковые, как в случае проекций, а две разные картины, например  $P(xy_0)$  и  $P(xy^1/2)$  [43]. На рис. 99 дано сравнение картины минимализации  $\Phi^2$ -ряда структуры  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  с картиной синтеза Фурье, знаки которого были рассчитаны по положениям атомов, найденным в результате минимализации [43].

$\Phi^2$ -ряды рассчитывают теми же способами, как и  $\Phi$ -ряды. Однако ввиду центросимметричности функции межатомных расстояний и обязательной положительности всех  $\Phi_{hkl}^2$  эти расчеты оказываются проще.

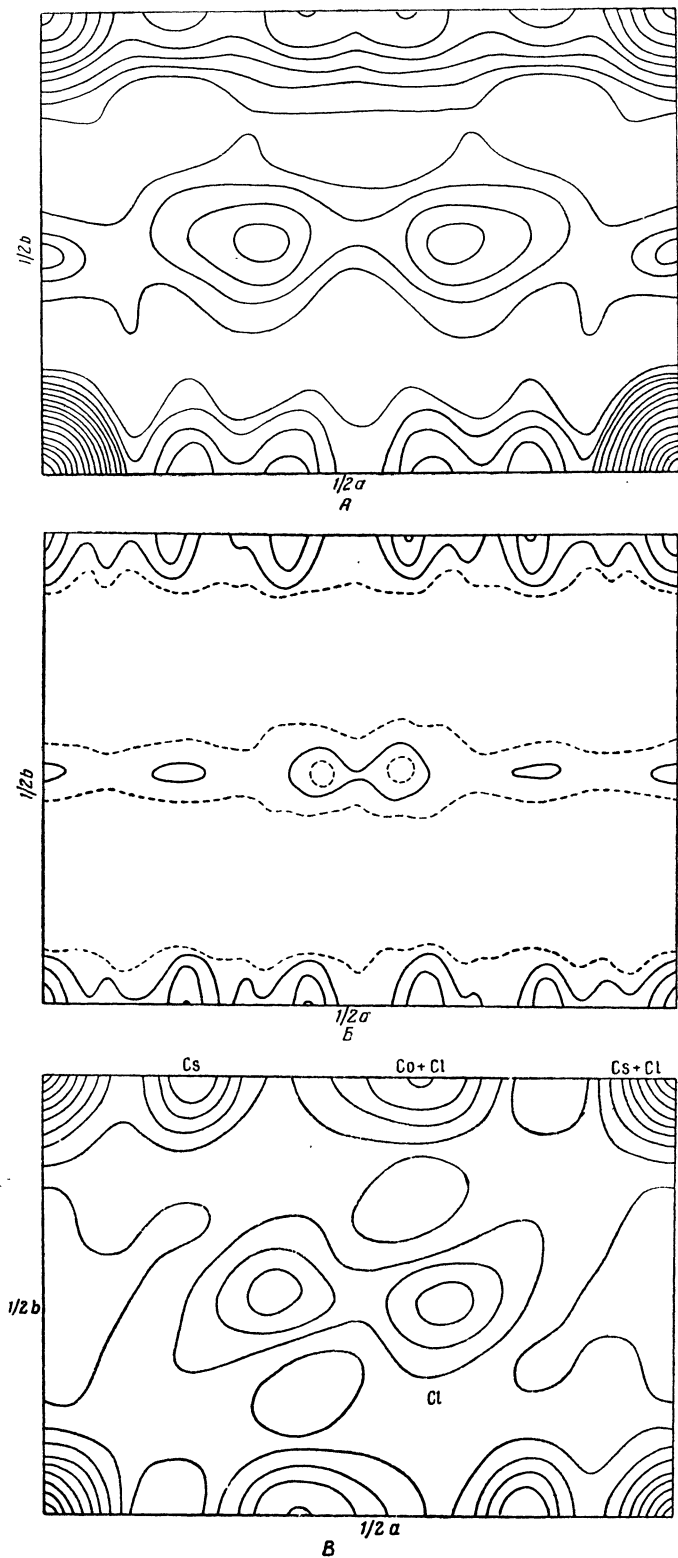


Рис. 99. Выявление структуры минимализацией.

A — проекция на грань  $ab$  функции межатомных расстояний структуры  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  ( $\Phi^2$ -ряд),  
 B — результат минимализации и B — соответствующая ему проекция Фурье ( $\Phi$ -ряд)

## § 5. Интегральные характеристики распределения потенциала в атомах

При построении синтеза Фурье атомы выявляются в виде пиков получаемого распределения. Как в процессе применения самой методики рядов Фурье при исследовании атомной структуры, так и для правильных кристаллохимических выводов из получаемых результатов оказываются полезными некоторые величины, характеризующие определенными цифрами распределение потенциала в пике того или иного атома на картине синтеза. Назовем эти величины интегральными характеристиками и будем обозначать их буквой  $G$ . Такими характеристиками являются: полный потенциал атома, значение потенциала в максимуме, среднее квадратичное значение потенциала, величина второй производной в максимуме потенциала атома, среднее квадратичное значение первой производной. Последние две характеристики позволяют вычислить ошибку в определении координат атомов. Величина каждой характеристики зависит от атомного номера и теплового движения, причем оказывается возможным выразить эту зависимость в явной форме. Характеристики, относящиеся к кристаллу в целом, могут быть с достаточной точностью вычислены через характеристики атомов, входящих в решетку.

Вычисление интегральных характеристик через  $f_{элT}$ -кривые [6, 55]. Взаимная связь  $f_{эл}(s)$  и потенциала  $\varphi(r)$  определяется выражением (III, 13а). Опуская в нем множитель  $K$  и имея в виду общий случай атомно-температурного фактора  $f_{элT}$  (III, 25), из формулы обращения интеграла Фурье в сферических координатах (см. приложение II), получим:

$$f_{эл}(s) = 4\pi \int_0^{\infty} \varphi(r) r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr; \quad (36)$$

$$\varphi(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} f_{элT}(s) s^2 \frac{\sin sr}{sr} ds. \quad (37)$$

Полный потенциал атома, т. е. интеграл от потенциала по всему объему

$$\int \varphi(r) dv_r = 4\pi \int_0^{\infty} \varphi(r) r^2 dr = V \quad (38)$$

получается из (36) при  $s \rightarrow 0$ , поскольку при этом  $\frac{\sin sr}{sr} \rightarrow 1$ . Следовательно, значение  $V$  — не что иное, как  $f_{эл}(0)$ . Используя коэффициент перехода от значений  $f_{эл}$  в  $p$ -единицах к значениям их в ( $\text{в} \cdot \text{Å}^3$ ), получим:

$$V (\text{в} \cdot \text{Å}^3) = 114,5 \cdot f_{эл}(0). \quad (39)$$

Согласно статистической теории атома (III, 21в), для средних и тяжелых атомов

$$f_{эл}(0) = 1,6Z^{\frac{1}{3}} \quad (p\text{-единиц}); \quad V (\text{в} \cdot \text{Å}^3) = 183 \cdot Z^{\frac{1}{3}} \quad (40)$$

Для легких атомов  $f_{эл}(0)$  отличается от данных, получаемых по статистической теории; эти величины указаны в таблицах приложения III.

Величина  $V \sim f_{\text{эл}}(0)$  — аналог полного числа электронов в атоме  $Z$  в рентгеноструктурном анализе.

Потенциал в центре атома, где  $r=0$ , выраженный в  $\rho$ -единицах, будет по формуле (37) равен:

$$\varphi(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} f_{\text{эл}T}(s) s^2 ds = G_1. \quad (41)$$

Найдем теперь среднее квадратичное значение потенциала атома, помещенного в объем  $\Omega$ . Эта величина определяется выражением:

$$\overline{\varphi^2(\mathbf{r})} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \varphi^2(\mathbf{r}) dv_r = \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi^2(r) r^2 dr. \quad (42)$$

$\overline{\varphi^2(\mathbf{r})}$  можно выразить через  $f_{\text{эл}T}(s)$ , если воспользоваться интегральным равенством Парсеваля—Буняковского [1,16], которое в одномерном случае записывается как

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} |f_{\text{эл}T}(s)|^2 ds, \quad (43)$$

а для трехмерного случая принимает вид:

$$\int \varphi^2(\mathbf{r}) dv_r = 4\pi \int_0^{\infty} \varphi^2(r) r^2 dr = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} f_{\text{эл}T}^2(s) s^2 ds = G_2. \quad (44)$$

Следовательно<sup>1</sup>,

$$\overline{\varphi^2(\mathbf{r})} = \frac{G_2}{\Omega}. \quad (45)$$

Значение второй производной в центре атома  $\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2}\right)_{r=0}$  также можно найти по значениям  $f$ -кривой, не предопределяя заранее ее вида [6]. Разлагая в формуле (37)  $\frac{\sin sr}{sr}$  в ряд и дифференцируя под знаком интеграла, получим:

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2}\right)_{r=0} = \frac{-1}{6\pi^2} \int_0^{\infty} f_{\text{эл}T}(s) s^4 ds = G_3. \quad (46)$$

В случае сферической симметрии в центре атома  $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}$ .

Обратимся теперь к среднему квадратичному значению первой производной. В декартовых координатах  $\varphi(\mathbf{r})$  имеет вид (1,2):

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^3} \int f_{\text{эл}T}(\mathbf{s}) e^{-i(\mathbf{s}\mathbf{r})} dv_s; \quad (\mathbf{s}\mathbf{r}) = s_x x + s_y y + s_z z. \quad (47)$$

Дифференцируя это выражение, найдем, что интегральным преобразованием Фурье  $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$  является  $-i s_x f(\mathbf{s})$ . Имея формулу (44), дающую

<sup>1</sup> Следует писать не  $\overline{\varphi^2(\mathbf{r})}$ , а  $\overline{|\varphi(\mathbf{r})|^2}$ , но  $\varphi$  всюду положительно, поэтому знак абсолютной величины опускается.



рецепт нахождения среднего квадратичного значения функции по ее интегральному преобразованию Фурье, получим:

$$\overline{\left|\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right|^2} + \overline{\left|\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right|^2} + \overline{\left|\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right|^2} = \frac{1}{2\pi^2\Omega} \int_0^\infty f_{\text{элТ}}^2(s) s^4 ds = \frac{3G_4}{\Omega},$$

или, так как все три слагаемых равны,

$$G_4 = \frac{1}{6\pi^2} \int_0^\infty f_{\text{элТ}}^2(s) s^4 ds. \quad (48)$$

Аналогичным путем можно было бы получить и выражение (46).

Следовательно, среднее квадратичное значение первой производной определяет величина  $G_4$ :

$$\overline{\left|\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right|^2} = \frac{G_4}{\Omega}. \quad (49)$$

Рассмотрим теперь проекции потенциала, получающиеся при использовании двумерных рядов Фурье. Проекция потенциала атома определяется выражением [6]:

$$\varphi'(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty f_{\text{элТ}}(s) s J_0(sr) ds, \quad (50)$$

где  $J_0(sr)$  — функция Бесселя. Для  $\varphi'(0)$ , вследствие того, что  $J_0(sr) \rightarrow 1$  при  $s \rightarrow 0$ , получим:

$$\varphi'(0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty f_{\text{элТ}}(s) s ds = G_5. \quad (51)$$

Действуя далее так же, как и при выводе формул (42)—(45), получим для среднего квадратичного значения проекции потенциала на площади  $S$  выражение:

$$\overline{\varphi'^2(r)} = \frac{1}{2\pi S} \int_0^\infty f_{\text{элТ}}^2(s) s ds = \frac{G_6}{S}. \quad (52)$$

Путем разложения в ряд  $J_0(sr)$  и дифференцирования (50) найдем:

$$\left(\frac{\partial^2\varphi'}{\partial r^2}\right)_{r=0} = \left(\frac{\partial^2\varphi'}{\partial x^2}\right)_{x=0} = \frac{-1}{4\pi} \int_0^\infty f_{\text{элТ}}(s) s^3 ds = G_7. \quad (53)$$

Наконец, для  $\overline{\left|\frac{\partial\varphi'}{\partial x}\right|^2}$  будем иметь формулу:

$$\overline{\left|\frac{\partial\varphi'}{\partial x}\right|^2} = \frac{1}{4\pi S} \int_0^\infty f_{\text{элТ}}^2(s) s^3 ds = \frac{G_8}{S}. \quad (54)$$

Метод подсчета характеристик [6]. Правые части всех полученных для характеристик выражений являются интегралами одинакового типа

$$G = \int D(s) ds. \quad (55)$$

Здесь  $D(s)$  — некоторая радиальная функция в обратном пространстве, определяющая ту или иную характеристику и имеющая вид произведения  $f$  или  $f^2$  на  $s^m$ , где показатель степени может принимать значения от 1 до 4. Разберем, например, смысл интеграла (41) для  $\varphi(0) = G_1$ . Для его подсчета нужно просуммировать (проинтегрировать) по всему объему обратного пространства значения  $\frac{1}{8\pi^3} f(s)$ , которые вследствие сферической симметрии одинаковы в пределах шарового слоя объемом  $4\pi s^2 ds$ . Следовательно, радиальная функция для  $\varphi(0)$  равна:

$$D_{\varphi(0)}(s) = \frac{1}{2\pi^2} f_{\text{элТ}}(s) s^2. \quad (56)$$

Также, например, и в случае определения  $\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2}\right)_{r=0} = G_3$ , на объем шарового слоя умножается величина  $\frac{1}{8\pi^3} \left[ -\frac{1}{3} f(s) s^2 \right]$ , что дает радиальную функцию

$$D_{G_3} = -\frac{1}{6\pi^2} f_{\text{элТ}}(s) s^4. \quad (57)$$

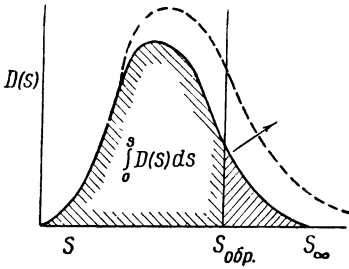


Рис. 100. Радиальная функция в обратном пространстве. Значение интегральных характеристик распределения потенциала в атоме равно площади под кривой, взятой до соответствующего  $s$ . Стрелкой показан характер изменения кривой при уменьшении параметра теплового движения  $B$ .

При подсчете характеристик двумерных рядов шаровому слою соответствует кольцо площади  $2\pi s ds$  на плоскости в обратном пространстве.

Изображение радиальной функции той или иной характеристики на графике в зависимости от  $s$  (или  $\sin \vartheta / \lambda = \frac{s}{4\pi}$ ) наглядно иллюстрирует ее свойства (рис. 100). В результате численного интегрирования (55) можно находить значение соответствующих характеристик как площади под кривой  $D(s)$ , не аппроксимируя аналитически вид  $f(s)$  какой-либо формулой, которую не всегда можно удовлетворительно подобрать. Обрыву ряда Фурье соответствует интегрирование до некоторого конечного значения  $s_{\text{обр}}$ , т. е. отсечение некоторой части площади под кривой  $D(s)$  (см. рис. 100).

Влияние обрыва характеризуется величиной  $q(s_{\text{обр}})$ :

$$q(s_{\text{обр}}) = \frac{\int_0^{s_{\text{обр}}} D(s) ds}{\int_0^{\infty} D(s) ds}, \quad (58a)$$

так что

$$\int_0^{s_{\text{обр}}} D(s) ds = q(s_{\text{обр}}) \int_0^{\infty} D(s) ds. \quad (58b)$$

Усиление теплового движения атомов приводит к стягиванию кривой  $D(s)$  к меньшим  $s$ , т. е. к уменьшению площади под ней (рис. 100).

В основу подсчетов характеристик были положены  $f_{эл}$ -кривые для нейтральных атомов, полученные по статистической теории (см. главу III, § 2). Статистическая теория учитывает не только увеличение потенциала атома с атомным номером  $Z$ , но и изменение его «формы». Это изменение соответственным образом отзывается на  $f_{эл}$ -кривых, которые, как и атомы, не являются «подобными».

Тепловое движение учитывается введением в уравнение (55) атомно-температурного фактора колеблющегося атома [см. (III, 27а, б)]:

$$f_{элT} = f_{эл} e^{-B(\sin \vartheta/\lambda)^2}.$$

Величина  $B$  связана со средне-квадратичным смещением атома из положения равновесия. В зависимости от прочностей связи, массы атомов и других условий (см. главу III, § 4) она колеблется от 4 (для органических соединений) до 1 и менее для кристаллов из тяжелых атомов. Различным значениям  $B$  соответствуют следующие средние квадратичные смещения в произвольном направлении  $\sqrt{3u^2}$ :

$B \cdot 10^{16}$	1	2	3	4
$\sqrt{3u^2}$ (Å)	0,195	0,276	0,338	0,389

Подсчет характеристик был проведен следующим образом. Численным интегрированием при определенном  $Z$  и  $B$  были найдены конкретные числовые значения каждой характеристики. Далее эти значения можно аппроксимировать какой-либо аналитической зависимостью от  $Z$ . Оказалось, что во всех случаях [55], так же, как и для рядов электронной плотности [6], интегральные характеристики потенциала хорошо аппроксимируются формулой:

$$G_i = k_i Z^{\alpha_i} q_i, \quad (59)$$

где  $k_i$  и  $\alpha_i$  — некоторые числовые параметры. Параметр  $\alpha_i$  зависит от  $B$  очень слабо, а  $k_i$  — сильнее. Величина этих параметров находилась из конкретных значений характеристик, полученных при определенном  $B$  для  $Z=8, 32$  и  $80$ . Отличие результата, даваемого формулами типа (59), от результата, получаемого прямым интегрированием по формулам (41), (44) и так далее для произвольного  $Z$ , составляет не более 3—4%. Вполне удовлетворительными оказываются значения характеристик даже по сравнению с данными прямого интегрирования по  $f_{эл}$ -кривым для легких атомов (вычисленным уже не по статистической теории), что вполне объясняется «интегральностью» характеристик, мало чувствительных в целом к незначительным различиям в значениях  $f_{эл}$ -кривых, полученных статистическим и точными методами.

Величины  $q(s)$ , характеризующие обрыв, найдены по (58а), т. е. путем сравнения результата численного интегрирования до  $s_{\text{обр}}$  с результатом такого же интегрирования до бесконечности, т. е. до некоторого  $s_{\infty}$  (см. рис. 100), при котором данный интеграл типа (55) практически сходится.

Одинаковая для рентгенографии и электронографии форма зависимости характеристик (59) от атомного номера  $Z$  при различной величине параметров  $k$ ,  $\alpha$  и  $q$  позволяет проводить не только качественное, но и количественное сравнение свойств этих методов [44].

Применение интегральных характеристик требует предварительной оценки величины  $B$ . Можно использовать следующие значения: для органических кристаллов  $B \approx 4$ , для таких же кристаллов, имеющих в своем составе тяжелые атомы,  $B \approx 3$ , для ионных кристаллов  $B \approx 2$ , для прочных кристаллов с ковалентными связями (например, для силикатов)  $B \approx 1$ . Для металлов  $B \approx 1 - 2$ . Грубую оценку  $B$  можно сделать по формуле (III, 30). Подсчеты интегральных характеристик были сделаны для  $B = 1, 2, 3, 4$ .

Если на основании каких-либо экспериментальных данных или теоретических соображений можно определить  $B$  более точно, то соответствующие значения коэффициентов  $k$  и  $\alpha$  можно найти из графика, построенного по целочисленным значениям  $B$  (см. рис. 109). Подсчет характеристик был сделан в  $p$ -единицах. Пользуясь коэффициентами  $2,393 \cdot 10^{-8}$  [см. (III, 16а, б)] или  $114,5 \text{ в} \cdot \text{Å}^3$ , (156), можно перейти к выражению их в абсолютных значениях или в вольтах.

Рассмотрим теперь применение интегральных характеристик в методе синтеза Фурье потенциала кристаллов.

## § 6. Средний внутренний потенциал кристаллов

Среди амплитуд  $\Phi_{hkl}$  ряда Фурье особое место занимает величина  $\Phi_{000}$ . Все остальные  $\Phi$ , входя в ряд, умножаются на гармонику того или иного порядка  $\cos 2\pi hx$  или  $\sin 2\pi hx$ , среднее значение которой равно нулю. Поэтому в результате суммирования ряда без члена  $\Phi_{000}$  получается некоторое распределение, интеграл по положительным значениям которого равен соответствующему интегралу по отрицательным значениям (рис. 101), причем положительные значения сосредоточены в более высоких, но узких пиках распределения — атомах, а отрицательные образуют мелкие, но широкие долины — «межатомное пространство».

Член  $\Phi_{000}$  — положительная величина, при добавлении которой все распределение поднимается на некоторый уровень и уничтожаются все отрицательные значения. Гладкость «межатомного пространства» и отсутствие (после добавления нулевого члена) отрицательных значений является критерием правильности нахождения знаков амплитуд и свидетельствует об исключении ошибки обрыва.

Среднее значение потенциала зависит только от  $\Phi_{000}$ , поскольку среднее значение остальных гармоник равно нулю.

Входя в решетку, каждый атом вносит в нее свой полный потенциал  $V$ . Значения  $V$  для атомов некоторых элементов [5] приведены в табл. 3.

Таблица 3

Полный потенциал атомов некоторых химических элементов

Элемент	H	C	O	Na	Mg	Cl	Al	Cu	Ag
$V, \text{ в } \text{Å}^3$	25,3	109,0	78,0	458	424	304	395	564	663

Величина  $V$  (39) в электронографическом анализе аналогична величине  $Z$  — числу электронов в атоме в рентгеноанализе, определяемой как

$$f_p(0) = \int_0^{\infty} \rho(r) 4\pi r^2 dr = Z. \quad (60)$$

Полное число электронов в элементарной ячейке есть сумма электронов атомов, входящих в ячейку:  $\sum Z_i = F_{000}$ . Точно так же  $\Phi_{000} (\text{в } \text{Å}^3) = \sum V_i$ , а средний внутренний потенциал решетки  $\varphi_{\text{ср}}$  равен:

$$\varphi_{\text{ср}} = \frac{\Phi_{000}}{\Omega} = \frac{\sum V_i}{\Omega} = \frac{114,5 (\text{в } \text{Å}^3) f_{\text{эл}}(0) (p\text{-ед})}{\Omega (\text{Å}^3)}. \quad (61)$$

Зная величины  $f_{\text{эл}}(0)$ , можно быстро оценить средний внутренний потенциал кристаллов, причем результаты получаются не хуже, чем при применении других, более сложных методов. Для элементов с  $Z > 18$  атомные факторы  $f_{\text{эл}}$  рассчитывают по статистической теории, которая может давать значительные отклонения для  $s$ , близких к нулю, поэтому полученные по формуле (60) значения  $\varphi_{\text{ср}}$  не могут претендовать на высокую точность. Сравним значения  $\varphi_{\text{ср}}$  для некоторых кристаллов, полученные экспериментально, рассчитанные по формуле (61) и другими методами (см. [I, 4] и табл. 4).

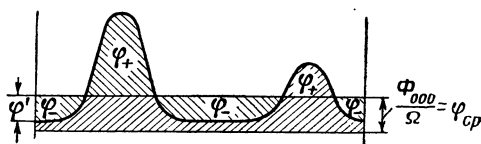


Рис. 101. Влияние введения в ряд Фурье члена  $\Phi_{000}$  на картину распределения потенциала (одномерный случай).

Таблица 4

Сопоставление значений  $\varphi_{\text{ср}}$  (в), полученных разными способами для некоторых кристаллов

Вещество	NaCl	CaF <sub>2</sub>	MgO	Графит	Алмаз	Парафины	MoS <sub>2</sub>
$\varphi_{\text{ср}}$ — опытные значения	6,3—8,2	11,6	10—17	10,7— —13,0	20,8	6,0—7,2	17,1— —19,5
$\varphi_{\text{ср}}$ — по (61)	17,1	15,5	27,0	12,3	19,4	6,8	24,2
$\varphi_{\text{ср}}$ — по другим методам расчета	5,5; 25,8	7,3—8,8	—	7,1—12,2	11,3— —18,3	4,2—5,4	23,4

Из табл. 4 следует, что хорошее совпадение получается для  $\varphi_{\text{ср}}$  соединений, атомы в которых находятся в ковалентном состоянии; для ионных соединений отклонения больше. Это объясняется следующим. Формула (61) является совершенно точной, если под  $f_{\text{эл}}(0)$  подразумевать значение атомной амплитуды для атома, находящегося в решетке, т. е. уже претерпевшего изменение электронной оболочки. Но чаще всего приходится пользоваться значениями  $f_{\text{эл}}(0)$  для свободных нейтральных атомов, что и искажает результат. Наибольшее же изменение величин  $f_{\text{эл}}(0)$  свободного атома дает ионизация (см. стр. 108), тогда как ковалентная связь, не меняющая числа электронов в оболочке, сказывается значительно слабее. Поэтому для ионных решеток и для металлов расчет  $\varphi_{\text{ср}}$  по (61) с использованием  $f_{\text{эл}}(0)$  для свободных атомов дает завышенную величину. Уточнение значений  $\varphi_{\text{ср}}$  возможно различными способами [I,4; I,5].

Сравнение  $\varphi_{\text{ср}}$  для графита и алмаза (табл. 4) иллюстрирует тот факт, что средний внутренний потенциал кристалла чувствителен к плотности упаковки атомов в структуре из-за наличия множителя  $\Omega$  в знаменателе формулы (61).

Сведения о величине  $\varphi_{\text{ср}}$  можно получить в электронографии из данных о преломлении электронов в кристаллах.

Явление преломления электронов заключается в следующем. Электроны, ускоряемые напряжением  $P$ , входя в кристалл, дополнительно ускоряются его потенциалом, т. е. изменяется их длина волны. Коэффициент преломления  $\mu$  при этом (в первом приближении) равен:

$$\mu = \sqrt{\frac{P + \varphi_{\text{ср}}}{P}} \approx 1 + \frac{\varphi_{\text{ср}}}{2P}.$$

Так как  $\mu$  очень мало, то явления преломления проявляются сильнее всего при съемке под скользящими углами — на отражение. Обзор экспериментальных работ и детальное рассмотрение вопроса об определении  $\varphi_{\text{ср}}$  по преломлению при съемке на отражение можно найти в монографии З. Г. Пинскера [I, 4]. В последнее время благодаря улучшению экспериментальной техники влияние преломления на дифракционную картину в случае правильного огранения просвечиваемых кристалликов стало возможным обнаруживать и при съемке на прохождение [45, 5]. Этот эффект наблюдается, например, при съемке осадка дыма  $\text{MgO}$ , образованного микроскопическими кубическими кристалликами (см. электронограмму XXVIII). Значение  $\varphi_{\text{ср}}$ , найденного из этих снимков, равно 10—17 в.

Сложная структура пятен объясняется явлением интерференционного двупреломления, которое можно объяснить с помощью динамической теории, принимая во внимание не только величину  $\Phi_{000}$ , но и величины  $\Phi_{hkl}$ . В соответствии с этим, анализ геометрии расщепления дает возможность без измерений интенсивности находить значения структурных амплитуд [56] (ср. стр. 138).

Другой, полуэмпирический способ оценки порядка этой величины заключается в следующем. Если, пронормировав экспериментальный

ряд Фурье, построить его без члена  $\Phi_{000}$ , то отрицательное значение  $\varphi_-$  (см. рис. 100) не может быть больше  $\varphi_{\text{ср}}$  и не отличается от него по порядку величины:

$$\varphi_- \leq \varphi_{\text{ср}}.$$

Так, при исследовании потенциала алюминия, меди и серебра [5] (ср. рис. 90) было найдено, что  $\varphi_{\text{ср}}$  для этих трех металлов соответственно равны 24, 48 и 38 в, а  $\varphi_-$  равны 11, 24 и 25 в.

## § 7. Нормировка рядов Фурье потенциала

Нормировка получаемых из опыта относительных значений амплитуд играет немаловажную роль в структурном анализе. На начальном этапе, когда структура еще неизвестна, легче проводить исследование, зная абсолютные значения амплитуд. Например, при сравнении  $|\Phi_{\text{экс}}|$  с  $|\Phi_{\text{выч}}|$  для проверки гипотетической структуры можно будет опираться не на относительное соотношение величин амплитуд, а ориентироваться на абсолютное совпадение (конечно, в пределах ошибки опыта) для любой амплитуды. Существенную роль играет возможность вычислять единичные амплитуды, рассматривать пики  $\Phi^2$ -ряда не только по относительной, но и по абсолютной величине. На конечном этапе исследования структуры знание нормированных значений позволяет наиболее точно проводить сравнение  $|\Phi_{\text{экс}}|$  и  $|\Phi_{\text{выч}}|$ . Ценность окончательного результата исследования — синтеза Фурье — повышается при представлении его в вольтах.

Абсолютное значение амплитуд можно получить из опыта лишь в результате сложных прецизионных измерений (см. главу III). В большинстве случаев удобнее и проще произвести нормировку относительных  $|\Phi_{\text{экс}}|$  расчетным путем. Естественно, что всякая нормировка приведет к выражению  $|\Phi_{\text{экс}}|$  в тех же единицах, в которых рассчитывались  $|\Phi_{\text{выч}}|$ .

Нормировка амплитуд известной структуры. В случае нормировки амплитуд известной структуры, вычисляя величину какой-либо сильной амплитуды  $|\Phi_{\text{выч}}|$ , приравнивают к ней  $|\Phi_{\text{экс}}|$ :

$$|\Phi_{\text{экс}}| = |\Phi_{\text{выч}}|, \quad (62)$$

т. е. находят коэффициент перехода  $k$  ( $|\Phi_{\text{экс}}| \cdot k = |\Phi_{\text{выч}}|$ ). Умножая на него все наблюдаемые неприведенные  $|\Phi_{\text{экс}}|$ , получают нормировку их к вычисленным амплитудам. Вследствие неизбежных ошибок в определении  $|\Phi_{\text{экс}}|$  лучше, для усреднения ошибок, нормировать амплитуды не по одному отражению, а по группе сильных отражений:

$$\Sigma |\Phi_{\text{экс}}| = \Sigma |\Phi_{\text{выч}}|, \quad (63)$$

находя коэффициент приведения  $k$  аналогичным путем.

При нормировке опытных значений структурных амплитуд существенно влияние теплового движения. Теория и опыт показывают, что

в электронографии температурный фактор играет относительно меньшую роль, чем в рентгенографии (см. главу III, § 4), однако влияние теплового движения все же вполне ощутимо сказывается на величине экспериментально наблюдаемых амплитуд, особенно дальних. Поэтому для наиболее точной нормировки  $|\Phi_{\text{выч}}|$ , которые используются в (63), надо вычислить по общей формуле [см. (III, 25)]:

$$\Phi_{\text{выч}} = \sum_i f_{\text{эл}i} e^{-B \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)^2} e^{2\pi i (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{M})}. \quad (64)$$

Для этого нужно заранее примерно оценить величину  $B$  (см. стр. 196). Если температурный фактор при расчете  $\Phi_{\text{выч}}$  не учитывается, то при отыскании нормировочного множителя  $k$  следует использовать лишь самые ближние отражения (с малыми  $\sin \vartheta/\lambda$ ), для которых множитель  $e^{-B \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)^2}$  близок к единице.

Более интересны методы, основанные на рассмотрении не модулей амплитуд, а их квадратов. В этом случае нормировку можно производить, не зная модели структуры.

Статистический метод Вильсона [III, 24] приведения амплитуд к абсолютной шкале основан на соотношении (III, 47а):

$$\sum_i f_{\text{эл}i}^2 \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right) = |\overline{\Phi}|^2 \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right). \quad (65)$$

Используя этот метод, в принципе можно одновременно найти из опыта атомно-температурный фактор  $f_{\text{эл}i}$  и произвести нормировку. Для этого весь наблюдаемый интервал значений  $\sin \vartheta/\lambda$  разбивают на равные промежутки (например, от 0 до 0,2, от 0,2 до 0,4 и т. д.). Затем находят среднее значение  $|\overline{\Phi_{\text{эксп}}}|^2$  всех амплитуд, находящихся внутри такого промежутка. Так, если усреднение ведут по одной зоне отражений, то для этого используют все  $|\Phi|^2$ , находящиеся в концентрических кольцах с  $(\sin \vartheta/\lambda)_1 - (\sin \vartheta/\lambda)_2 = 0,2$  на плоскости обратной решетки. Если используются все отражения  $hkl$ , то усреднение идет внутри соответствующих шаровых слоев в пространстве обратной решетки. Тогда, подставляя в левую часть (65) среднее в выбранном интервале значение  $\sin \vartheta/\lambda$ , получим набор равенств

$$|\overline{\Phi_{\text{эксп}}}|_{0-0,2}^2 = \sum_i f_{\text{эксп}i}^2(0,1); \quad |\overline{\Phi_{\text{эксп}}}|_{0,2-0,4}^2 = \sum_i f_{\text{эксп}i}^2(0,3); \dots$$

Полученные точки определяют относительные значения экспериментальной  $(\sum_i f^2)$ -кривой. Сравнение ее с теоретической  $\sum_i f_i^2$ -кривой позволяет, во-первых, найти коэффициент  $k$  приведения экспериментальной кривой к нормированным значениям:

$$\sum_i f_{\text{теор}i}^2 = k^2 \left(\sum_i f_{\text{эксп}i}^2\right),$$



откуда

$$|\Phi_{\text{эксп.норм}}| = k |\Phi_{\text{эксп}}|, \quad (66)$$

а кроме того, найти параметр теплового движения  $B$  по различию в спаде экспериментальной и теоретической  $(\sum_i f_i^2)$ -кривых. Наконец, деля  $|\Phi_{\text{эксп}}|^2$  на  $(\sum_i f_i)^2$  для соответствующего  $\sin \vartheta/\lambda$ , можно найти квадраты единичных амплитуд (III,38a).

Другой метод нормировки, основанный на использовании сразу всех отражений, предложен для рядов электронной плотности автором [6,46] и независимо Карта [47]. Этот метод основан на рассмотрении среднего квадратичного значения  $\overline{\varphi^2(\mathbf{r})}$  и применительно к электронографии заключается в следующем.

Среднее квадратичное значение потенциала кристалла равно:

$$\overline{\varphi^2(\mathbf{r})} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \varphi^2(\mathbf{r}) dv_r. \quad (67)$$

Равенство Буняковского (теорема замкнутости рядов Фурье; см., например, [I,16]) связывает с (67) сумму квадратов коэффициентов Фурье:

$$\frac{1}{\Omega^2} \sum_{hkl=-\infty}^{+\infty} |\Phi_{hkl}|^2 = \overline{\varphi^2(\mathbf{r})}. \quad (68)$$

Эта формула показывает, что сумма квадратов амплитуд не зависит от размещения атомов в ячейке [ср.(70a)], а определяется лишь их числом и сортностью. Следовательно, рассчитывая  $\sum_{hkl} |\Phi_{\text{выч}}|^2$  для произвольной структуры, можно нормировать экспериментальные амплитуды по соотношению:

$$\sum_{hkl=-\infty}^{+\infty} |\Phi_{\text{эксп}}|^2 = \sum_{hkl=-\infty}^{+\infty} |\Phi_{\text{выч}}|^2, \quad (69)$$

выгодно отличающемуся от уравнения (63) своей полной независимостью от правильности или ошибочности модели, тогда как для (63) ошибочность модели приведет к ошибке в нормировке. В расчетах по формуле (69) следует использовать как можно больше отражений. Удобнее и проще использовать уравнение (68), выразив  $\overline{\varphi^2(\mathbf{r})}$  ячейки через сумму средних квадратичных значений потенциалов атомов ячейки, подобно тому, как потенциал ячейки выражается суперпозицией потенциалов входящих в ячейку атомов. Как было показано в § 5 этой главы, для одного атома

$$\overline{\varphi_{\text{ат}}^2(\mathbf{r})} = \frac{1}{\Omega} \int \varphi_{\text{ат}}^2(\mathbf{r}) dv_r = \frac{G_2}{\Omega}. \quad (45)$$

Таким образом, для потенциала ячейки

$$\overline{\varphi^2(\mathbf{r})} = \sum_i \overline{\varphi_i^2(\mathbf{r})} = \sum_i \frac{G_{2i}}{\Omega}. \quad (70a)$$

Из (68) и (45) получим:

$$\sum_{hkl=-\infty}^{+\infty} |\Phi_{hkl}|^2 = \Omega \sum G_{2i}. \quad (70)$$

Аналогично для случая проекций (т. е. при учете одной зоны отражений), используя (52), получим:

$$\sum_{hk=-\infty}^{+\infty} |\Phi_{hk0}|^2 = S \sum_i G_{6i}, \quad (71)$$

где  $S$  — площадь проекции.

Характеристики  $G_2$  и  $G_6$ , рассчитанные по методу, изложенному в § 5 этой главы, выражаются общей формулой типа (59):

$$G_2 = k_2 Z^{\alpha_2} q_2 \left( \frac{p^2}{\text{Å}^3} \right); \quad (72)$$

$$G_6 = k_6 Z^{\alpha_6} q_6 \left( \frac{p^2}{\text{Å}^2} \right). \quad (73)$$

Значения параметров  $k_i$  и  $\alpha_i$ , а также величин  $q_i$ , позволяющих учесть влияние обрыва, приведены в табл. 5. Для электронографических исследований характерен обрыв при  $\sin \vartheta/\lambda \approx 0,6$ , т. е. при  $d \approx 0,8 \text{ Å}$ . Значения  $q_i$  даны в интервале  $\sin \vartheta/\lambda$  от 0,5 до 0,8, что практически охватывает возможные случаи. В отсутствие обрыва  $q = 1$ .

Графики радиальных функций  $D_{G_2}$  и  $D_{G_6}$ , определяющих соответственно величины  $G_2$  и  $G_6$ , приведены на рис. 102 и 103. На рис. 104

Т а б л и ц а 5

Параметры интегральных характеристик  $G_2$  и  $G_6$

$B$	$k_2$	$\alpha_2$	$q_2 (0,5)$	$q_2 (0,6)$	$q_2 (0,7)$	$q_2 (0,8)$
1	0,0557	1,39	0,780	0,861	0,913	0,948
2	0,0490	1,35	0,920	0,960	0,982	0,995
3	0,0443	1,32	0,950	0,980	0,995	1
4	0,0399	1,30	0,965	0,987	0,997	1
$B$	$k_6$	$\alpha_6$	$q_6 (0,5)$	$q_6 (0,6)$	$q_6 (0,7)$	$q_6 (0,8)$
1	0,0860	1,27	0,917	0,951	0,978	0,989
2	0,0840	1,24	0,960	0,983	0,994	1
3	0,0815	1,22	0,980	0,993	0,998	1
4	0,0790	1,20	0,987	0,997	1	1

представлен график величин  $k_2, \alpha_2$  и  $k_6, \alpha_6$  в зависимости от  $B$ . Графики такого типа можно строить при необходимости для любой характеристики. На рис. 105 приведен график величин  $q_2$  и  $q_6$  в зависимости от  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{обр}}$ . Влияние обрыва на  $G_2$  и  $G_6$  незначительно, величины  $q_2$  и  $q_6$  близки к единице, поскольку функции  $D_{G_2}$  и  $D_{G_6}$  (рис. 102 и 103)

своей основной частью лежат внутри границы обрыва даже при  $(\sin \vartheta/\lambda)_{обр} = 0,5$ . Таким образом, в электронографических структурных исследованиях захватывается основная масса интенсивностей отражений, в чем прояв-

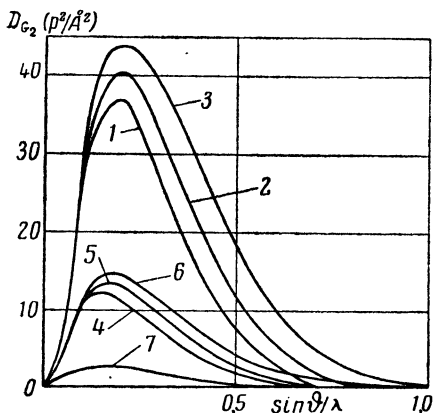


Рис. 102. Радиальные функции  $D_{G_2}$  для некоторых атомов при различных значениях параметра теплового движения  $B$ .

Кривые 1-3 — для ртути ( $Z=80$ ) при  $B=4,3,2$ ; кривые 4-6 — для германия ( $Z=32$ ) при  $B=4,3,2$ ; кривая 7 — для кислорода ( $Z=8$ ) при  $B=2$ .

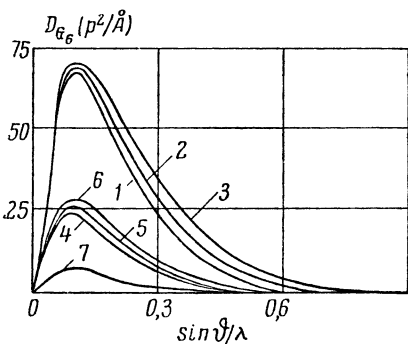


Рис. 103. Радиальные функции  $D_{G_6}$ .

Обозначения те же, что на рис. 102.

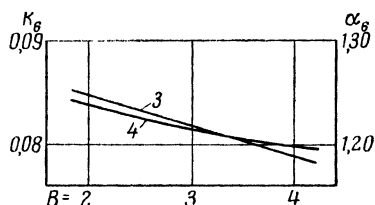
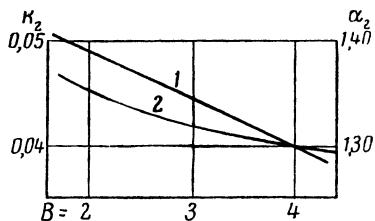


Рис. 104. Значения  $k_2$  (1),  $\alpha_2$  (2),  $k_6$  (3),  $\alpha_6$  (4) в зависимости от  $B$ .

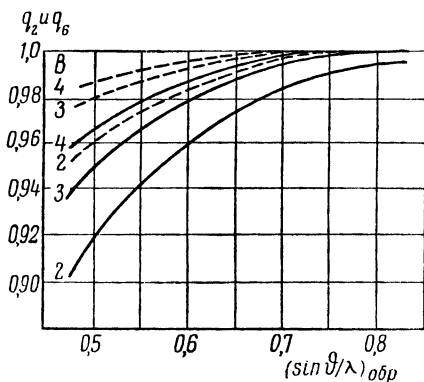


Рис. 105. График величин  $q_2$  (сплошные кривые) и  $q_6$  (штриховые кривые) в зависимости от  $(\sin \vartheta/\lambda)_{обр}$  при различных  $B$ .

ляется обсуждавшееся уже выше свойство хорошей сходимости  $\Phi$ - и  $\Phi^2$ -рядов.

Таким образом, вычисляя по (72) или (73)  $G$  для входящих в ячейку данного кристалла атомов, можно нормировать ряд или по зоне отражений (71) или, что более точно, по всем наблюдавшимся отражениям (70б).

Интересно сравнить графики функций  $D_{G_2}$  в зависимости от  $\sin \vartheta/\lambda$ , которые отражают характер распределения по углам всей массы интенсивностей в электронографии и рентгенографии. На рис. 106 представлены такие графики, приведенные условно к одинаковой высоте (для  $Z=32$

и  $B=2$ ). Видно, что максимум  $D_{эл}$ -кривой 1 расположен в области меньших  $\sin \vartheta/\lambda$ , что отражает большую размазанность потенциала атома по сравнению с электронной плотностью. Обрыв же больше влияет на  $D_p$ -кривую 2; например, отсекаемая прямой  $\sin \vartheta/\lambda = 0,6$  площадь больше для  $D_p$ . Величина  $q$  здесь равна 0,80, тогда как для электронографии соответствующее  $q$  равно 0,96.

Меньшая по сравнению с существующей в рентгенографии зависимость от атомного номера характеристик  $G_2$  и  $G_6$  потенциала выражается в том, что для них параметр  $\alpha = 1,3-1,2$ , тогда как для аналогичных характеристик электронной плотности  $\alpha = 2,3-2,5$ .

**Пример нормировки.** В качестве примера рассмотрим нормировку амплитуд для структуры  $KPtCl_3NH_3$ . Для этой структуры постоянные решетки  $a = 4,20$ ,  $b = 8,84$ ,  $c = 17,6$  Å, число «молекул», т. е. формульных единиц в ячейке,  $n = 2$  [27]. Наибольшее количество рефлексов было получено для зоны  $0kl$ , поэтому нормировку структурных амплитуд удобно провести по этой зоне. Были получены отражения с  $d$

до 1 Å, следовательно до  $(\sin \vartheta/\lambda)_{обр} = 0,5$ . Площадь  $S$  проекции элементарной ячейки  $bc = 155$  Å<sup>2</sup>. Атомные номера входящих в структуру атомов следующие:  $Z_{Pt} = 78$ ,  $Z_K = 19$ ,  $Z_{Cl} = 17$ ,  $Z_N = 7$ ; атомами водорода можно в расчетах пренебречь.  $B$  здесь целесообразно принять равным 2;  $q_6(0,5)$  по табл. 5 равно 0,96;  $G_6 = 0,0850 Z^{1,24} \cdot 0,96$ . Тогда получим:

$$G_{6Pt} = 17,9; G_{6K} = 3,2; G_{6Cl} = 2,7; G_{6N} = 0,9;$$

$$\sum_i G_{6i} = 60,2; S \sum_i G_{6i} = 9330.$$

Интенсивности отражений оценивались визуально, после перехода к  $|\Phi|^2$  сумма их относительных значений по всем  $k$  и  $l$  (т. е. по всей плоскости обратной решетки с положительными, нулевыми и отрицательными  $k$  и  $l$ ) оказалась равной 1490. Эта величина должна быть приведена к величине 9330, т. е. коэффициент перехода к значениям  $|\Phi|^2$  в  $p^2$ -единицах есть  $9330/1490 = 6,25$ . Следовательно, например  $|\Phi_{032}|^2$ , имевшее до нормировки относительную величину 40, имеет абсолютную величину  $40 \cdot 6,25 = 250 p^2$ ; значит,  $|\Phi_{032}| = \sqrt{250} = 15,8 p$ .

Можно выразить  $\Phi$  в вольтах, умножая полученные абсолютные значения в  $p$ -единицах на  $\frac{114,5}{\Omega(\text{Å}^3)}$  (см. § 3). В данном примере  $\Omega = 650$ , т. е.  $\frac{114,5}{650} = 0,176$ . Тогда  $|\Phi_{032}|$  имеет величину 2,78 в. Следовательно, эта величина найдена из опыта без предварительных предположений

о структуре. Таким же путем возможна нормировка амплитуд в любом электронографическом структурном исследовании. Зная же их абсолютные значения, легко найти и единичные амплитуды по (III,38a).

### § 8. Потенциал в центре атома

Величина потенциала в центре покоящегося атома, т. е. при  $r=0$ , стремится к бесконечности, поскольку здесь ход его определяется в основном потенциалом ядра  $Ze/r$  (см. главу III, § 2). Однако в колеблющемся атоме среднее значение потенциала в центре атома  $\varphi(0)$  (среднее по времени и по всем ячейкам кристалла, которое и определяет рассеивающую способность) имеет вполне определенную конечную величину вследствие «размазывания» особой точки  $r=0$  тепловым движением. Это можно учесть при помощи теоремы свертки (см. главу I, § 3). Аналогично значениям  $\varphi(0)$ , которые соответствуют использованию трехмерных рядов, можно рассматривать значения  $\varphi'(0)$  в максимуме пика на проекциях потенциала, которые получаются при использовании двумерных рядов Фурье. Значения  $\varphi(0)=G_1$  и  $\varphi'(0)=G_3$  определяются выражениями (41) и (51); они могут быть представлены в универсальной форме  $kZ^2q$  (59).

$\varphi(0)$  как критерий обнаруживаемости атомов [42]. Все сведения, которые можно получить из опыта о распределении рассеивающей материи в решетке, заключаются в наборе структурных амплитуд. Строя по ним синтез Фурье, мы получаем атомы как пики этого распределения, которое можно рассматривать как суперпозицию атомов. В обратном пространстве этому соответствует факт, что структурные амплитуды  $\Phi$  — это суммы (с фазовым множителем) атомных амплитуд  $f(\mathbf{s})$ , которые являются «образом» каждого атома в обратном пространстве.

Следовательно, все сведения, которые можно получить из опыта для обнаружения данного атома, заключены в сумме значений  $f(\mathbf{s})$  по всему пространству обратной решетки:

$$\int f(\mathbf{s}) dv_H. \quad (74)$$

Такая сумма при учете того, что  $dv_H = dv_s / 8\pi^3$ , и переходе к сферическим координатам (с равным значением  $f$  в сферическом поясе объемом  $4\pi s^2 ds$ ) равна:

$$\frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty f(s) s^2 ds = \varphi(0) = G_1. \quad (41)$$

Следовательно, критерием обнаруживаемости атома диффракционным методом должно служить значение плотности рассеивающей материи в центре атома, которое определяется суммированием его рассеивающей способности по пространству обратной решетки.

Между тем, в рентгенографии обычно неправильно принимают в качестве критерия обнаруживаемости атомов величину  $Z = f_p(0)$  (60), определяющую полное количество электронов (интеграл по электронной плотности) данного атома. Соответствующая величина в электроно-

графии (39,40)  $f_{эл}(0) \sim Z^{1/3}$ . Вследствие того, что атомы по своей форме не подобны друг другу, как это иногда принимают для простоты расчетов, значения электронной плотности и потенциала в центре атома  $\rho(0)$  и  $\varphi(0)$  зависят от  $Z$  по иному, чем  $f_p(0)$  и  $f_{эл}(0)$ .

Как потенциал, так и электронная плотность легких атомов относительно более размазаны, а тяжелых — более сосредоточены у центра. Вследствие этого высота пиков растет с атомным номером скорее, чем  $f(0)$ , т. е. высота пиков потенциала  $\sim Z^\alpha$ , где  $\alpha > 1/3$ , и электронной плотности  $Z^{\alpha'}$ , где  $\alpha' > 1$ . Зависимость от атомного номера отражается и на ходе  $f$ -кривых: для легких атомов  $f$ -кривые и в рентгенографии, и в электронографии падают с увеличением  $\sin \vartheta/\lambda$  скорее, чем для тяжелых. При качественном сходстве  $f_p$ - и  $f_{эл}$ -кривых имеются, однако, количественные различия.

Выше было указано, что величины  $\varphi(0)$  и  $\varphi'(0)$  могут быть выражены в универсальной форме (59)  $kZ^2q$ . Понятно, что, поскольку  $f_{эл}(0) \sim Z^{1/3}$  и  $f_{эл}(\infty) \sim Z$ , величина  $\alpha$  в этом случае будет заключаться в пределах  $1/3 < \alpha < 1$ .

Величина  $\varphi'(0)$  — максимальное значение потенциала пика данного атома на проекции, является аналогом величины  $\varphi(0)$  для трехмерного случая. В образовании  $\varphi'(0)$  по уравнению (54) дальние области  $f_{элT}$ -кривой, вследствие наличия множителя  $s$ , играют меньшую роль, чем для случая  $\varphi(0)$  (41), где имеется множитель  $s^2$  (суммирование по кольцу  $2\pi s ds$ , а не по сферическому поясу  $4\pi s^2 ds$  в обратном пространстве). Следовательно,  $\alpha$  уменьшится в двумерном случае по сравнению с трехмерным. Мы получаем несколько неожиданный результат, что в методе проекций высоты пиков (т. е. относительная обнаруживаемость) легких атомов по сравнению с тяжелыми выше, чем в методе трехмерных рядов. Следует, однако, иметь в виду, что метод проекций чувствительней к ошибкам измерений, поскольку в нем используются лишь отражения одной зоны; кроме того, в нем возможно слияние пиков разных атомов.

Формулы, определяющие  $\varphi(0)$  и  $\varphi'(0)$ . Пользуясь методом, изложенным в § 5, можно найти:

$$G_1 = \varphi(0) = k_1 Z^{\alpha_1} q_1 \left( \frac{p}{\text{Å}^3} \right); \quad (75)$$

$$G_5 = \varphi'(0) = k_5 Z^{\alpha_5} q_5 \left( \frac{p}{\text{Å}^2} \right). \quad (76)$$

Параметры этих формул приведены в табл. 6.

Соответствующие радиальные функции  $D_{\varphi(0)}$  и  $D_{\varphi'(0)}$  изображены на рис. 107 и 108. С увеличением теплового движения уменьшается роль дальних областей  $f_{элT}$ -кривой, радиальные функции стягиваются к меньшим  $\sin \vartheta/\lambda$ , уменьшаются  $k$  и  $\alpha$ . Это означает, что обнаруживаемость атомов ухудшается.

Величины  $q_1$  и  $q_5$ , график которых дан на рис. 109, здесь меньше соответствующих  $q$  для характеристик  $G_2$  и  $G_6$ . В формулах (41) и (51),

Параметры интегральных характеристик  $G_1$  и  $G_5$ 

$B$	$k_1$	$\alpha_1$	$q_1(0,5)$	$q_1(0,6)$	$q_1(0,7)$	$q_1(0,8)$
1	0,753	0,81	0,33	0,45	0,55	0,64
2	0,495	0,79	0,50	0,63	0,74	0,81
3	0,376	0,77	0,60	0,73	0,83	0,89
4	0,317	0,75	0,69	0,81	0,90	0,94
$B$	$k_5$	$\alpha_5$	$q_5(0,5)$	$q_5(0,6)$	$q_5(0,7)$	$q_5(0,8)$
1	0,480	0,75	0,59	0,69	0,77	0,83
2	0,405	0,72	0,72	0,81	0,88	0,92
3	0,362	0,70	0,80	0,88	0,93	0,96
4	0,335	0,68	0,86	0,92	0,96	0,98

используемых для расчета  $\varphi(0)$  и  $\varphi'(0)$ , происходит суммирование по всему обратному пространству значений  $f_{элГ}$ , а в формулах (44) и (52), описывающих  $G_1$  и  $G_2$ , — значений  $f_{элГ}^2$ . Вследствие более резкого паде-

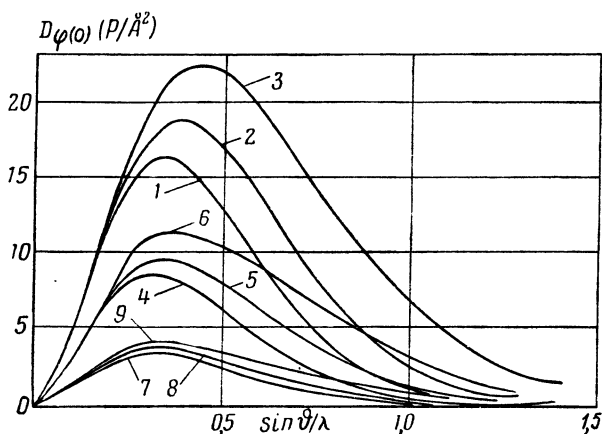


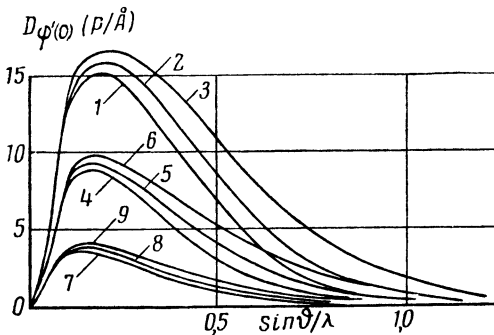
Рис. 107. Радиальные функции  $D_{\varphi(0)}$  для некоторых атомов при различных значениях параметра  $B$ . Кривые 1—3 — для ртути ( $Z = 80$ ) соответственно при  $B = 4, 3, 2$ ; кривые 4—6 — для германия ( $Z = 32$ ) при  $B = 4, 3, 2$ ; кривые 7—9 — для кислорода ( $Z = 8$ ) при  $B = 4, 3, 2$ .

ния  $f^2$ - по сравнению с  $f$ -кривой обрыв влияет на  $G_2$  и  $G_6$  меньше, чем на  $\varphi(0)$  и  $\varphi'(0)$ , и  $q_2$  и  $q_6$  больше. По той же причине максимум характеристик  $D_{\varphi(0)}$  и  $D_{\varphi'(0)}$  лежит при больших по сравнению с максимумом  $D_{G_2}$  и  $D_{G_6}$  значениях  $\sin \vartheta/\lambda$ . Для того чтобы выразить  $\varphi(0)$  (75) в вольтах, следует умножить коэффициент  $k_1$  (значения его даны в табл. 6) на 114,5; для  $\varphi'(0)$  (76) это умножение коэффициента  $k_5$  даст  $\varphi'(0)$  в (в·Å). В табл. 7 приведены значения  $\varphi(0)$  и  $\varphi'(0)$  некоторых атомов при  $B = 2$  в отсутствие обрыва, когда  $q = 1$ .

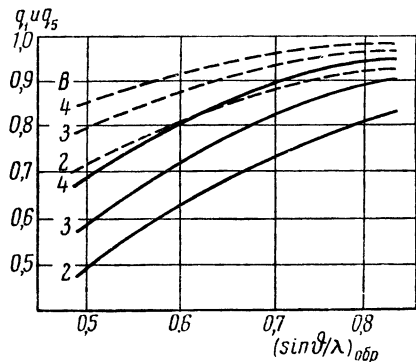
Значения  $\varphi(0)$  и  $\varphi'(0)$  для некоторых атомов

Химический элемент и его порядковый номер	$\varphi(0)$		$\varphi'(0)$	
	$\frac{p}{\text{Å}^3}$	в	$\frac{p}{\text{Å}^2}$	в·Å
Pb, Z = 82	16,0	1830	9,7	1110
Cs, Z = 55	11,6	1330	7,2	830
Cl, Z = 17	4,6	530	3,1	350
O, Z = 8	2,6	290	1,8	210

При отношении  $Z_{\text{Pb}}/Z_{\text{O}} = 10,2$  их  $\varphi(0)$  относятся как  $16/2,6 = 6,2$ , а  $\varphi'(0)$  (случай проекций) — как  $9,7/1,8 = 5,4$ . Таким образом, коэффициент относительной обнаруживаемости  $w = \frac{\varphi(0)_{\text{O}}}{\varphi(0)_{\text{Pb}}}$  атома кислорода

Рис. 108. Радиальные функции  $D_{\varphi(0)}$ .

Кривые 1—3 — для ртути ( $Z=80$ ) соответственно при  $B=4,3,2$ ; кривые 4—6 — для германия ( $Z=32$ ) при  $B=4,3,2$ ; кривые 7—9 — для кислорода ( $Z=8$ ) при  $B=4,3,2$ .

Рис. 109. Графики величин  $q_1$  (сплошные кривые) и  $q_5$  (штриховые кривые) в зависимости от  $(\sin\vartheta/\lambda)_{\text{обр}}$  при различных  $B$ .

в присутствии атома свинца составляет примерно 0,16. Вообще для подсчета  $w$  достаточно пользоваться отношением  $(Z_i/Z_j)^2$ , поскольку коэффициент  $k$  в формулах (75) и (76) одинаков. Округляя  $\alpha$ , получим:

$$w_{\text{двум}} \approx \left( \frac{Z_{\text{легк}}}{Z_{\text{тяж}}} \right)^{0,7}; \quad w_{\text{трехм}} \approx \left( \frac{Z_{\text{легк}}}{Z_{\text{тяж}}} \right)^{0,75}. \quad (77)$$

Сравнение обнаруживаемости атомов в электронографии и в рентгенографии. Формула, аналогичная (75), для рядов электронной плотности [6] при  $B=2$  имеет вид:

$$\rho(0) = 2,15 \cdot Z^{1,27} \text{ эл./Å}^3. \quad (78)$$

Согласно этой формуле,  $\rho(0)_{\text{Pb}}/\rho(0)_{\text{O}} = 20$ , т. е. высота пика атома кислорода меньше таковой атома свинца уже не в 6, а в 20 раз. Соответствующие (77) формулы в рентгенографии выглядят так:

$$w'_{\text{двум}} \approx \left( \frac{Z_{\text{легк}}}{Z_{\text{тяж}}} \right)^{1,2}; \quad w'_{\text{трехм}} \approx \left( \frac{Z_{\text{легк}}}{Z_{\text{тяж}}} \right)^{1,25}. \quad (79)$$



Величина  $\alpha$  здесь намного больше, т. е. зависимость от атомного номера, как это было показано на примере атомов свинца и кислорода, значительно сильнее, чем в электронографии (и значительно сильнее отношения атомных номеров). Таким образом, выгодность применения электронографии в случае резкого различия атомных номеров элементов, образующих изучаемое соединение, для обнаружения легких атомов в присутствии тяжелых несомненна. Относительная «выгода» составляет:

$$\frac{w}{w'} \approx \left( \frac{Z_{\text{тяж}}}{Z_{\text{легк}}} \right)^{0,5}. \quad (80)$$

Это — весьма существенная величина. Так, обнаружить атом водорода в органических структурах с  $Z_c = 6$  в  $\sqrt{6/1} = 2,5$  раза «легче» электронографическим методом, чем рентгенографическим. На рис. 110 даны построенные согласно формулам (75) и (78) графики зависимости от  $Z$  величин  $\varphi(0)$  и  $\rho(0)$  для атомов с атомным номером от 1 до 10. Эти графики могут быть использованы и для нахождения относительных значений  $w_{\text{трехм}}$  (77) и  $w'_{\text{трехм}}$  (79), если вместо  $Z$  откладывать по оси абсцисс отношение  $(Z_{\text{тяж}}/Z_{\text{легк}})$ .

$\varphi(0)$  легких атомов. Для легких атомов наблюдается «обратный ход»  $f_{\text{эл}}$ -кривых при малых  $s$  (см. стр. 106), статистическая теория мало применима, и полученные при помощи этой теории значения потенциала в центре атома  $\varphi(0)$  и  $\varphi'(0)$  по (75) и (76) лишь приближительны. Уменьшение  $f_{\text{эл}}$  при малых  $s$  в точных  $f_{\text{эл}}$ -кривых по сравнению со статистическими (табл. 1 приложения III) должно привести к уменьшению точных значений  $\varphi(0)$  по сравнению с данными, полученными по формуле (75). В табл. 8 приведены рассчитанные для случаев  $B=4$  (т. е. для органических соединений) и  $B=3$  величины  $\varphi(0)$  по формуле (41) с точными  $f_{\text{эл}}$ -кривыми для атомов углерода, азота, кислорода, водорода и  $\text{H}^+$ ; для сравнения указаны значения  $\varphi(0)$  по (75) (все в вольтах). Расчет произведен в отсутствие обрыва, т. е. при  $q_1 = 1$ .

Из табл. 8 следует, что по формулам статистической теории даже в случае легких атомов можно получить удовлетворительные результаты. Относительное расхождение данных, получаемых по точным и по статистическим формулам, оказывается большим для атома кислорода, оно уменьшается при переходе к атому азота и далее — к атому

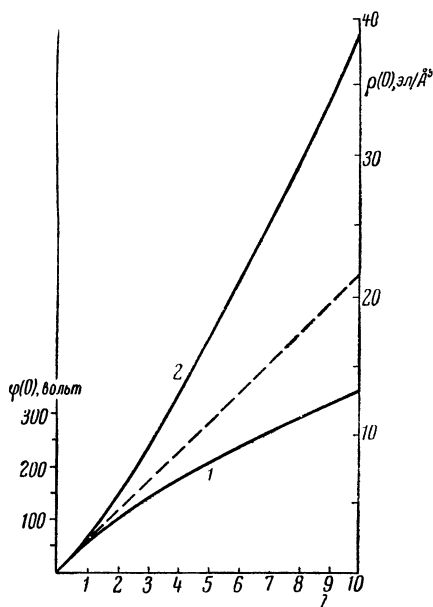


Рис. 110. Кривые зависимости от порядкового номера  $Z$  величин  $\varphi(0)$  (кривая 1) и  $\rho(0)$  (кривая 2) при  $B=2$  для  $Z=1-10$ .

Потенциал в центре некоторых атомов и их относительная обнаруживаемость  $w$ 

Атом	Атомный номер	$\varphi(0)$ , в; для $B=4$		$\varphi(0)$ , в; для $B=3$		$w = \frac{\varphi(0)Z}{\varphi(0)H}$
		по точной формуле (41)	по формуле (75)	по точной формуле (41)	по формуле (75)	
H	1	29	36	35	43	1
H <sup>+</sup>	1	45		52		1,5
C	6	132	139	165	172	4,5
N	7	143	157	180	192	4,9
O	8	155	173	194	216	5,3

углерода. Это вполне естественно, поскольку эффект обратного хода сильнее всего выражен для атомов конца периода.

Этот эффект еще сильнее выражен в случае проекций, поскольку (см. стр. 206) для них значения  $f_{эл}$  в ближних областях играют большую роль. Вследствие этого, как показывают расчеты, значения  $\varphi'(0)$  для атомов углерода, азота и кислорода оказываются весьма близкими. Это было подтверждено экспериментально при исследовании дикетопиперазина (см. главу V, § 5).

Интересно, что для протона — ионизированного водорода —  $\varphi(0)$  оказывается равным примерно 50 в, т. е. удаление электрона увеличивает потенциал примерно в 1,5 раза. Такая сильная чувствительность  $\varphi(0)$  к ионизации может, очевидно, позволить экспериментально оценивать ее степень.

Табл. 8 иллюстрирует еще раз влияние теплового движения на величину  $\varphi(0)$  — при переходе от  $B=4$  к  $B=3$  значения  $\varphi(0)$  возрастают.

### § 9. Точность определения значений потенциала

Волны обрыва и волны ошибок. При построении ряда по полученным из опыта модулям структурных амплитуд мы не получаем точной картины распределения потенциала, поскольку  $|\Phi_{эксп}|$  определяются с некоторой ошибкой и, кроме того, имеется обрыв ряда. Если представить каждую амплитуду, получаемую из опыта, как сумму истинной величины  $\Phi$  и ошибки  $\Delta\Phi$ , то полученный из опыта «потенциал»

$$\varphi_{эксп}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{|h||k||l| \text{ до } HKL} (\Phi_{hkl} + \Delta\Phi_{hkl}) e^{-2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{H})} \quad (81)$$

(где  $HKL$  — предельные значения  $|h||k||l|$ , характеризующие обрыв) будет отличаться от истинного потенциала:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{hkl=-\infty}^{+\infty} \Phi_{hkl} e^{-2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{H})} \quad (1)$$

на  $\Delta\varphi_{\text{ош}}$  — «волну ошибок», происходящую от ошибок  $\Delta\Phi$  в определении амплитуд:

$$\Delta\varphi_{\text{ош}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{|h||k||l| \text{ до } HKL} \Delta\Phi_{hkl} e^{-2\pi i(\mathbf{r}H)} \quad (82)$$

и  $\Delta\varphi_{\text{обр}}$  — волну обрыва, возникающую из-за неполного использования в расчете всего набора амплитуд:

$$\Delta\varphi_{\text{обр}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{|h||k||l| \text{ от } HKL}^{\infty} \Phi_{hkl} e^{-2\pi i(\mathbf{r}H)}. \quad (83)$$

Волна обрыва для отдельного атома имеет хорошо изученное строение [см., например, (I,12)], она искажает наиболее сильно значение потенциала в центре атома и, проходя далее через ряд концентрических минимумов и максимумов, постепенно затухает. На рис. 111 приведен характерный вид волны обрыва. Значение волны обрыва в центре максимума легко определить по (75) и (76). Это значение равно:

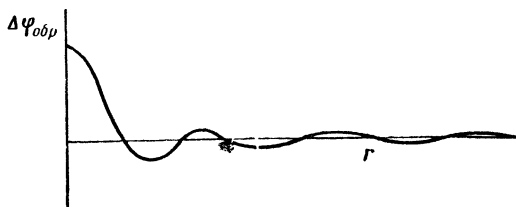


Рис. 111. Вид волны обрыва для отдельного атома.

$$\Delta\varphi_{\text{обр}}(0) = (1 - q_1) \varphi(0); \quad \Delta\varphi'_{\text{обр}}(0) = (1 - q_5) \varphi'(0). \quad (84)$$

Первый максимум волны обрыва располагается примерно на расстоянии  $d_{\text{обр}}$  от центра атома, второй — на расстоянии  $2d_{\text{обр}}$ , где  $d_{\text{обр}}$  — межплоскостное расстояние последних (с наибольшими  $hkl$ ) амплитуд, входящих в ряд Фурье (81).

Средние квадратичные значения  $\Delta\varphi_{\text{ош}}$  и  $\Delta\varphi_{\text{обр}}$ . Полагая, что средняя относительная ошибка в определении амплитуд есть  $b$ , т. е. что в (81) и (82)

$$\Delta\Phi_{hkl} = b \Phi_{hkl}, \quad (85)$$

найдем по (68) и (70а):

$$\overline{\Delta\varphi_{\text{ош}}^2} = \frac{1}{\Omega} \sum_{hkl} |b\Phi_{hkl}|^2 = \frac{b^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{h}, \mathbf{i}} G_{2_i}. \quad (86)$$

Следовательно, средняя квадратичная величина волны ошибок, или точность определения значений потенциала, равна:

$$\sqrt{\overline{\Delta\varphi_{\text{ош}}^2}} = b \sqrt{\frac{1}{\Omega} \sum_i G_{2_i}}, \quad (87)$$

т. е. равна средней квадратичной величине потенциала, умноженной на среднюю относительную ошибку в определении амплитуд. Аналогично для проекций, по (71) и (85)

$$\sqrt{\overline{\Delta\varphi_{\text{ош}}'^2}} = b \sqrt{\frac{1}{S} \sum_i G_{6i}}. \quad (88)$$

Вследствие того, что значения  $q_2$  и  $q_6$  близки к единице (табл. 5), ими можно пренебречь в (87) и (88). Однако небольшая разность  $(1 - q)$  определяет среднюю квадратичную ошибку, вносимую волнами обрыва. Она равна:

$$\sqrt{\overline{\Delta\varphi_{\text{обр}}'^2}} = \sqrt{\frac{1}{\Omega} (1 - q_2) \sum_i G_{2i}}; \quad (89)$$

$$\sqrt{\overline{\Delta\varphi_{\text{обр}}'^2}} = \sqrt{\frac{1}{\Omega} (1 - q_6) \sum_i G_{6i}}. \quad (90)$$

Соотношение между величинами волн ошибок (87) и волн обрыва (89) есть соотношение между  $b$  и  $\sqrt{1 - q}$ . При обрыве ряда, начиная с  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{обр}} \approx 0,7$ , величина  $\sqrt{1 - q}$  в среднем равна 0,1—0,05, а величина  $b$  обычно значительно выше: 0,2—0,3. Следовательно, ввиду хорошей сходимости Ф-рядов, величина потенциала искажается в основном именно волной ошибок. Кроме того, волны обрыва, имеющие закономерное строение, влияют в основном лишь на значение потенциала в максимумах [см. рис. 111, формулы (84)].

Точность, необходимая для обнаружения легких атомов. Волна ошибок представляет собой случайное распределение максимумов и минимумов. Высоты их будут в 1,5—2 раза больше средней квадратичной величины потенциала  $\sqrt{\overline{\Delta\varphi_{\text{ош}}'^2}}$ . Пики или провалы волн ошибок могут совершенно скрыть пик легкого атома, если его высота сравнима с амплитудой волны ошибок, т. е. составляет примерно  $1,5 \sqrt{\overline{\Delta\varphi_{\text{ош}}'^2}}$ , или исказить его положение. Для обнаружения легкого атома нужно, чтобы потенциал в его центре  $\varphi(0)$  был больше амплитуды волны ошибок не менее, чем еще в 1,5—2 раза (что в итоге дает коэффициент, равный примерно 3), если пока не говорить о возмущающем действии волны ошибок на координаты пика. Поскольку  $G_2$  и  $G_1 = \varphi(0)$  растут примерно одинаково с уменьшением  $B$ , достаточно рассмотреть один какой-либо случай, например  $B = 4$ . Тогда из формул (72), (75) и (87), округляя, получим:

$$0,32Z_{\text{легк}}^{0,75} > 3b \sqrt{\frac{1}{\Omega} \sum_i 0,04Z_i^{1,30}}; \quad b < \frac{0,5Z_{\text{легк}}^{0,75}}{\sqrt{\frac{1}{\Omega} \sum_i Z_i^{1,30}}} \quad (91)$$

и аналогично для случая проекций по (73), (76) и (88):

$$0,34Z_{\text{легк}}^{0,68} > 3b \sqrt{\frac{1}{S} \sum_i 0,08Z_i^{1,20}}; \quad b < \frac{0,4Z_{\text{легк}}^{0,68}}{\sqrt{\frac{1}{S} \sum_i Z_i^{1,20}}}. \quad (92)$$

Ограничения точности измерений  $b$ , вытекающие из этих формул, существенны лишь в случае структур с атомами, сильно отличающимися по  $Z$ , причем большая точность определения амплитуд  $b$  требуется, естественно, в двумерных рядах. Это связано с тем, что характерные для анализа точности корни  $\sqrt{\Omega}$  и  $\sqrt{S}$  имеют разную величину, причем первый из них всегда больше в  $\sqrt{c(\text{Å})}$  раз ( $c$  — длина проектирующего ребра).

Рассмотрим следующие примеры. Пусть в структуре имеется одинаковое число легких и тяжелых атомов, и отношение  $Z_{\text{легк}}/Z_{\text{тяж}} = 1/5$ . В среднем на один атом в структурах приходится объем, равный примерно  $20 \text{ Å}^3$ ; следовательно, в нашем примере объем пары атомов — тяжелого и легкого — около  $40 \text{ Å}^3$ . Подставляя в (91)  $Z_{\text{легк}} = 1$  и  $Z_{\text{тяж}} = 5$  (важно лишь их отношение), получим в числителе  $Z_{\text{легк}}^{0,75} = 1$ , и в знаменателе  $\sqrt{\sum_i Z_i^{1,30}/\Omega} = \sqrt{(1 + 5^{1,3})/40} \approx 0,5$ . Тогда требуемое  $b$  должно быть меньше единицы (т. е. меньше 100%). Аналогично по (92) для проекций требуемое  $b < 50\%$ . Следовательно, здесь практически не накладываются ограничения на точность. Соответствующие цифры в рентгенографии [6] будут 60 и 30%, т. е. точность должна быть выше; однако она вполне достижима.

При более сильном отличии в атомных номерах требования к точности увеличиваются. Так, в электронографии при  $Z_{\text{легк}}/Z_{\text{тяж}} = 1/10$  величина  $b_{\text{трехм}} < 60\%$ ;  $b_{\text{двум}} < 30\%$ , а для рентгенографии соответствующие цифры вдвое меньше. Точность определения амплитуд  $b = 10 - 15\%$  достигается лишь при повышенных требованиях; обычно она хуже.

Из приведенных оценок видно, что для выявления легкого атома на проекции требуемая точность примерно вдвое превышает таковую для трехмерных рядов. Следует отметить, что эти оценки являются ориентировочными, поскольку они введены на основе рассмотрения величины  $\Delta\varphi_{\text{ощ}}$ , имеющей случайный характер. Поэтому при исследовании положения легких атомов возможны отклонения как в более удачную сторону, так и в худшую, зависящие от распределения ошибок измерений  $\Delta\Phi$ , а также от взаимного расположения атомов, в частности от близости легких атомов к тяжелым.

Средняя точность определения амплитуд  $b$  и «коэффициент достоверности»  $R$ . Во все формулы точности (как для определения ошибки значений потенциала или его проекций, так и в выводимые ниже формулы для определения ошибки в координатах атомов) входит величина  $b$  — средняя относительная ошибка определений амплитуд. Оценка ее возможна двумя путями.

Первый, наиболее правильный путь состоит в учете всех возможных ошибок эксперимента, сводящихся в основном к ошибкам измерения интенсивностей. Относительная ошибка в измерении амплитуд  $|\Phi|$  вдвое меньше такой же ошибки измерения интенсивностей, которые пропорциональны  $|\Phi|^2$ :

$$\frac{\Delta |\Phi|^2}{|\Phi|^2} = 2 \frac{\Delta |\Phi|}{|\Phi|} = 2b. \quad (93)$$

При визуальной оценке ошибка  $2b$  может быть довольно большой (см. главу III, § 12). Она равна примерно 50—80%; следовательно,  $b = 0,3-0,4$ . Однако так будет в предположении, что сами значения интенсивностей безупречны и что выбрана правильная формула перехода от интенсивностей к  $|\Phi|^2$ . Но это не всегда так. Иногда приходится работать с электронограммами, обладающими теми или иными дефектами (например, со снимками от несовершенных текстур, с точечными электронограммами, дающими вторичное рассеяние). Все это увеличивает  $b$ , которое, повидимому, может достигать величины 0,5. Однако (см. следующий параграф) это не мешает определять положение атомов в несложных структурах и во всяком случае — точно устанавливать модель структуры. Вопрос о систематических ошибках, связанных с неправильным выбором формул перехода от  $I$  к  $|\Phi|^2$ , рассмотрен ниже в § 10 этой главы.

Другой путь, менее строгий, но практически удобный и дающий в общем правильный результат, состоит в сравнении вычисленных и экспериментальных амплитуд. Недостаток его в том, что в сущности неизвестно, насколько правильны вычисленные амплитуды. Однако, несмотря на это, отклонение  $\|\Phi_{\text{эксп}}| - |\Phi_{\text{выч}}|\|$  в ту или иную сторону дает в среднем приемлемую оценку «флюктуаций» величин  $|\Phi_{\text{эксп}}|$  из-за ошибок измерений. Применение такой оценки возможно уже только на конечной стадии исследования. Для этого нужно, во-первых, нормировать значения  $|\Phi_{\text{эксп}}|$  к вычисленным (одним из способов, указанных в § 6 этой главы), и затем подсчитать одно из выражений типа:

$$R_1 = \frac{\sum \|\Phi_{\text{эксп}}| - |\Phi_{\text{выч}}|\|}{\sum |\Phi_{\text{эксп}}|}; \quad (94)$$

$$R_2 = \frac{\sum \|\Phi_{\text{эксп}}|^2 - |\Phi_{\text{выч}}|^2|}{\sum |\Phi_{\text{эксп}}|^2}. \quad (95)$$

Более употребительно выражение (94), которое иногда называют фактором достоверности. Проанализируем это выражение, введя величину истинной амплитуды, которую обозначим просто  $\Phi$ . Тогда

$$|\Phi_{\text{эксп}}| = |\Phi| \pm |\Delta\Phi_{\text{эксп}}|. \quad (96)$$

Знаменатель формулы (94), вследствие статистического усреднения ошибок в выражении (96), достаточно хорошо совпадает с  $\sum |\Phi|$ :

$$\sum |\Phi_{\text{эксп}}| = \sum |\Phi| + \sum \pm |\Delta\Phi_{\text{эксп}}| \approx \sum |\Phi|. \quad (97)$$

Средняя ошибка измерений  $b$  по определению равна  $b = \overline{b_{hkl}}$ , где  $b_{hkl} = \frac{|\Delta\Phi_{hkl}|}{|\Phi_{hkl}|}$  — относительная ошибка измерения данной амплитуды  $hkl$ .

При усреднении  $b_{hkl}$  нужно, вообще говоря, учитывать вес каждого измерения. Из характера формул для ошибок ряда Фурье [например, формулы (82)] следует, что основную роль в них играют большие  $\Delta\Phi_{hkl}$ , т. е. ошибки в больших амплитудах  $\Phi_{hkl}$ . Поэтому можно положить, что вес каждого измерения пропорционален величине измеряемой амплитуды  $|\Phi_{hkl}|$ . Если отдельное измерение дает результат  $x$ , а вес его есть  $w$ , то среднее значение  $\bar{x}$  определяется формулой:

$$\bar{x} = \frac{\sum_n w_n x_n}{\sum_n w_n}. \quad (98a)$$

Применяя эту формулу для усреднения  $b_{hkl}$  с весом  $|\Phi_{hkl}|$ , получим:

$$b = \frac{\sum |\Phi_{lkl}| b_{hk}}{\sum |\Phi_{hkl}|} = \frac{\sum |\Delta\Phi_{hkl}|}{\sum |\Phi_{hkl}|} \approx \frac{\sum \|\Phi\| - |\Phi_{\text{эксп}}|}{\sum |\Phi_{\text{эксп}}|}. \quad (98b)$$

Следовательно, если  $|\Phi_{\text{выч}}| = |\Phi|$ , то  $b = R_1$ , и аналогично  $2b = R_2$  [см. формулу (93)]. Если бы были точно определены координаты атомов и совершенно правильно вычислены  $\Phi_{\text{выч}}$ , т. е. если бы были известны идеальные  $f$ -кривые, учтена их анизотропия, анизотропия температурного фактора и так далее, то равенство

$$b = R_1 \quad (99)$$

было бы строгим. Однако если структура определена достаточно точно, то

$$b \approx R_1. \quad (100)$$

Действительно, и в электронографии и в рентгенографии колебания  $R$  в зависимости от сдвигов атомов при окончательном уточнении структуры весьма невелики, порядка 2—3%. Такого же порядка ошибки в значениях  $\Phi_{\text{выч}}$  возникают из-за пренебрежения анизотропией атомного и температурного факторов. Поэтому основную долю в величину фактора достоверности  $R_1$  (94) вносят ошибки измерений. Вследствие этого для оценки точности результатов достаточно использовать условие (100), т. е. полагать, что формула (94) и дает значение  $b$ . Заметим, что расчет (94) только по двум-трем десяткам сильных амплитуд дает в общем достаточно точное значение  $b$  вследствие упоминавшихся выше свойств этого выражения.

Обратим внимание еще на следующее. Рассчитывая  $R_1$  (т. е.  $b$ ) по всем наблюдаемым амплитудам (или по группе сильных амплитуд), мы найдем среднюю ошибку наблюдаемых амплитуд. В то же время самые слабые отражения (еще до границы обрыва) не фиксируются в структурных исследованиях, т. е. для них  $\Delta\Phi = \Phi$ . Вследствие этого величина  $b$  должна несколько увеличиться. Однако ввиду слабости

таких амплитуд, увеличение  $b$  будет незначительно, и в большинстве случаев этим увеличением можно пренебречь.

Условие (100) справедливо лишь для правильно найденной структуры, что подтверждает также раздельная оценка  $b$  по ошибкам в определении интенсивностей и расчет  $R$  (см. главу V, § 5). С другой стороны, поиски правильного решения на основе минимализации выражения (94) (см. стр. 170) основаны на предположении, что в среднем

$$|\Phi_{\text{эксп}}| = |\Phi|. \quad (101)$$

Тогда при вариации параметров атомов в ячейке

$$|\Phi_{\text{выч}}| \rightarrow |\Phi| \approx |\Phi_{\text{эксп}}|, \quad (102)$$

и по мере приближения к правильному решению структуры  $R_1$  по (94) должно стремиться к нулю. Этому, однако, мешают ошибки в определении  $|\Phi_{\text{эксп}}|$ . Поэтому, хотя  $R_1 \neq 0$ , достижение минимума его значения может в какой-то мере служить критерием правильности структуры. Ограничения этого способа приближения к «наилучшей» структуре заключаются в том, что в общем случае возможен не один, а несколько минимумов функций (94, 95), а также в том, что они мало чувствительны к изменениям положений легких атомов в присутствии тяжелых [1,13]. Поэтому критерий правильности решения состоит, конечно, в совокупности всех данных по полученной структуре: в характере синтезов без заметных лишних пиков, с достаточно гладким «фоном», в приемлемых значениях межатомных расстояний, в общем совпадении хода  $|\Phi_{\text{эксп}}|$  и  $|\Phi_{\text{выч}}|$ .

Отметим, что если относительное минимальное значение  $R_1$  может быть использовано при поисках структуры как критерий правильности результата, то абсолютная величина этого минимального значения, зависящая в основном от точности опыта, колеблется от 0,05—0,10 (в лучших рентгенографических работах с ионизационным измерением интенсивностей) до 0,25 и более, причем структура решена правильно. В то же время вполне возможны значения  $R_1$  порядка 0,25 для ошибочной в существенных деталях структуры. Следовательно, ориентироваться на какое-то абсолютное значение  $R_1$ , как на критерий правильности результата, не следует.

## § 10. Точность определения координат атомов

Основная формула. Формула ошибки  $\Delta x$  в координате атома такова:

$$\Delta x_j = \frac{\frac{\partial \Delta \varphi}{\partial x}}{\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}\right)_j}. \quad (103)$$

Здесь  $\partial \Delta \varphi / \partial x$  — первая производная волны ошибок и обрыва,  $(\partial^2 \varphi / \partial x^2)_j$  — вторая производная потенциала в центре того атома, ошибка в положении которого  $\Delta x_j$  подсчитывается.



Эту формулу можно получить следующим путем (рис. 112). Пусть  $\varphi(x)$  — сечение пика потенциала данного атома. Имеющая меньшую по сравнению с  $\varphi(x)$  величину волна ошибок определения потенциала  $\Delta\varphi$ , возникающая от ошибок в определении  $\Phi$  и в результате обрыва ряда, складывается с  $\varphi(x)$  и сдвигает положение максимума. В отсутствие  $\Delta\varphi$  положение максимума определяется условием  $\frac{\partial\varphi}{\partial x} = 0$ . При наличии  $\Delta\varphi$

$$\frac{\partial(\varphi + \Delta\varphi)}{\partial x} = 0,$$

т. е.  $\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial x} = -\frac{\partial\varphi}{\partial x}$ . Ход кривой  $\partial\varphi/\partial x$  и величина

$\partial\Delta\varphi/\partial x$  изображены в нижней части рис. 112. Из этого рисунка следует, что величина наклона кривой  $\partial\varphi/\partial x$ , т. е.  $\partial^2\varphi/\partial x^2$ , умноженная на малую величину  $\Delta x$ , равна  $\partial\Delta\varphi/\partial x$ , что и приводит в формуле (103) (со знаком минус, который, однако, не имеет значения, поскольку важна абсолютная величина ошибки).

Вторая производная характеризует остроту пика потенциала атома — кривизну его в точке максимума. Чем острее пик, тем меньше сдвигается он под возмущающим действием волны ошибок.

Ввиду случайного характера распределения  $\Delta\varphi$ , а следовательно, и первой производной  $\partial\Delta\varphi/\partial x$ , для оценки числителя (103) следует использовать среднюю квадратичную характеристику. Ряд Фурье для величины  $\Delta\varphi$  имеет вид:

$$\Delta\varphi = \frac{1}{\Omega} \sum \Delta\Phi_{hkl} e^{-2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right)}. \quad (104)$$

В показателе здесь  $x, y, z$  выражены не в долях периодов, как обычно, а в абсолютных значениях, так как сейчас нас интересует абсолютная величина ошибки  $\Delta x$ . Из (104) получим:

$$\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial x} = \frac{1}{\Omega} \sum \left( \frac{-2\pi i h}{a} \right) \Delta\Phi_{hkl} e^{-2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right)}, \quad (105)$$

где коэффициент Фурье равен  $(-2\pi i h/a)\Delta\Phi_{hkl}$ . Тогда, применяя равенство Буняковского (68), которое связывает среднее квадратичное значение функции с суммой квадратов ее коэффициентов Фурье, к ряду (105), получим:

$$\overline{\left| \frac{\partial\Delta\varphi}{\partial x} \right|^2} = \frac{1}{\Omega^2} \int \left| \frac{\partial\Delta\varphi}{\partial x} \right|^2 dv_r = \frac{1}{\Omega^2} \sum_{hkl} \left( \frac{2\pi h}{a} \right)^2 |\Delta\Phi_{hkl}|^2. \quad (106)$$

В рентгеноструктурном анализе для подсчета среднего квадратичного значения первой производной  $\overline{|\partial\Delta\varphi/\partial x|^2}$  (106) и второй производной в центре пика, входящей в (103), предложены методы, основанные на предположении о подобии формы атомов и на аппроксимации этой

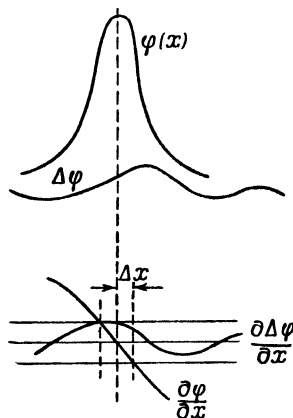


Рис. 112. Схема к вычислению ошибки  $\Delta x$  в определении координат атомов.

формы какой-либо подобранной функцией [48, 49]. Используя (106), можно вычислять  $\Delta x$ , согласно (103), прямо в виде:

$$\Delta x_j = \frac{2\pi \sqrt{\sum_{hkl} h^2 \|\Phi_{\text{эксп}} - \Phi_{\text{выч}}\|^2}}{a\Omega \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}\right)_j}, \quad (107)$$

подсчитывая сумму под корнем по всем узлам обратной решетки и находя из полученной расчетом картины синтеза Фурье значение  $(\partial^2 \varphi / \partial x^2)_j$  [50]. При этом подразумевается как обычно, что  $\Delta \Phi_{hkl} = \|\Phi_{\text{эксп}} - \Phi_{\text{выч}}\|$ .

В формуле (107) не учтено влияние обрыва ряда на числитель, и расчет по ней весьма трудоемок. Кроме того, по этой формуле нельзя заранее, не проведя структурного исследования, оценить возможную ошибку  $\Delta x$ , даже зная ожидаемую точность измерений.

Интегральные характеристики точности. Ошибку  $\Delta x$ , можно вычислить по (103), пользуясь значениями числителя и знаменателя, найденными по методу, изложенному в § 5 этой главы. Эти значения, получаемые по (46), (49), (53) и (54), свободны от предположений о подобии атомов и аппроксимации их формы какой-либо функцией, которую трудно удовлетворительно подобрать. Вторая производная пиков потенциала в максимуме может быть найдена по формулам:

$$G_3 = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}\right)_{x=0} = k_3 Z^{\alpha_3} q_3 \left(\frac{p}{\text{Å}^5}\right); \quad (108)$$

$$G_7 = \left(\frac{\partial^2 \varphi'}{\partial x^2}\right)_{x=0} = k_7 Z^{\alpha_7} q_7 \left(\frac{p}{\text{Å}^4}\right). \quad (109)$$

Параметры этих формул  $k$  и  $\alpha$ , а также величины  $q(0,6)$  приведены в табл. 9.

Таблица 9

Параметры интегральных характеристик  $G_3$  и  $G_7$

$B$	$k_3$	$\alpha_3$	$q_3(0,6)$
1	20,0	0,88	0,10
2	8,4	0,85	0,24
3	5,0	0,82	0,37
4	3,0	0,80	0,51
$B$	$k_7$	$\alpha_7$	$q_7(0,6)$
1	8,90	0,87	0,22
2	4,70	0,83	0,41
3	3,08	0,81	0,55
4	2,26	0,79	0,67

Соответствующие радиальные функции  $D_{G_3}$  и  $D_{G_7}$  приведены на рис. 113 и 114. Для значения второй производной существенны наиболее острые гармоники, т. е. дальние отражения, поскольку действие атомного фактора в (46) и (53) усиливается множителями  $s^4$  и  $s^3$ . Поэтому радиальные функции рис. 113 и 114 имеют максимум в более далеких областях  $\sin \vartheta/\lambda$  по сравнению с кривыми рис. 102 и 103 для

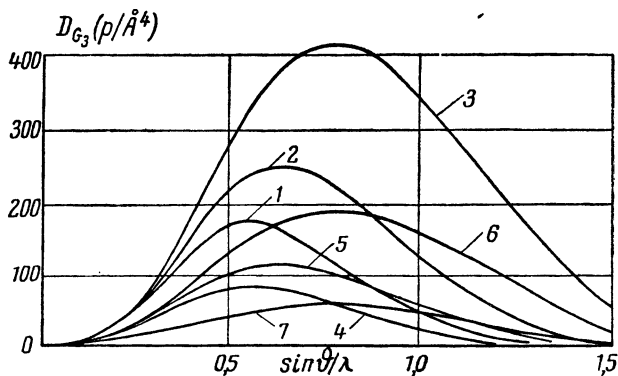


Рис. 113. Радиальные функции  $D_{G_3}$  для некоторых атомов при различных значениях параметра  $B$ . Кривые 1–3 — для ртути ( $Z = 80$ ) при  $B = 4, 3, 2$ ; кривые 4–6 — для германия ( $Z = 32$ ) при  $B = 4, 3, 2$ ; кривая 7 — для кислорода ( $Z = 8$ ) при  $B = 2$ .

$D_{G_2}$  и  $D_{G_6}$ , а также по сравнению с кривыми рис. 107 и 108 для  $D_{\varphi(0)}$  и  $D_{\varphi'(0)}$ . Следовательно, обрыв в этом случае играет существенную роль.

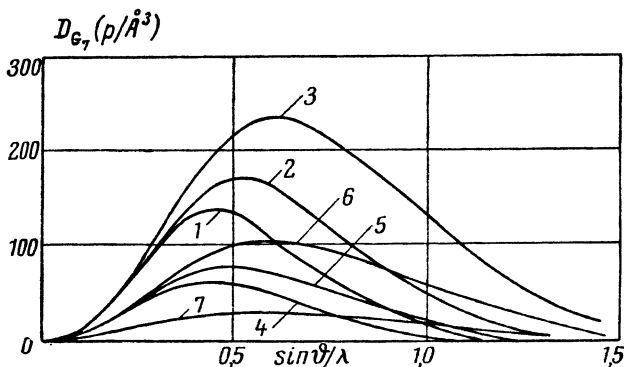


Рис. 114. Радиальные функции  $D_{G_7}$ . Обозначения те же, что на рис. 113.

Поэтому величины  $q_3$  и  $q_7$  значительно меньше единицы. Уменьшая значение второй производной, эти величины тем самым увеличивают ошибку, определяемую формулой (103). В табл. 9 в качестве иллюстрации приведены лишь величины  $q(0,6)$ ; в табл. 11 и 12 даны  $q_3$  и  $q_7$  для любых возможных  $(\sin \vartheta/\lambda)_{обр}$ . Особенно малую величину имеют  $q_3$  и  $q_7$  для структур, в которых тепловое движение атомов сравнительно невелико ( $B = 1, 2$ ); в этом случае при сильном обрыве ряда точность определения координат атомов ухудшается в несколько раз. Проекция и здесь несколько менее чувствительны к обрыву.

Перейдем теперь к рассмотрению интегральных характеристик первой производной волн ошибок и обрыва. Для отдельного атома среднее квадратичное значение первой производной определяется формулами (49) и (54). Подсчет по методу, изложенному в § 5 этой главы, приводит к следующим формулам:

$$G_4 = \Omega \left| \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right|^2 = k_4 Z^{\alpha_4} q_4 \left( \frac{p^2}{\Lambda^2} \right), \quad (110)$$

$$G_8 = S \left| \frac{\partial \varphi'}{\partial x} \right|^2 = k_8 Z^{\alpha_8} q_8 \left( \frac{p^2}{\Lambda^2} \right), \quad (111)$$

для которых  $k$ ,  $\alpha$  и  $q(0,6)$  приведены в табл. 10.

Т а б л и ц а 10

Параметры интегральных характеристик  $G_4$  и  $G_8$

$B$	$k_4$	$\alpha_4$	$q_4(0,6)$
1	0,238	1,62	0,49
2	0,143	1,56	0,72
3	0,100	1,52	0,85
4	0,078	1,48	0,92
$B$	$k_8$	$\alpha_8$	$q_8(0,6)$
1	0,256	1,52	0,69
2	0,192	1,46	0,86
3	0,159	1,42	0,93
4	0,138	1,39	0,96

Соответствующие кривые представлены на рис. 115 и 116. Характеристики  $G_4$  и  $G_8$  (49) и (54) — полный аналог выражений (46) и (53) для  $G_3 = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}$  и  $G_7 = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial x^2}$ , с заменой в последних  $f(s)$  на  $f^2(s)$ . Вследствие более крутого падения  $f^2$ -кривой максимумы радиальных функций для первых производных сдвинуты к меньшим  $\sin \vartheta/\lambda$  (ср. рис. 113 и 115). Обрыв ряда здесь влияет меньше, поэтому величины  $q$  ближе к единице. В табл. 11 и 12 приведены значения  $q_4$  и  $q_8$  для различных  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{обр}}$ .

Зная  $G_4$  и  $G_8$ , легко рассчитать среднюю квадратичную величину первой производной потенциала ячейки. Полагая, как и выше, что  $\Delta \Phi_{hkl} = b \Phi_{hkl}$ , получим из (106):

$$\left| \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial x} \right|^2 = \frac{b^2}{\Omega^2} \sum \left( \frac{2\pi h}{a} \right)^2 |\Phi_{hkl}|^2 = b^2 \left| \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right|^2. \quad (112)$$

Рассуждая снова, как в § 7, т. е. имея в виду, что большие значения  $\partial \Phi / \partial x$  принимает только в атомах, заменим выражение (112) суммой соответствующих интегральных характеристик по формуле (110):

$$\left| \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial x} \right|^2 = b^2 \left| \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right|^2 = b^2 \frac{1}{\Omega} \sum_i G_{4i}. \quad (113)$$

Для проекций

$$\left| \frac{\partial \Delta \varphi'}{\partial x} \right|^2 = b^2 \frac{1}{S} \sum_i G_{8i}. \quad (114)$$

Таким образом, среднее квадратичное значение первой производной волны ошибок, согласно (110), равно:

$$\sqrt{\overline{\left| \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial x} \right|^2}} = \sqrt{\frac{1}{\Omega} b^2 q_4 k_4 \sum_i Z_i^2}. \quad (115)$$

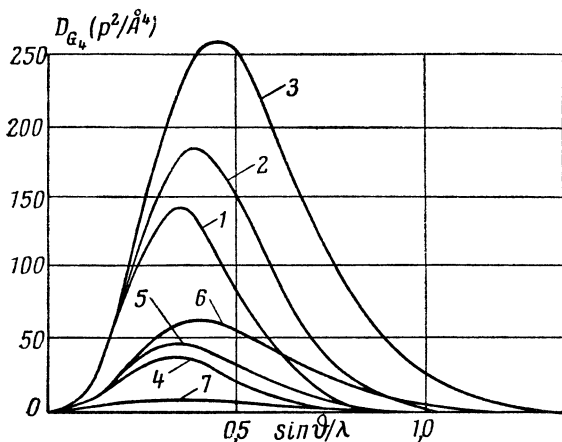


Рис. 115. Радиальные функции  $D_G$  для некоторых атомов при различных значениях параметра  $B$ . Кривые 1–3 — для ртути ( $Z = 80$ ) при  $B = 4, 3, 2$ ; кривые 4–6 — для германия ( $Z = 32$ ) при  $B = 4, 3, 2$ ; кривая 7 — для кислорода ( $Z = 8$ ) при  $B = 2$ .

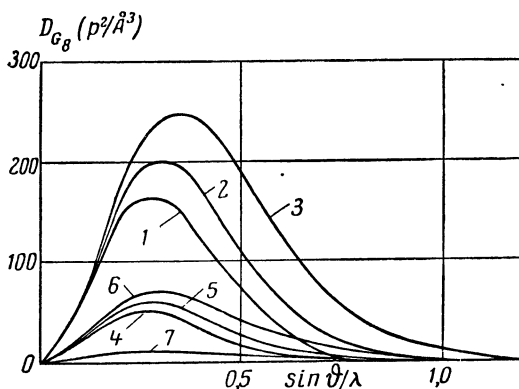


Рис. 116. Радиальные функции  $D_{G_8}$ .  
Обозначения те же, что на рис. 115.

В (113) и (115) среднее квадратичное значение  $\partial \Delta \varphi / \partial x$  выражено через интегральные характеристики входящих в ячейку атомов, т. е. определено вероятное значение  $\sqrt{\overline{\left| \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial x} \right|^2}}$  в любом месте ячейки.

Отметим, что подсчет первой производной по (113) или по (115) отно-  
 не означает, что  $\sqrt{\left|\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial x}\right|^2}$  как-то связано с положением того или  
 иного атома.

Наличие в формуле (115) множителя  $q_4$ , учитывающего влияние обрыва  
 ряда, показывает, что она зависит лишь от ошибки в оценке наблю-  
 даемых амплитуд  $\Delta \Phi = b \Phi$ , поскольку площадь под радиальной функ-  
 цией (см. рис. 117) взята лишь до границы обрыва и умножена на  $b^2$   
 по (113).

Учтем теперь волны обрыва. Средняя квадратичная величина первой  
 производной волн обрыва определяется расположенной на рис. 117  
 слева от  $(\sin \vartheta / \lambda)_{\text{обр}}$  частью площади радиальной функции  $D_{G_4}$ .  
 Эта часть равна  $(1 - q_4) G_4$ , поскольку амплитуды отражений,

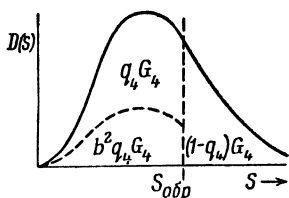


Рис. 117. Схема к вычис-  
 лению величины  $b_{\text{эфф}}$ .

для которых  $\sin \vartheta / \lambda > (\sin \vartheta / \lambda)_{\text{обр}}$ , полностью  
 выпадают из ряда [см. (81) и (83)] и для них  
 $\Delta \Phi = \Phi$ , т. е.  $b = 1$ . Следует учесть еще, что  
 волны обрыва имеют не хаотическое, как  
 волны ошибок, а закономерное строение  
 (см. рис. 111). Максимальное значение волна  
 обрыва и ее первая производная имеют  
 внутри самого атома, причем, поскольку  
 центр волны обрыва совпадает с центром  
 атома, положение атома в картине рас-

пределения от этого не изменяется. Изменение его положения  
 могут вызвать только внешние части волн обрыва всех осталь-  
 ных атомов. Поэтому, хотя среднее квадратичное значение первой про-  
 изводной волн обрыва равно

$$\sqrt{\left|\frac{\partial \Delta \Phi_{\text{обр}}}{\partial x}\right|^2} = \sqrt{\frac{1}{\Omega} (1 - q_4) \sum_i k_4 Z_i^{z_4}}, \quad (116)$$

для оценки точности определения координат атомов существенна лишь  
 некоторая доля этой величины:

$$\frac{1}{m} \sqrt{\frac{1}{\Omega} (1 - q_4) \sum_i^{n-1} k_4 Z_i^{z_4}}, \quad (117)$$

взятая по всем атомам, за исключением того, точность определения  
 координат которого отыскивается. Величина  $m$  учитывает, во сколько  
 раз среднее квадратичное значение первой производной во внешних  
 частях атома меньше, чем это значение по всему объему. Расчеты  
 показывают, что  $m \approx 2,5 - 3$ . Вводя эту величину под корень выра-  
 жения (117), получим для множителя перед знаком суммы значения  
 $(1 - q_4)/8$ . Так как число атомов в ячейке обычно велико, можно не  
 обращать внимания на то, что в (117) сумма берется лишь по  $(n - 1)$

атому, и считать, что она берется по всем  $n$  атомам. Тогда среднее квадратичное значение волн ошибок и волн обрыва вместе, согласно (115) и (117), будет равно:

$$\begin{aligned} & \sqrt{\left| \frac{\partial \Delta \varphi_{\text{ош}}}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial \Delta \varphi_{\text{обр}}}{\partial x} \right|^2} = \\ & = \sqrt{\frac{1}{\Omega} \left( b^2 q_4 + \frac{1-q_4}{8} \right) \sum_i k_i Z_i^{q_4}} \approx b \sqrt{\frac{1}{\Omega} \sum_i k_i Z_i^{q_4}} \end{aligned} \quad (118)$$

Иногда можно сделать упрощение, связанное с переходом в (118) от более точного среднего выражения к записанному справа. Оно основано на том, что, как правило,  $q_4$  значительно больше, чем  $(1-q_4)$ . Для случая проекций под корнем (118) будет знаменатель  $S$  и характеристика  $G_8$ . Таким образом, используя (103), (108)—(111) и (118), получим величину средней квадратичной ошибки в определении координат атомов в трехмерных рядах или по проекциям в виде:

$$\Delta x_j = kb_{\text{эф}} \frac{\sqrt{\frac{1}{\Omega} \sum_i Z_i^{q_4}}}{Z_j^{q_3}}; \quad (119a)$$

$$\Delta x_j = kb_{\text{эф}} \frac{\sqrt{\frac{1}{S} \sum_i Z_i^{q_8}}}{Z_j^{q_7}}, \quad (119б)$$

где коэффициент  $k$  в (119a) — частное от деления  $\sqrt{k_4}$  в (110) на  $k_3$ , характеризующее вторую производную в (108), и соответственно  $k$  в (119б) — частное от деления  $\sqrt{k_8}$  в (111) на  $k_7$  в (109). Величина  $b_{\text{эф}}$  определяется соотношениями (121a) и (121б), вытекающими из (118) и учитывающими также, что в знаменателе (103) стоит  $\partial^2 \varphi / \partial x^2$ , которое по (108) и (109) имеет множитель  $q_3$  или  $q_7$ , описывающий влияние обрыва на вторую производную. В итоге получатся следующие формулы точности определения координат атомов.

Формулы точности. Для трехмерных рядов формулы точности имеют вид:

$$\text{при } B=1 \quad \Delta x_j (\text{Å}) = 0,025 \frac{b_{\text{эф}} \sqrt{\sum_i Z_i^{1,62}}}{\sqrt{\Omega} Z_j^{0,88}}; \quad (120a)$$

$$\text{при } B=2 \quad \Delta x_j (\text{Å}) = 0,045 \frac{b_{\text{эф}} \sqrt{\sum_i Z_i^{1,56}}}{\sqrt{\Omega} Z_j^{0,85}}; \quad (120б)$$

$$\text{при } B=3 \quad \Delta x_j (\text{Å}) = 0,065 \frac{b_{\text{эф}} \sqrt{\sum_i Z_i^{1,52}}}{\sqrt{\Omega} Z_j^{0,82}}; \quad (120в)$$

$$\text{при } B=4 \quad \Delta x_j (\text{Å}) = 0,093 \frac{b_{\text{эф}} \sqrt{\sum_i Z_i^{1,48}}}{\sqrt{\Omega} Z_j^{0,80}}. \quad (120г)$$

$\sum_i Z_i^{\alpha}$  берется по всем атомам ячейки,  $Z_j^{\alpha}$  в знаменателе — для того атома, точность определения координаты которого  $\Delta x_j$  оценивается. Эффективная ошибка  $b_{\text{эф}}$ , зависящая от ошибки опыта  $b$  [равной примерно  $R_1$  по (100)] и обрыва, равна:

$$b_{\text{эф}} = \frac{1}{q_3} \sqrt{b^2 q_4 + \frac{1 - q_4}{8}} \quad (121a)$$

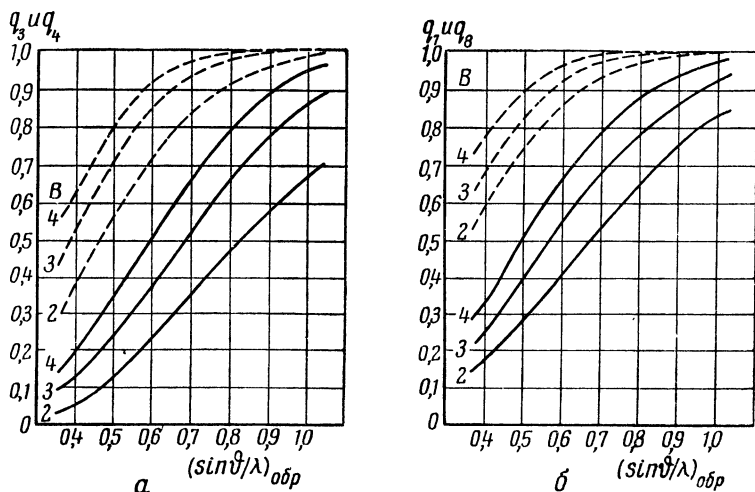


Рис. 118. К расчету ошибки определения координат атомов.

$a$  — графики величин  $q_3$  (сплошные кривые) и  $q_4$  (штриховые кривые) при различных значениях параметра теплового движения  $B$ , позволяющие учесть влияние обрыва при данном  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{обр}}$  на точность определения координат атомов в случае применения трехмерных рядов;  $b$  — графики величин  $q_7$  (сплошные кривые) и  $q_8$  (штриховые кривые) — случай двумерных рядов.

Значения  $q_3$  и  $q_4$ , учитывающие влияние обрыва, определяются по табл. 11 или из рис. 118,  $a$ . При  $q_4 > 0,8$ , в согласии со сказанным на предыдущей странице, можно использовать для  $b_{\text{эф}}$  приближенное выражение  $b_{\text{эф}} \approx b/q_3$ .

Таблица 11

Величины  $q_3$  и  $q_4$ , определяющие эффективную ошибку  $b_{\text{эф}}$  при обрыве трехмерного ряда (в процентах)

	$(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{обр}}$	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$q_3$	$B = 1$	3	6	10	16	24	33	42
	$B = 2$	6	13	24	35	47	57	67
	$B = 3$	13	24	37	52	66	77	86
	$B = 4$	19	35	51	66	79	89	94
$q_4$	$B = 1$	22	36	49	62	72	80	87
	$B = 2$	39	57	72	84	91	95	98
	$B = 3$	52	72	85	93	97	99	100
	$B = 4$	62	81	92	97	99	100	100



Для проекций потенциала, получаемых построением двумерных рядов, формулы точности таковы:

$$b_{\text{эф}} = \frac{1}{q_7} \sqrt{b^2 q_8 + \frac{1 - q_8}{8}}; \quad (1216)$$

при  $B = 1$  
$$\Delta x_j (\text{Å}) = 0,057 \frac{b_{\text{эф}}}{\sqrt{S}} \frac{\sqrt{\sum_i Z_i^{1,52}}}{Z_j^{0,87}} \quad (122a)$$

при  $B = 2$  
$$\Delta x_j (\text{Å}) = 0,095 \frac{b_{\text{эф}}}{\sqrt{S}} \frac{\sqrt{\sum_i Z_i^{1,46}}}{Z_j^{0,83}}; \quad (122б)$$

при  $B = 3$  
$$\Delta x_j (\text{Å}) = 0,130 \frac{b_{\text{эф}}}{\sqrt{S}} \frac{\sqrt{\sum_i Z_i^{1,42}}}{Z_j^{0,81}}; \quad (122в)$$

при  $B = 4$  
$$\Delta x_j (\text{Å}) = 0,165 \frac{b_{\text{эф}}}{\sqrt{S}} \frac{\sqrt{\sum_i Z_i^{1,39}}}{Z_j^{0,79}}. \quad (122г)$$

Ошибка  $b_{\text{эф}}$  по (1216) определяется через  $q_7$  и  $q_8$  из табл. 12 или из рис. 118, б.

Таблица 12

Величины  $q_7$  и  $q_8$ , определяющие эффективную ошибку при обрыве двумерного ряда (в процентах)

	(sinθ/λ) <sub>обр</sub>	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$q_7$	$B = 1$	8	14	22	30	39	48	57
	$B = 2$	17	28	41	54	65	76	83
	$B = 3$	25	40	55	68	79	86	92
	$B = 4$	33	51	67	79	88	94	97
$q_8$	$B = 1$	42	57	69	78	86	92	96
	$B = 2$	59	75	86	93	97	99	100
	$B = 3$	68	84	93	97	99	100	100
	$B = 4$	77	90	96	99	100	100	100

При использовании формул точности необходимо иметь в виду следующее. При вычислении  $\Delta x_j$  по этим формулам подразумевается, что структура в принципе решена правильно, т. е. что пик ряда потенциала, точность определения положения которого оценивается, действительно соответствует искомому атому. Если не принимать это во внимание и оценивать «точность» найденных координат в совершенно неправильной структуре, например с  $b \approx R_1 \approx 0,8$ , то все же получатся величины порядка  $0,1 \text{ Å}$ , тогда как в действительности атомы могут быть размещены в положениях, отстоящих от истинных на несколько ангстремов. В случае подсчета  $\Delta x_j$  для проекций подразумевается, кроме того, что атом выявился на проекции в виде изолированного пика. Если пики сливаются, то определить положение атома можно

лишь при помощи искусственных приемов «вычитания» пиков и т. п. (см. § 11).

Если структура состоит из  $n$  одинаковых атомов, то, округляя числовые значения в (120) и (122), получим для трехмерных рядов:

$$\Delta x_j \approx 0,023B b_{\text{эф}} \sqrt{\frac{n}{\Omega}} Z^{-0,07}, \quad (120\text{д})$$

и для проекций:

$$\Delta x_j \approx (0,035B + 0,025) b_{\text{эф}} \sqrt{\frac{n}{S}} Z^{-0,1}. \quad (122\text{д})$$

Выражения (120) и (122) справедливы для вычисления ошибки в любой координате:  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  и  $\Delta z$ . Если обрыв ряда одинаков по всем направлениям, то  $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ . Если обрыв различен, то различны  $q$ , и по (121а) и (121б) изменяется  $b_{\text{эф}}$ , вследствие чего и ошибки для различных направлений будут различны. Если атом находится в положении с тремя степенями свободы, то для ошибки в произвольном (не фиксируемом заранее) направлении получим:

$$\Delta r = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2}, \quad (123)$$

что при равенстве ошибок по осям даст<sup>1</sup>:

$$\Delta r = \sqrt{3} \Delta x. \quad (124)$$

Для произвольного межатомного расстояния  $\Delta r_{jk}$  долучим:

$$\Delta r_{jk} = \sqrt{\Delta r_j^2 + \Delta r_k^2}. \quad (125)$$

Однако более правильным будет, учитывая только что сделанное примечание<sup>1</sup>, рассматривать в качестве средней квадратичной ошибки в межатомном расстоянии (поскольку расстояние измеряется вдоль определенной прямой) величину

$$\Delta r'_{jk} = \sqrt{\Delta r_j'^2 + \Delta r_k'^2}, \quad (126)$$

где  $\Delta r'_j$  и  $\Delta r'_k$  — проекции ошибок в координатах

$$\Delta r' = \Delta x \cos \alpha + \Delta y \cos \beta + \Delta z \cos \gamma \quad (127)$$

<sup>1</sup> На первый взгляд может показаться, что  $\Delta r$  должно быть равно  $\Delta x$ , поскольку произвольное направление можно выбрать за координатное. Однако это не так: гауссовская функция распределения ошибок по объему имеет иной вид, чем функция распределения ошибок вдоль линий. Последняя получается проектированием первой на эту линию; при этом средняя квадратичная характеристика гауссовской функции  $\Delta r$  при проектировании переходит в  $\Delta x$  по (124). Точно так же отличаются величины  $\bar{u}^2$  и  $3\bar{u}^2$  — средние квадратичные смещения в теории теплового движения — см. главу III, § 4.

на направление данной связи, даваемое направляющими косинусами. В случае  $\Delta x \approx \Delta y \approx \Delta z$  и  $\Delta x_j \approx \Delta x_k$ ,

$$\Delta r'_{jk} \approx \sqrt{2} \Delta x, \quad (128)$$

причем, аналогично (123),

$$\Delta r_{ik} = \sqrt{3} \Delta r'_{jk}. \quad (129)$$

Напомним, что выше среднюю квадратичную ошибку мы обозначали для краткости просто  $\Delta x$ ,  $\Delta r$  и так далее, а не  $\sqrt{\Delta x^2}$  и т. д.

Наконец, при подсчете ошибки в межатомном расстоянии следует учесть и ошибки в определении периодов  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  решетки, которые обычно вносят небольшую добавочную величину. Эта величина равна<sup>1</sup>:

$$\Delta r''_{jk} = \sqrt{(x_j - x_k)^2 \Delta a^2 + (y_j - y_k)^2 \Delta b^2 + (z_j - z_k)^2 \Delta c^2}, \quad (130)$$

где  $x_j y_j z_j$  и  $x_k y_k z_k$  — параметры атомов. Если процентная ошибка  $p$  в измерениях периодов одинакова, то

$$\Delta r''_{jk} = p r_{jk}. \quad (131)$$

Обычно  $p$  составляет величину менее 0,1%; следовательно,  $\Delta r_{jk}$  равно примерно 0,003 Å. В итоге для вычисления общей ошибки под корень уравнения (126) следует еще добавить квадрат  $\Delta r''_{jk}$  по (130) или (131).

Часто в физических измерениях принимают за меру точности измерений не среднее квадратичное отклонение  $\sigma$  гауссовского распределения, а вероятное отклонение

$$\sigma_1 = 0,67\sigma. \quad (132)$$

Величина  $\sigma_1$  характеризуется тем, что вероятность встретить отклонение, большее  $\sigma_1$ , меньше  $1/2$ . Вероятность встретить ошибку, равную  $3\sigma_1$ , составляет  $1/1000$ , поэтому величину  $3\sigma_1$  или  $2\sigma$  принимают за максимальную возможную ошибку. Для характеристики того или иного структурного исследования можно пользоваться любыми из приведенных выше величин, указывая, конечно, какая именно из них выбрана в качестве меры точности. Впрочем, все они отличаются друг от друга незначительно.

Расчеты точности по формулам (120) и (122) можно производить на логарифмической линейке; при этом для возведения в нецелочисленные степени следует пользоваться самой нижней шкалой, дающей значения логарифмов.

Определение координат пиков по рассчитанному тем или иным методом синтезу должно быть выполнено с точностью, во всяком случае более высокой, чем точность, зависящая от ошибок в определении амплитуд и от обрыва ряда, определяемая по (103), т. е. по (120)

<sup>1</sup> Формула (130) дана для ортогональной системы координат. Для косоугольных систем  $\Delta r''_{jk}$  рассчитывается аналогично  $r_{jk}$ , согласно формулам приложения I.

или (122). Достаточно точно координаты пиков можно получить графической интерполяцией — путем построения графиков одномерных разрезов через пики двумерного или трехмерного ряда. Можно также воспользоваться методами аналитической интерполяции [51].

Обсуждение формул точности. Сравнение точности определения координат атомов в электронографии и в рентгенографии. Формулы (120) и (122) дают возможность оценивать как точность уже законченных исследований, так и «виртуальную» точность еще только намечаемых определений. Сам факт проведения исследования не играет при применении этих формул никакой роли, кроме, конечно, использования экспериментальной оценки точности измерения амплитуд  $b$ , или подсчета  $b \approx R_1$  (фактора достоверности; см. § 10). Заметим, что другой, совершенно иной способ оценки точности (см. стр. 233), дает практически те же результаты.

Как видно из сравнения формул (120) и (122), точность определения координат атомов по проекциям примерно в  $2\sqrt{c}$  раз ( $c$  — длина проектирующего ребра) меньше точности, даваемой трехмерными рядами. При  $c$  порядка 5—10 Å точность меньше примерно в 4—6 раз.

Сделаем оценку точности определения координат для структур из одинаковых атомов по (120д) и (122д). Из этих формул следует, что если структура состоит из одинаковых атомов, то при прочих равных условиях точность определения их координат очень слабо, но все же зависит от  $Z$  — тяжелые атомы определяются лучше. Подчеркнем, что здесь речь идет пока об атомах с разным  $Z$  в разных («своих») структурах, а не в одной и той же. Такое же положение существует и в рентгенографии. Этот случай — исследование структур простых веществ — почти не встречается, однако в смысле определения точности к нему можно отнести структуры многих соединений, состоящих из почти одинаковых атомов (например, органические).

Проведем для них примерную оценку точности определения координат. Объем, приходящийся на один атом углерода, азота или кислорода в органических соединениях составляет примерно  $20 \text{ \AA}^3$ ; следовательно,  $\sqrt{n/\Omega} \approx 0,2$ . При  $c \approx 5—10 \text{ \AA}$  величина  $\sqrt{n/S} \approx 0,5$  ( $n$  — число атомов в ячейке). Для органических соединений  $B=4$ . Для случая визуальной оценки, когда  $b \approx 0,4$  и в отсутствие обрыва для трехмерных рядов  $\Delta x = 0,007$ ; для проекций  $\Delta x = 0,03 \text{ \AA}$ . Допустим, что имеется обрыв при  $\sin \vartheta / \lambda = 0,6$ . Находя  $q$  по табл. 11 и 12, получим, что  $b$  возрастет для трехмерных рядов до  $b_{\text{эф}} = 0,8$  и для проекций до  $b_{\text{эф}} = 0,6$ , т. е. ошибка  $\Delta x$  увеличится соответственно почти в 2 раза — до  $0,014$  и  $0,05 \text{ \AA}$ . Измеряя амплитуды более точно, например методом кратных экспозиций, когда  $b \approx 0,2$ , и применяя трехмерные ряды с минимальным обрывом, можно достичь высокой точности определений  $\Delta x$  порядка  $0,004 \text{ \AA}$ , с ошибкой в величине межатомных расстояний  $\Delta r$  порядка  $0,01 \text{ \AA}$ .

Интересно сравнить точность определения координат для структур из одинаковых атомов в электронографии и рентгенографии. Выше

уже было указано, что вследствие большей размазанности пиков потенциала точность определения координат атомов в электронографии должна быть ниже. Соответствующие формулам (120д) и (122д) выражения выглядят в рентгенографии [6] совершенно аналогично, однако коэффициенты перед ними имеют меньшие значения:

$$0,016Vb_{\text{эф}} \text{ и } (0,011 + 0,23V)b_{\text{эф}},$$

тогда как для электронографии они по (120д) и (122д) равны

$$0,023Vb_{\text{эф}} \text{ и } (0,025 + 0,035V)b_{\text{эф}}.$$

Следовательно, в рентгенографии в отсутствие обрыва точность определения координат атомов в структуре из одинаковых атомов (или самого тяжелого атома в структуре из разных атомов) будет примерно в 1,5 раза выше по трехмерным рядам и в 2 раза выше по проекциям, чем в электронографии.

При одинаковом обрыве [т. е. при равных  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{обр}}$ ] вследствие большей чувствительности к нему рядов электронной плотности указанное преимущество рентгенографии почти что сходит на нет. Например, если  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{обр}} = 0,65$ , что часто встречается в электронографии и соответствует съемке на излучении  $\text{Cu-K}_\alpha$  в рентгенографии, то точность определения координат самого тяжелого атома практически окажется одинаковой (разумеется, при равном  $b$ ). В конкретных рентгенографических исследованиях границу обрыва стремятся отодвинуть дальше, например к  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{обр}} = 1,0$  и более, применяя коротковолновые излучения, например  $\text{Mo-K}_\alpha$ .

Оценим точность определения координат для структур из атомов с разными  $Z$ . Зависимость от  $Z$  выражается в формулах точности показателем  $\alpha$ . Как в корне из числителя, так и в знаменателе выражений (120) и (122)  $\alpha$  имеет величину порядка 0,7—0,8. В аналогичных рентгенографических формулах соответствующее  $\alpha \approx 1,2—1,3$ , т. е. зависимость от атомного номера значительно более сильная. Поэтому при равных условиях [т. е. при равных  $b$  и  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{обр}}$ ] координаты тяжелых атомов определяются рентгенографически точнее, чем электронографически, средних атомов — примерно с одинаковой точностью, и легких — хуже. Лучше всего проиллюстрировать это примером.

Рассмотрим структуру  $\text{PbSO}_4$ :  $a = 8,45$ ,  $b = 5,38$ ,  $c = 6,93 \text{ \AA}$ ,  $S_{ac} = 59 \text{ \AA}^3$ , число молекул в ячейке 4. Параметр  $V$  здесь следует принять равным 2. Тогда, если структура определяется методом проекций, для электронографии следует использовать формулу (122б):

$$\Delta x_j = 0,095 \frac{b_{\text{эф}}}{\sqrt{S}} \frac{\sqrt{\sum_i Z_i^{1,46}}}{Z_j^{0,83}}.$$

Соответствующая формула для рентгенографии (см. [6]) такова:

$$\Delta x_j = 0,056 \frac{b_{\text{эф}}}{\sqrt{S}} \frac{\sqrt{\sum_i Z_i^{2,40}}}{Z_j^{1,31}}.$$

Пусть точность определения амплитуд невысока и равна  $b=0,4$ . Тогда в отсутствие обрыва получим следующие значения  $\Delta x$  (в  $\text{Å}$ ):

	$\Delta x_{\text{Рb}}$	$\Delta x_{\text{S}}$	$\Delta x_{\text{O}}$
в электронографии	0,007	0,027	0,049
в рентгенографии	0,004	0,039	0,100

Таким образом, легкие атомы в присутствии тяжелых значительно точнее определяются электронографически, хотя наиболее тяжелый атом структуры определяется хуже. Обрыв ухудшает точность и в рентгенографии, и в электронографии, но сильнее сказывается в рентгенографии, при помощи которой определение атома кислорода в присутствии атома свинца требует самой прецизионной работы. Повышая точность определения амплитуд, уменьшая обрыв и применяя трехмерные ряды, можно существенно улучшить точность в обоих методах.

Другой интересный пример преимуществ электронографии — локализация атомов водорода в органических кристаллах. Расчеты [6] и практика рентгеноструктурного анализа показывают, что при высокой точности эксперимента ( $b=0,1—0,15$ ) ошибка определений координат атома водорода  $\Delta x_{\text{H}}$  составляет примерно  $0,1 \text{ Å}$ . В электронографии при вполне достижимой точности  $b=0,2$  в отсутствие обрыва для трехмерных рядов  $\Delta x_{\text{H}}=0,02 \text{ Å}$ . Наличие обрыва увеличивает  $\Delta x_{\text{H}}$  до  $0,03$  (см. главу V, § 5). Построение проекций дает  $\Delta x_{\text{H}}$  порядка  $0,04—0,06 \text{ Å}$ .

Остановимся на соотношении влияния обрыва рядов и точности определения амплитуд. При обрыве вместо величины  $b$  следует использовать величину  $b_{\text{эф}}$  [см. формулы (121a) и (121б)]. Из этих формул следует, что при сильном обрыве нет никакого смысла стремиться к уменьшению ошибки определения амплитуд  $b$ , так как  $b_{\text{эф}}$  растет в основном в результате уменьшения  $q_4$  и  $q_3$  в случае трехмерных рядов, и  $q_8$  и  $q_7$  — в случае двумерных рядов. Однако, если обрыв незначителен, то  $q \rightarrow 1$  и  $b_{\text{эф}} \rightarrow b$ , т. е. точность определения координат атомов прямо пропорциональна точности определения амплитуд.

Иногда обрыв несимметричен, в одном из направлений на электронограмме рефлексов меньше. Связь между асимметрией поля рефлексов в обратной решетке и формой пика в картине синтеза иллюстрирует рис. 119: в том направлении, где обрыв больше, пик вытянут, форма его обратна форме интерференционного поля. Таким образом, кривизна пика меньше для направления, которому соответствует больший обрыв; значит ошибка в определении этой координаты больше. Асимметрию обрыва можно учесть, подсчитывая  $b_{\text{эф}}$  по (121a) и (121б) при  $q$ , соответствующим различным  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{обр}}$  в различных направлениях. Пусть, например, для направления  $c^*$  имеется резкий обрыв при  $\sin \vartheta/\lambda=0,4$ , а для других — незначительный при  $\sin \vartheta/\lambda=0,7$ ; исследуется методом проекций структура с  $B=3$ ; ошибка определения амплитуд  $b=0,3$ . Тогда, используя табл. 12, найдем:  $q_8(0,4)=0,68$ ;  $q_7(0,4)=0,25$ ; по (121б)  $b_{\text{эф}}(0,4)=1,3$ ;  $q_8(0,7)=0,97$ ;  $q_7(0,7)=0,68$ ;  $b_{\text{эф}}(0,7)=0,47$ . Резкое возрастание  $b_{\text{эф}}(0,4)$  из-за сильного обрыва ряда в этом направ-

лении приводит к ухудшению точности в 3 раза по сравнению с другими направлениями.

Точность определения межатомных расстояний по  $\Phi^2$ -рядам. Для подсчета точности определения координат пиков воспользуемся формулами (46) и (49), дающими величину второй производной в максимуме пика и среднего квадратичного значения первой производной. Фурье-преобразование потенциала атома есть  $f$ -кривая. Роль  $f$ -кривой для пиков  $\Phi^2$ -ряда играет произведение  $f$ -кривых атомов, расстоянию между которыми соответствует данный пик:  $f_{z_j} f_{z_k}$ , а если атомы одинаковы, то  $f_{z_j}^2$ . Произведение  $f_{z_j} f_{z_k}$  с достаточной точностью можно заменить на  $f_{z_{cp}}^2$ , где  $Z_{cp} = \sqrt{Z_j Z_k}$ . Таким образом, вместо  $f$  в (46) следует подставить  $f^2$ , а вместо  $f^2$  в (49) — величину  $f^4$ .

После замены  $f$  на  $f^2$  в (46) это выражение становится тождественным выражению (49). Эта величина была преобразована к виду (110), но теперь она играет другую роль — второй производной пика  $\Phi^2$ -ряда — функции межатомных расстояний. На основе метода, изложенного в § 5 этой главы, были вычислены средние квадратичные значения первой производной функции межатомных расстояний. Соответствующая  $G_4$  характеристика  $G_9$ , согласно общему выражению (59), имеет вид:

$$\text{для } B=2 \quad G_9 = 0,00365 Z_{cp}^{2,58}, \quad (133a)$$

$$\text{для } B=3 \quad G_9 = 0,00345 Z_{cp}^{2,52}, \quad (133б)$$

$$\text{для } B=4 \quad G_9 = 0,00325 Z_{cp}^{2,48}. \quad (133в)$$

Хорошая сходимость функции  $f^4 s^4$  дает возможность пренебречь влиянием обрыва ряда на числитель (103); на знаменателе обрыв все же сказывается. Поэтому на величину эффективной ошибки  $b_{\text{эф}}$  влияет только изменение второй производной, что учитывается коэффициентом  $q_4$ :  $b_{\text{эф}} = b/q_4$ , где  $q_4$  берется по табл. 11. Надо также учитывать, что ошибке  $b$  в определении  $\Phi$  соответствует по (93) ошибка  $2b$

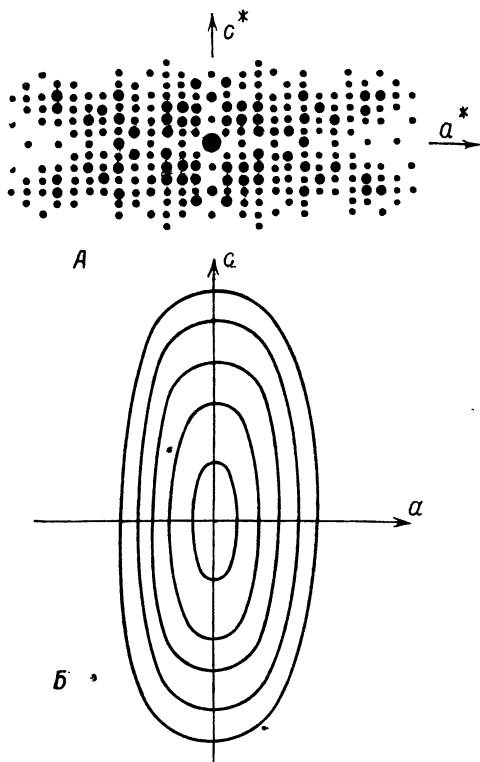


Рис. 119. Влияние неравномерного по различным направлениям обрыва ряда на форму пиков.

А — интерференционное поле в обратной решетке, соответствующее введенным в ряд Фурье отразениям; Б — соответствующая форма пика на сплите (по [43]).

в определении  $|\Phi|^2$ . Нахождение межатомных расстояний по проекциям  $\Phi^2$ -рядов дает слишком малую точность, поэтому для этой цели целесообразно применять лишь трехмерные ряды (или их сечения). Ошибка в определении координаты пика  $\Phi^2$ -ряда  $\Delta x_{jk}$  соответствует ошибке в межатомном расстоянии  $\Delta r'_{jk}$  [поскольку по формуле (126)  $\Delta x_{jk} = \Delta y_{jk} = \Delta z_{jk} = \Delta r'_{jk}$ ].

Поступая таким же образом, как и при выводе формул точности для  $\Phi$ -рядов, в итоге получим:

$$\text{для } B=2 \quad \Delta r_{jk} = 0,42 \frac{2b_{\Phi}}{\sqrt{\Omega}} \frac{\sqrt{\sum_{m,n} (Z_m Z_n)^{1,29}}}{(Z_j Z_k)^{0,78}}; \quad (134a)$$

$$\text{для } B=3 \quad \Delta r_{jk} = 0,59 \frac{2b_{\Phi}}{\sqrt{\Omega}} \frac{\sqrt{\sum_{m,n} (Z_m Z_n)^{1,26}}}{(Z_j Z_k)^{0,76}}; \quad (134б)$$

$$\text{для } B=4 \quad \Delta r_{jk} = 0,73 \frac{2b_{\Phi}}{\sqrt{\Omega}} \frac{\sqrt{\sum_{m,n} (Z_m Z_n)^{1,24}}}{(Z_j Z_k)^{0,74}}. \quad (134в)$$

Если структура содержит  $n$  атомов, то соответствующая ей функция межатомных расстояний содержит  $n^2$  пиков. Поэтому в суммах, стоящих под корнями (134а, б, в), имеется  $n^2$  членов — удвоенное число пар произведений  $Z_n Z_m$ , в том числе и при  $n = m$ . Пример подсчета дан в главе V, § 3. Вследствие сильной зависимости подкоренной суммы от  $Z$  можно, если структура содержит существенно отличающиеся по весу атомы, пренебречь при расчете всеми произведениями  $Z_m Z_n$ , кроме  $Z_{\text{ТЯЖ}} Z_{\text{ТЯЖ}}$ . Знаменатель рассчитывается для того пика, который отвечает искомому расстоянию. В знаменателе также сильна зависимость от произведения  $Z_j Z_k$ . Это отражает тот факт, что расстояния от легких до легких атомов практически не выявляются на функции межатомных расстояний; используя ее, можно найти лишь расстояния от тяжелых атомов (если к тому же нет слияния пиков).

Для наиболее тяжелых атомов структуры, или для структуры из одинаковых атомов, получим аналогично (120д):

$$\Delta r_{jk} \approx 0,2 B \left( 2b_{\Phi} \sqrt{\frac{n^2}{\Omega}} \right) Z^{-0,13} = 0,4 B b_{\Phi} \frac{n}{\sqrt{\Omega}} Z^{-0,13}. \quad (134г)$$

Эта величина больше, чем описываемая формулой (120д), на один порядок. Кроме того, имеется дополнительный множитель  $\sqrt{n}$ . Если  $\sqrt{n/\Omega}$  — примерно одинаковая величина для всех структур, то  $\sqrt{n^2/\Omega}$  растет с  $n$ . Это означает быстрый рост трудностей при работе  $\Phi^2$ -рядами при увеличении числа атомов в ячейке. Оценки по формулам (134) показывают, что положения пиков, соответствующих расстояниям



между наиболее тяжелыми атомами в структурах со средним порядковым номером входящих в них атомов около 30—40, можно определять с точностью около 0,05 Å, примерно на порядок худшей, чем в Ф-рядах. Ошибка же в расстояниях между легкими атомами растет очень резко при увеличении  $n$ , так что эти расстояния практически не определимы.

Определение ошибки координат атомов по совокупности условных проекций. Этот способ оценки точности [V, 33] применим в равной степени в электронографии и в рентгенографии.

Строя синтез Фурье по экспериментальным данным (например, проекцию) и находя координаты атомов, производят, по сути дела, единственное измерение координат данного атома. Поэтому для оценки точности этого измерения приходится обращаться к закону образования искомой величины — координаты атома — из исходных экспериментальных данных и связывать ошибки в ней с исходными экспериментальными ошибками. Естественно, что при этом нужно знать среднее значение этих ошибок  $b$ , а также учитывать влияние обрыва и теплового движения.

Построение совокупности условных проекций позволяет измерить одни и те же величины  $x_j$  и  $y_j$  не один, а несколько раз, и, поскольку измерение уже не является единственным, точность его можно оценить на основе теории ошибок наблюдений. Если проводится расчет трехмерного синтеза, то построение условных проекций является промежуточным этапом; оно, в частности, может быть использовано и для оценки точности. При этом уже не нужно делать никаких предварительных предположений о величинах  $B$ ,  $b$  и о влиянии обрыва. Единственными данными будут значения  $(x_j y_j)_i$  каждого атома, полученные из набора синтезов  $\varphi'_0$ ,  $\varphi'_{\cos l}$  и  $\varphi'_{\sin l}$ .

Пики одного и того же атома имеют на различных условных проекциях, вследствие разобранных выше их свойств (§ 3 этой главы), различную величину. Слабые пики имеют меньшую кривизну и больше подвержены влиянию волн ошибок и обрыва, поэтому точность определения по ним координат меньше. Следовательно, для обработки совокупности координат, полученных из условных проекций, следует привлечь теорию ошибок неравноточных измерений, т. е. измерений, каждому из которых можно приписать определенный вес  $w$ . Достаточно правильным для оценки точности будет положить, что вес измерения, проведенного на данном пике, пропорционален величине пика (которой пропорциональна в первом приближении и кривизна); знак пика роли не играет. Приняв вес пика каждого атома на обычной проекции  $\varphi'_0$  за единицу, получим для весов пиков проекций  $\varphi_l$  значение  $1 > w_l > 0$ . В табл. 18 на стр. 286 приведены в качестве примера относительные веса пиков на условных проекциях структуры дикетопиперазина (рис. 95).

Среднее значение координаты из серии неравноточных измерений определяется формулой:

$$\bar{x} = \frac{\sum w_l x_l}{\sum w_l} . \quad (135)$$

Отклонения  $x'_i$  от среднего равны:

$$x'_i = |x_i - \bar{x}|. \quad (136)$$

Среднее квадратичное отклонение этих величин от  $\bar{x}$  равно:

$$\Delta x_i = \sqrt{\frac{\sum w_l x_l'^2}{n w_l}}, \quad (137)$$

где  $n$  — число измерений, т. е. число проекций, на которых наблюдался данный пик. Величина  $\Delta x_i$  означает среднюю квадратичную ошибку определения данной координаты данного пика с весом  $w_l$  на любой из проекций. Для пиков обычных проекций, для которых  $w_0 = 1$ ,

$$\Delta x_0 = \sqrt{\frac{\sum w_l x_l'^2}{n}}. \quad (138)$$

Средняя квадратичная ошибка совокупности неравноточных измерений  $\sigma$  определяется формулой:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum w_l x_l'^2}{n \sum w_l}}. \quad (139)$$

Двумерное сечение трехмерного ряда через центр данного атома  $z_i$  строится по совокупности условных проекций:

$$\varphi(xy z_i) = \frac{1}{c} \left( \sum_l \varphi'_{\cos l} \cos 2\pi l z_i - \sum_l \varphi'_{\sin l} \sin 2\pi l z_i \right), \quad (23)$$

причем при создании из пиков условных проекций трехмерного пика данного атома на его высоте  $z_i$  фазовые множители  $\cos$  и  $\sin 2\pi l z_i$  приобретают значения, близкие к единице. Знак их таков, что алгебраическая сумма (23) в области данного пика (т. е. при  $z = z_i$ ) превращается в арифметическую. Следовательно, можно принять, что величина (139) соответствует ошибке определения координат из трехмерного ряда:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\sum w_l x_l'^2}{n \sum w_l}}. \quad (140)$$

Оценки, сделанные при помощи (137) и (140) по совокупности условных проекций для структуры дикетопиперазина, удовлетворительно совпали с оценками по (120г) и (122г) (см. главу V, § 5) и взаимно подтвердили друг друга.

Для применения формулы (139) нет необходимости строить все возможные (т. е. для любых  $l$ ) условные проекции, — уже три-четыре проекции позволят правильно оценить ошибку. Однако (139) при этом

следует рассматривать только как ошибку для данной совокупности условных проекций. Ошибка полной совокупности для всех возможных значений  $l$ , вычисленная по (140), где  $n = l_{\text{макс}}$ , будет меньше, и только она эквивалентна ошибке трехмерного ряда.

Отметим, что при сильном внешнем отличии этого способа оценки точности от рассмотренного выше (стр. 217), по сути они отличаются незначительно. В прежнем способе оценивалось среднее отклонение большого количества экспериментальных амплитуд от «истинных» (вычисленных) значений, и с его помощью находились теоретическим путем вероятностные характеристики волн ошибок и обрыва. Теперь эти амплитуды с присущими им ошибками и обрывом сведены в несколько синтезов, и уже на этом этапе произведена оценка отклонения координат от средних значений, на основе которых и вычисляются теоретические амплитуды. Следовательно, это отклонение вычисляется здесь на другом этапе, а поэтому и иным способом. Оба способа имеют свои достоинства и недостатки — для первого нужны некоторые предварительные предположения о  $b$ , обрыве и так далее; для второго не нужно ничего, кроме самих рассчитанных синтезов. Однако подсчет их только для этой цели вряд ли целесообразен. Если же подсчет уже сделан, то кроме возможности дополнительной оценки точности, сама точность определения координат атомов увеличивается в несколько раз.

Возможные систематические ошибки. Обрыв рядов в электронографии. Специальные работы, посвященные опытной проверке теоретических кривых атомного рассеяния [III, 6 и 7], а также практика электронографических структурных исследований показывают, что имеется достаточно хорошее совпадение рассчитанных интенсивностей с экспериментальными.

Это является основанием для применения к оценке точности эксперимента формул типа (119), которые выведены на основе теоретических  $f_{\text{эл}}$ -кривых.

При этом предполагается, что совершен правильный переход от наблюдаемых интенсивностей к величинам  $|\Phi|$  (см. формулы главы III, § 11). Однако могут встретиться случаи, когда, например, трудно установить, какой характер — кинематический или динамический — имеет рассеяние. В связи с этим, например, переход к значениям  $|\Phi|$ , согласно формуле  $\Phi \sim \sqrt{I}$ , может быть ошибочным. При использовании точечных электронограмм не строгим может оказаться и применение формулы типа  $|\Phi| \sim \sqrt{I/d}$ . При использовании снимков от текстур возможны случаи, когда визуально интенсивности оцениваются как интегральные, а для перехода к  $|\Phi|$  используется формула для локальных интенсивностей, типа  $|\Phi_{hki}| \sim \sqrt{I_{hki}/d_{hki}d_{hko}p}$ .

Тщательность в работе сводит к минимуму эти нежелательные возможности, однако из-за трудностей учета всех деталей строения образцов в электронографии нельзя гарантировать отсутствия таких ошибок во всех случаях. Оценим, в каком направлении действуют эти факторы, если они имеются.

Нетрудно видеть, что характерным признаком всех перечисленных ошибок является завышение  $|\Phi|$  дальних отражений. Это эквивалентно менее крутому по сравнению с истинным падению  $f$ -кривых. Можно показать, что в отсутствие обрыва изменение хода  $f$ -кривой с сохранением сферической симметрии мало влияет на положения атомов, но изменяет форму пиков. Действительно, в общем такое изменение примерно равноценно уменьшению температурного множителя или применяющимся в рентгеноанализе приемам увеличения роли дальних амплитуд с целью обострения пиков (см. следующий параграф). Следовательно, построение подобных рядов не даст того приближения к истинной картине потенциала, которую дали бы правильные  $\Phi$ , но использование таких рядов для определения координат атомов (пиков) допустимо. Однако при этом увеличивается ошибка определения. Здесь конкурируют два фактора: с одной стороны, менее крутое падение  $f$ -кривой означает обострение всех пиков; с другой стороны, обрыв теперь влияет значительно сильнее, поскольку и оставшаяся за границей обрыва часть  $f$ -кривой спадает медленно. Влияние второго фактора сильнее, так как волны обрыва велики; на «обостренных» рядах часто появляются лишние пики.

То, что ошибка  $\Delta x$  в определении координат при этом возрастает, следует из формул (120), если переходить к меньшим  $B$  при равном  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{обр}}$ , имеющем оптимальную величину, например 0,6—0,7. Хотя при этом уменьшается числовой коэффициент перед формулой, однако вследствие влияния величин  $q$  (табл. 11 и 12)  $b_{\text{эф}}$  растет скорее, и в итоге  $\Delta x$  возрастает.

Таким образом, хотя рассмотренные систематические ошибки ухудшают точность исследования, они не делают его в принципе ошибочным. Можно полагать, что ошибка определения координат увеличивается в таких случаях не более, чем в 3—5 раз по сравнению с идеальным случаем.

Если в препарате имелось вторичное (многократное) рассеяние, и при переходе от интенсивностей рефлексов электронограмм к амплитудам в них не были внесены соответствующие поправки, то положения пиков в картине синтеза могут значительно исказиться. Вторичное рассеяние приводит к усилению слабых рефлексов и к ослаблению сильных.

Роль сильных и слабых амплитуд в рядах Фурье можно охарактеризовать следующим образом. Сильные амплитуды создают главное в картине распределения — дают расположение пиков и вносят основной вклад в их величину. Известно, что по нескольким десяткам сильнейших амплитуд (около 10—20% от общего количества) можно получить удовлетворительную модель даже сложной структуры. Слабые амплитуды лишь «выравнивают» дефекты основной картины; слабость их и является как раз свидетельством того, что не они характерны для данной структуры. Значит, ослабление сильных рефлексов ведет к ухудшению основной картины, а усиление слабых приводит к возникновению такой волны ошибок, пики которой систематически нарушают уже

ослабленную основную картину в заведомо неправильном направлении. Поэтому если на электронограммах обнаруживается эффект многократного рассеяния, следует избегать их применения для структурных исследований, или, во всяком случае, вносить необходимые поправки (см. главу III, § 8, [II,7;III,28]).

Остановимся на возможностях уменьшения влияния обрыва. Экспериментальным путем это достигается при использовании метода кратных экспозиций, когда на электронограммах с большими выдержками можно выявить далекие, обычно слабые рефлексy. В электронографии не существует ограничения, имеющегося в рентгенографии, связанного с длиной применяемого излучения:  $d_{\text{мин}} = \lambda/2$ , поскольку  $\lambda$  очень мало. Кроме того, и влияние обрыва меньше. Однако полностью исключить его экспериментальным путем нельзя по следующей причине: интенсивности, вследствие наличия в формулах (II, 56), (II, 83) и др. множителя  $d$  или  $d^2$ , спадают заметно скорее, чем  $|\Phi|^2$ , и, тем более, скорее, чем  $|\Phi|$ . Поэтому, если удалось захватить очень широкий интервал почернений, скажем, интенсивность последних отражений составляет  $1/10000$  интенсивности первых, то соответствующие средние значения  $|\Phi|$  относятся примерно как  $1/10 - 1/20$ . Правда, это уже «очень хороший» обрыв, однако все же он имеется.

Если измерение амплитуд выполнено с высокой точностью, то можно исключить влияние обрыва введением искусственного температурного множителя (см. следующий параграф). При невысокой точности оценки амплитуд такой переход к большим  $B$  нецелесообразен.

Напомним еще раз, что обрыв по-разному сказывается на различных характеристиках рядов Фурье: меньше всего он влияет на нормировку, несколько сильнее — на высоты пиков и еще сильнее — на координаты атомов.

## § 11. Некоторые искусственные приемы в использовании рядов Фурье

Разностные ряды. В настоящее время в рентгенографии находят применение различного рода комбинированные синтезы с одновременным использованием рассчитанных и наблюдаемых амплитуд. Ряд такого типа имеет вид:

$$\varphi_{\text{разн}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{hkl} (\Phi_{\text{эксн}} - \Phi_{\text{выч}}) e^{-2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{H})}. \quad (141)$$

Экспериментальные амплитуды определяются действием всех  $n$  атомов ячейки

$$\Phi_{\text{эксн}} = \sum_{i=1}^n f_{\text{эл}T_i} e^{2\pi i(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{H})}. \quad (142)$$

Рассчитаем  $\Phi_{\text{выч}}$  лишь по некоторой части  $n'$  атомов:

$$\Phi_{\text{выч}} = \sum_{i=1}^{n'} f_{\text{эл}T_i} e^{2\pi i(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{H})}. \quad (143)$$

Тогда

$$(\Phi_{\text{экс}} - \Phi_{\text{выч}}) = \sum_{i=1}^{n-n'} f_{\text{эл}} T_i e^{2\pi i (r_i H)}. \quad (144)$$

Следовательно, ряд, построенный по разностным амплитудам (144), выявит пики лишь  $n - n'$  атомов, пики же  $n'$  атомов, введенных в расчет (143), не выявятся. Чаще всего это используют для выявления положений легких атомов в присутствии тяжелых. Если рассчитать (143) только на основе положений тяжелых атомов, то ряд (141) выявит оставшиеся легкие атомы. Аналогичным путем можно «удалить» с картины двумерного синтеза один или несколько из «слившихся» в общем пике атомов, и определить тем самым координаты оставшегося атома. Именно подобного рода приемы позволили в последнее время (наряду с увеличением точности измерения амплитуд) обнаруживать рентгенографически атомы водорода. В принципе, если точно известна  $f$ -кривая удаляемых атомов, они «вычитаются» из картины синтеза вместе со своей волной обрыва, поскольку число  $\Phi_{\text{выч}}$  в (141) такое же, как и  $\Phi_{\text{экс}}$ . Вообще же говоря, безразлично, как «вычитать» из экспериментальной картины тяжелые атомы — путем непосредственного удаления пика с картины синтеза (и, если нужно, пика вместе с волной обрыва) или путем применения разностного синтеза.

Первый недостаток этих процедур состоит в том, что выражения (142) и (143) являются приближенными, поскольку они получаются при аппроксимации потенциала ячейки суммой атомных функций (I, 16), (I, 17), (III, 32). Однако более существенно то, что и в предположении о допустимости такой аппроксимации получаемый результат зависит от принятой формы вычитаемых атомов, т. е. если использовать (143), — от принятых  $f_{\text{эл}}$ -кривых. В идеальном случае это должны быть те самые  $f_{\text{эл}}$ -кривые, которые определяют величину экспериментальных амплитуд (142). Эти кривые стремятся находить либо по форме пиков удаляемых атомов на синтезе, используя общее выражение (I, 1), либо по теоретическим  $f$ -кривым с температурной поправкой. Все же произвол в выборе формы атома остается. Конечно, он не настолько велик, чтобы помешать отысканию пиков от легких атомов, иначе метод не оправдывал бы себя. Однако положение максимумов этих пиков, безусловно, чувствительно к форме удаляемых атомов. Особенно сильно влияние выбранной формы сказывается в методе проекций, если слившиеся в общем пике атомы, один из которых удаляется, находились на близких расстояниях.

Вследствие лучшей обнаруживаемости легких атомов в электронографии по сравнению с обнаруживаемостью их в рентгенографии, необходимость в применении вычитания пиков возникает в редких случаях. Однако такие приемы могут быть полезными при электронографическом определении координат атомов водорода в присутствии не только атомов углерода, азота и кислорода, но и более тяжелых атомов середины периодической системы. Пример такого рода приведен в главе V, § 5. Другое применение разностных синтезов заключается

в уточнении найденной структуры. Тогда  $\Phi_{\text{выч}}$  (143) рассчитывается по всем атомам. В идеальном случае синтез  $\varphi_{\text{разн}}$  (141) должен дать всюду нулевые значения. Допустим, однако, что положение какого-то из атомов при расчете (143) было задано неточно. Тогда вычитаемый пик не совпадает с действительным, и на картине нулевого синтеза возникнет неровность, распределение  $\varphi_{\text{разн}}$  в которой указывает направление и примерную величину необходимого сдвига (рис. 120).

Следует подчеркнуть, что проведение разностных синтезов возможно только при высокой точности определения  $|\Phi_{\text{эксп}}|$ , т. е. при малых  $b$ , когда мала волна ошибок. Оценку необходимой точности можно сделать, пользуясь соображениями, изложенными в § 9. Во всяком случае  $b$  не должно превышать 0,2.

Введение в синтезы расчетных амплитуд. В электронографии возможны случаи, когда при наличии достаточно полного набора интенсивностей с равномерным обрывом по всем направлениям не удастся зафиксировать на снимках небольшую группу отражений — например, рефлексы  $00l$  на электронограммах от текстур. Тогда весь анализ структуры проводится без этих отражений. Когда структура установлена, допустимо введение в окончательные синтезы нескольких рассчитанных амплитуд такого рода. Очевидно, что при этом приближение к истинной картине потенциала будет лучшим, чем в отсутствие указанных амплитуд. Допустимость подобных операций вытекает из того факта, что совокупность всех амплитуд в целом в принципе определяет величину и знак каждой из них. Можно говорить, что полный набор амплитуд является «самосогласованным». На этом основаны прямые методы расшифровки структур. Однако, вследствие ошибок измерений и неполноты исходного набора, определение недостающих амплитуд по имеющимся проводится с ограниченной точностью, тем меньшей, чем менее полон и менее точен исходный набор. Отсюда вытекает ограниченная ценность рассчитанных (любым путем) амплитуд при введении их в синтезы и в то же время допустимость их применения (понятно, в небольшом количестве).

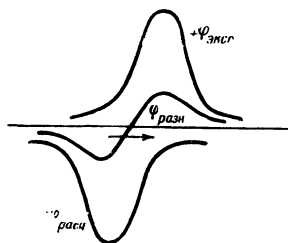


Рис. 120. Возникновение  $\varphi_{\text{разн}}$  при вычитании пика, центр тяжести которого не совпадает с истинным положением.

Другой прием, применяемый иногда при исследованиях распределения  $\rho$  в простых структурах, заключается в экстраполяции  $f$ -кривой и дополнении рядов расчетными амплитудами, лежащими за границей обрыва. Объективность этого приема определяется указанными выше соображениями.

«Обострение» рядов. Этот прием имеет целью разделение близких пиков и используется только в  $\Phi^2$ -рядах.  $\Phi^2$ -ряд сходится хорошо (из-за крутого падения  $f^2$ -кривой; см. рис. 121), однако пики его являются размытыми и часто сливаются. «Обострить» пики можно, искусственно увеличивая влияние дальних амплитуд, имеющих наиболее острые гармоники. Поэтому для построения обостренного ряда можно

использовать, например, не получаемые из опыта  $|\Phi_{\text{эксп}}|^2$ , а единичные  $|\hat{\Phi}|^2 = |\Phi_{\text{эксп}}|^2 / \Sigma f^2$ . Это будет означать, что  $\hat{f}^2$ -кривая модифицированных таким образом величин  $|\hat{\Phi}|^2$  вообще не спадает (спад ее исключен делением на  $\Sigma f^2$ ) и дальние амплитуды играют такую же роль, как и ближние (рис. 121). Однако такая процедура очень сильно увеличивает ошибку обрыва (см. стр. 236) — обостренные пики (в том числе и выявившиеся вновь) могут отклоняться от истинных положений, могут появиться лишние пики.

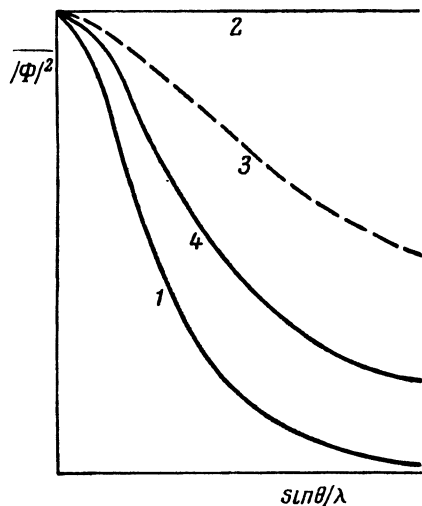


Рис. 121. Спад величин  $|\Phi|^2 = \Sigma f_i^2$  в естественных и обостренных рядах.

1 — кривая естественного спада величин  $|\Phi_{\text{эксп}}|^2 = \Sigma f^2$ ; 2 — отсутствие спада величин  $\hat{f}^2$ ; 3 — кривая спада искусственного делителя  $e^{-k(\sin \vartheta/\lambda)^2}$ ; 4 — кривая спада модифицированных величин  $|\Phi'|^2 = |\Phi_{\text{эксп}}|^2 / e^{-k(\sin \vartheta/\lambda)^2}$ .

доводится до единицы. Оптимальные значения этого отношения, определяющие выбор  $k$ , составляют примерно  $1/5$  (от  $1/3$  до  $1/10$ ) и должны подбираться путем проб.

Понятно, что прием обострения пиков, который может иногда оказаться полезным для анализа  $\Phi^2$ -рядов, нет смысла применять в  $\Phi$ -рядах, которые и без того достаточно чувствительны к имеющемуся в них обрыву.

Метод «расчетной температуры». Вводя искусственный температурный множитель  $e^{-B'(\sin \vartheta/\lambda)^2}$ , можно, в противоположность методу обострения пиков, уменьшить влияние обрыва. Такой прием применялся при изучении распределения электронной плотности [52—54] или потенциала [5] в межатомном пространстве простых структур (например металлов, NaCl и др.).

Умножая  $|\Phi_{\text{эксп}}|$  на  $e^{-B'(\sin \vartheta/\lambda)^2}$  и подбирая  $B'$  таким образом, чтобы последние амплитуды составили величину, меньшую ошибки ряда

Степень действия этих двух факторов (обострения пиков и увеличения влияния обрыва), играющих противоположную роль при анализе функции межатомных расстояний, можно изменять. Для этого величины  $|\Phi_{\text{эксп}}|^2$  следует делить не на  $\Sigma f^2$ , что полностью исключает их спад, а на какую-либо другую, более медленно спадающую функцию вида  $e^{-k(\sin \vartheta/\lambda)}$ ,  $e^{-k(\sin \vartheta/\lambda)^2}$  и т. п. (рис. 121). Значение параметра  $k$  определит скорость спада искусственного делителя, а следовательно, и скорость спада средних значений модифицированных величин  $|\Phi'|^2 = |\Phi_{\text{эксп}}|^2 / e^{-k(\sin \vartheta/\lambda)^2}$ . Критерием выбора параметра  $k$  может служить отношение средних значений дальних (с самыми большими  $\sin \vartheta/\lambda$ ) и ближних (с наиболее малыми  $\sin \vartheta/\lambda$ ) амплитуд. Для опытных значений  $|\Phi_{\text{эксп}}|^2$  это отношение составляет примерно

$$1/100 - 1/50,$$

для единичных  $|\hat{\Phi}|^2$  оно



[определяющейся ошибкой в наблюдаемых амплитудах по (87)], можно полностью исключить обрыв. Таким образом,  $f$ -кривая модифицированных амплитуд падает значительно скорее истинной; следовательно, атомы в получаемом распределении более размыты, что соответствует высокой «расчетной температуре». Величины  $|\Phi_{\text{эксп}}|$  содержат в себе естественный температурный множитель, отвечающий температуре опыта:

$$|\Phi_{\text{эксп}}| = \left| \sum_{\text{эл}} f_{\text{эл}} e^{-2\pi i(r_{\text{эл}}H)} \right| e^{-B_{\text{эксп}}(\sin \theta/\lambda)^2}.$$

Вводя теперь множитель  $e^{-B'(\sin \theta/\lambda)^2}$ , получим итоговое  $B_{T_{\text{расч}}} = 8\pi^2 \bar{u}_{\text{расч}}^2$ , соответствующее по (III,28) некоторой расчетной температуре:

$$B_{T_{\text{расч}}} = B_{T_{\text{эксп}}} + B', \text{ так что } \bar{u}_{T_{\text{расч}}}^2 = \bar{u}_{T_{\text{эксп}}}^2 + \bar{u}^2. \quad (145)$$

Единственной целью исследований при помощи метода расчетной температуры является получение данных о распределении рассеивающей

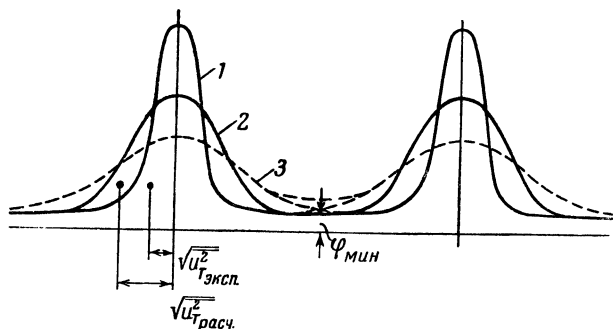


Рис. 122. Влияние искусственного температурного множителя на распределение потенциала.

Кривая 1 — естественная форма пика при температуре опыта; 2 — при расчетной температуре, мало влияющей на значение  $\varphi_{\text{мин}}$  в межатомном пространстве; 3 — при расчетной температуре, искажающей значение  $\varphi_{\text{мин}}$ .

материи в межатомном пространстве, в частности находений минимальных значений электронной плотности или потенциала,  $\rho_{\text{мин}}$  или  $\varphi_{\text{мин}}$ , поскольку максимумы размываются и форма их совершенно не соответствует действительности. В то же время, как это иллюстрирует рис. 122, значения  $\varphi_{\text{мин}}$  (или  $\rho_{\text{мин}}$ ) мало чувствительны к увеличению  $B'$  (т. е. и  $\sqrt{\bar{u}^2}$ ) в расчетном температурном множителе, конечно, до известных пределов. Переходу за этот предел соответствует штриховая кривая рис. 122. Таким образом, при использовании метода расчетной температуры, как и вообще при использовании любого рода искусственных приемов, необходим внимательный анализ влияния их на получаемую картину. Введение расчетного температурного множителя в обычных структурных исследованиях, проводимых для определения координат атомов, нецелесообразно.

О роли метода Фурье в структурном анализе. Метод Фурье является мощным средством для установления координат атомов

и межатомных расстояний в кристаллических структурах. Однако в некоторых работах при помощи метода Фурье на основании анализа высоты и формы пиков и распределения рассеивающей материи в межатомном пространстве (см., например, [52—54; V,23]) делаются более широкие заключения.

При использовании синтеза Фурье только для решения первой задачи кристаллохимия остается в сравнительно узком кругу уже сложившихся представлений о радиусах частиц и их координации. Эти представления, конечно, могут быть еще дополнены и модифицированы, но вряд ли позволят сделать качественно новые заключения о строении вещества. Поэтому наряду с использованием метода Фурье как основного средства для определения координат атомов в кристаллических структурах, особенно в малообследованных областях (например, для определения положения атомов водорода, структуры биологических кристаллов и т. д.), было бы неправильным пренебрегать заложенными в нем возможностями для изучения распределения рассеивающей материи как в самих атомах, так и между ними. Правда, именно в таких исследованиях сосредоточен ряд экспериментальных и методических трудностей, которые преодолеваются пока с трудом. Тем не менее, идя по пути увеличения точности измерений и применения низкотемпературных съемок, можно будет, повидимому, получить новые интересные данные о природе химической связи. Свой вклад в этом направлении может внести и электронография.

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ IV

1. W. L. Bragg. Proc. Roy. Soc., A 123, 537 (1929).
2. W. Nowacky. Fouriersynthese von Kristallen und ihre Anwendungen in der Chemie. Basel, 1952.
3. Б. К. Вайнштейн и З. Г. Пинскер. ДАН, 64, 49 (1949).
4. G. E. Vason a. R. S. Pease. Proc. Roy. Soc., A 220, 397 (1954); Nature, 173, 444 (1954).
5. Б. К. Вайнштейн. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 9, 259 (1954).
6. Б. К. Вайнштейн. ЖЭТФ, 27, 44 (1954).
7. Г. Б. Бокый. Введение в кристаллохимию. Изд. МГУ, 1954.
8. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ. ГИТТЛ, 1950.
9. Л. Эванс. Введение в кристаллохимию. ГИГиХЛ, 1948.
10. А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. Изд. АН СССР, 1955.
11. Strukturbericht. B. I—VII. 1931—1943; Structure Reports, Vol. IX—XIII. 1952—1954.
12. А. И. Китайгородский. УФН, 46, 24 (1952).
13. D. Harker a. Y. S. Kasper. Acta Cryst., 1, 70 (1948).
14. D. M. Sayre. Acta Cryst., 5, 60 (1952).
15. W. H. Zachariasen. Acta Cryst., 5, 68 (1952).
16. А. И. Китайгородский. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 10, 27 (1954).
17. И. М. Руманова. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 10, 59 (1954).
18. А. И. Китайгородский. ДАН, 101, 73 (1955).
19. А. И. Китайгородский. ДАН, 102, 519 (1955).
20. H. Hauptman a. J. Karle. Solution of the Phase Problem. I. Wilmington, 1953.

21. Н. И. Головастиков, Н. В. Белов, Е. Н. Белова. Записки Всес. минерал. об-ва, 84, 405 (1955).
22. Н. В. Белов, И. М. Руманова. ДАН, 89, 853 (1953); Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 9, 103 (1954).
23. Ю. Т. Стручков, А. И. Китайгородский. Т. Л. Хоцянова. ДАН, 93, 675 (1953).
24. Е. Г. Фесенко, И. М. Руманова, Н. В. Белов. ДАН, 102, 275 (1955).
25. Р. Ф. Смирнова, И. М. Руманова, Н. В. Белов. Записки Всес. минерал. об-ва, 84, 159 (1955).
26. A. Booth. Fourier technique in X-ray organic structure analysis. Cambridge, 1948.
27. Г. Б. Бокпй, Б. К. Вайнштейн, А. А. Бабарэко. Изв. АН СССР, ОХН, 6, 667 (1951).
28. W. Cochran, H. V. Duer. Acta Cryst., 5, 634 (1952).
29. Б. К. Вайнштейн и Г. Н. Тищенко. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 11, 68 (1955).
30. А. В. Шубников. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. Изд. АН СССР, 1951.
31. М. А. Порай-Кошиц. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 12, 31 (1956).
32. A. D. Booth. Trans. Far. Soc., 41, 434 (1945).
33. Н. В. Белов, Р. Г. Матвеева. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 6, 69 (1951).
34. H. Lipson, C. A. Beevers. Proc. Phys. Soc., 48, 772 (1936).
35. D. Harker. J. Chem. Phys., 4, 381 (1936).
36. Н. В. Белов, В. П. Бутузов и Н. И. Головастиков. ДАН, 87, 953 (1952).
37. M. J. Vuerger. Acta Cryst., 3, 87 (1950).
38. В. В. Санадзе и Г. С. Жданов. ДАН, 73, 111 (1950).
39. Б. К. Вайнштейн. ДАН, 78, 1137 (1951); Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 7, 15 (1952).
40. А. И. Китайгородский. ЖТФ, 21, 717 (1951).
41. M. J. Vuerger. Acta Cryst., 4, 531 (1951).
42. Б. К. Вайнштейн. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 9, 287 (1954).
43. Г. Н. Тищенко и З. Г. Пинскер. ДАН, 100, 913 (1955).
44. Б. К. Вайнштейн. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 11, 78 (1955).
45. J. M. Cowley, A. L. G. Rees. Proc. Phys. Soc. 59, 287 (1947).
46. Б. К. Вайнштейн. ДАН, 93, 821 (1953).
47. G. Kartha. Acta Cryst., 6, 817 (1953).
48. A. D. Booth. Proc. Roy Soc., A 188, 77 (1946); 193, 305 (1948).
49. А. И. Китайгородский. ЖТФ, 20, 397 (1950).
50. D. W. J. Cruickshank. Acta Cryst., 2, 65 (1949).
51. А. И. Китайгородский, Т. Л. Хоцянова, Ю. Т. Стручков. ЖФХ, 27, 1940 (1953).
52. Р. Бриль, К. Г. Гримм, К. Герман и Кл. Петерс. Успехи химии, 8, 419 (1948).
53. Н. В. Агеев и сопр. Изв. АН СССР, ОХН, стр. 17, 273, 470 (1948).
54. J. Krug, V. Wagner, H. Witten, E. Wölfel. Naturwissenschaften, 40, 599 (1953).
55. Б. К. Вайнштейн. Кристаллография, 1, 495 (1956).
56. K. Molière, H. Niers, H. J. Altenhein. Zeitschr. f. Phys. 137, 445 (1954); 139, 103 (1954); 140, 581 (1955).

## Глава V

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящее время при помощи электронографического метода выполнено значительное число исследований, в которых была установлена неизвестная ранее атомная структура или получены новые данные в отношении кристаллов многих неорганических и органических соединений, металлов и сплавов, минералов.

Различными авторами изучено атомное строение разнообразных солей, окисей и гидроокисей, кристаллогидратов, соединений с водородными связями, полупроводниковых сплавов, карбидных и нитридных фаз, комплексных соединений, глинистых минералов, высокополимеров и других веществ. Эти электронографические исследования позволили уточнить и расширить отдельные положения теории химической связи в кристаллах различного типа, изучить механизм некоторых фазовых превращений, объяснить свойства ряда используемых в технике материалов и сделать многие другие выводы.

Целью настоящей главы является показать на конкретных примерах основы методики электронографических структурных исследований, теория которых разбиралась в предыдущих главах, и привести некоторые полученные результаты.

Следующие за проведением эксперимента (приготовлением препаратов и получением снимков) этапы структурного определения рассмотрены в главах II—IV. Симметрия и элементарная ячейка кристалла определяются на основании геометрических измерений электронограмм, рассмотрения их симметрии и погашений. Анализ интенсивности рефлексов позволяет перейти к величинам  $|\Phi|^2$  и  $|\Phi|$ . Строя  $\Phi^2$ -ряды, используя кристаллохимические соображения и другие средства нахождения предварительной модели, рассчитывают знаки амплитуд. Наконец, строят синтез Фурье потенциала и окончательно уточняют структуру.

В зависимости от существа поставленной задачи и ее сложности, от наличия уже имеющихся сведений о данной структуре, а также от индивидуальных, выясняемых в процессе эксперимента особенностей изучаемого вещества, конкретный характер исследования может изме-

няться, отклоняясь от готового стандартного плана. При этом иногда приходится встречаться с отсутствием некоторых сведений, существенных для структурного исследования (например, с неполнотой набора рефлексов на электронограммах, с известной неопределенностью в химической формуле). Сообразуясь с характером получаемых электронограмм, а также привлекая к рассмотрению всю совокупность экспериментальных и теоретических данных об исследуемом веществе, указанные трудности почти всегда можно обойти.

## § 1. Краткие сведения об экспериментальной технике

**Электронограф.** Большинство исследований, разбираемых в настоящей главе, проведено на электронографе Института кристаллографии Академии наук СССР. В отдельных случаях использовался электронограф ЭМ-4 ГОИ. Удобной для структурных исследований оказалась предложенная З. Г. Пинскером схема электронографа, осуществленная в ряде моделей. Основные черты ее следующие: горизонтальное расположение прибора, делающее доступным для управления и обслуживания все его части, и большое расстояние от препарата до экрана, что позволяет получать электронограммы на пластинках размером  $13 \times 18$  см. Такой размер дифракционного изображения наиболее удобен при расшифровке сложных структур, когда на отдельном снимке подлежат индцированию и измерению с последующей оценкой интенсивностей до 200—300 рефлексов.

На рис. 123 представлена схема последней модели электронографа Института кристаллографии, разработанная автором и З. Г. Пинскером.

Основные части прибора выточены из железа-армко, экранирующего электронный пучок от посторонних магнитных влияний, и собраны на резиновых уплотнениях. В подвижных частях, передающих движения в вакуум, используются сильфоны и конические шлифы. Расстояние препарат — экран равно 700 мм.

Электронная пушка 1 рассчитана на ускоряющее напряжение до 100 кв. Для получения яркого и острого пучка использован принцип подвижной нити накала в венельтовом цилиндре с небольшим выходным отверстием диаметром 0,1 мм. Возможны три смещения нити — два движения относительно оси пушки и третье — подача вдоль оси. Юстировка нити производится при включенном высоком напряжении.

В антикатодной части 2 помещена подвижная диаграмма. Пушка в целом также подвижна (3). Ее можно сдвигать в горизонтальном и вертикальном направлениях, а также давать ей небольшие повороты вокруг горизонтальной и вертикальной осей. Этими перемещениями при установке электронографа пучок выводится точно на ось прибора.

Переходная камера 4 обеспечивает наиболее короткий путь откачки электронной пушки (через коллиматор). В ней, кроме того, размещены затвор для экспонирования снимков и промежуточный экран для юстировки пучка.

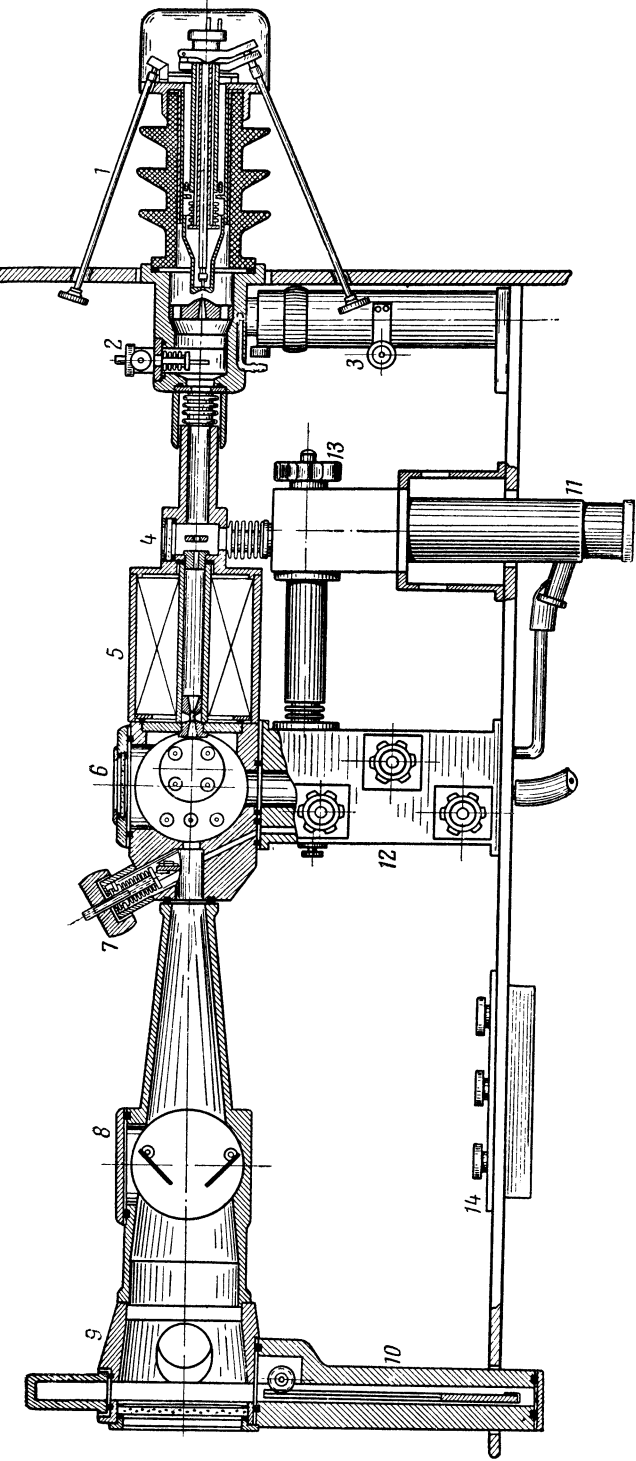


Рис. 123. Схема электронографа Института кристаллографии АН СССР.

1 — электронная пушка, 2 — антикатодная часть, 3 — стойка пушки, 4 — переходная камера, 5 — магнитная линза, 6 — центральная камера, 7 — промежуточный клапан, 8 — дифракционный конус, 9 — верхняя часть фотокамеры, 10 — нижняя ее часть, 11 — высоковакуумный насос, 12 — распределитель форвакуума, 13 — клапан высокого вакуума, 14 — пульт электрического управления.

Магнитная линза 5 имеет обмотку 20 тыс. витков. Для получения диффракции пучок фокусируется на экран. При фокусировке пучка в некоторую точку до препарата на экране получается теневое изображение объекта с увеличением порядка 50.

Центральная камера 6 снабжена крышкой со смотровым окном и электрическими вводами, к которым могут быть присоединены различные приспособления — для напыления, нагрева образца и т. д. В камере расположена и пушка для медленных электронов, снимающая заряды с непроводящих образцов.

Кристаллодержатель крепится на передней стенке центральной камеры и представляет собой комбинацию из двух конических шлифов и сильфона. С помощью сильфона при съемке на прохождение можно осуществлять два поступательных смещения препарата в плоскости, перпендикулярной к пучку, на  $\pm 20$  мм. Азимутальное вращение вокруг оси пучка на  $270^\circ$  и наклон препарата к пучку под любым углом осуществляются при помощи шлифов. При съемке на отражение возможно вращение самого препарата вокруг нормали к его отражающей поверхности, что важно при исследовании монокристаллов.

В конструкцию введен промежуточный клапан 7, выполненный вместе с центральной камерой. Он разделяет прибор на две независимые в вакуумном отношении части: фотокамеру с диффракционным конусом и центральную камеру с пушкой. Наличие такого клапана позволяет, при желании, менять фотопластинку, не нарушая вакуум в центральной камере, поскольку некоторые электронографические препараты изменяются при попадании воздуха в прибор. Кроме того, при смене препарата можно не нарушать вакуума в фоточасти.

Диффракционный конус 8 имеет камеру, аналогичную центральной, в которую может быть перенесен кристаллодержатель для съемки на малом расстоянии объекта от фотопластинки. В этой камере имеются шторки, позволяющие вырезать из диффракционной картины полосу любой ширины, т. е. наиболее рационально использовать площадь фотопластинки размером  $13 \times 18$  см. Можно, например, делать не один большой снимок, а два снимка  $9 \times 13$  см или три  $6 \times 13$  см; делать ряд узких снимков в виде полосок (например, при кратных экспозициях; см. электронограмму XXVII).

Фотокамера в верхней части 9 имеет два боковых смотровых окна и центральное смотровое окно, внутренняя поверхность которого, покрытая виллемитом, является экраном. Для смены пластинки открывают верхнюю крышку фотокамеры и переводят кассету в верхнее положение. После перезарядки кассету опускают в нижнюю часть 10 фотокамеры.

Найдя на экране нужную диффракционную картину и ограничив ее, при желании, шторками, можно вывести пластинку в любое положение относительно пучка и произвести съемку. Затем кассету можно либо вновь опустить в нижнюю часть фотокамеры для наблюдения новой картины и последующей съемки на другую часть пластинки, либо (после полного использования) извлечь наружу.

При вырезании шторками из изображения узкой полоски шириной 2—3 мм и непрерывной подаче кассеты во время съемки в такой фотокамере можно осуществить схему электрондиффрактографа [37], при помощи которой возможна регистрация протекающих в некоторых препаратах процессов окисления, переходов фаз и т. д.

Высокий вакуум в электронографе создается форвакуумным насосом ВН-2 и диффузионным масляным насосом ЦВЛ-100 11, который максимально приближен к прибору. Клапанный распределитель форвакуума 12 позволяет отдельно или вместе откачивать правую и левую части электронографа или диффузионный насос, снабженный клапаном высокого вакуума 13.

Высоковольтный блок размещен в шкафу, непосредственно примыкающем к столу электронографа. Катодная часть электронной пушки, находящаяся под высоким напряжением, также помещается в шкаф, что обеспечивает безопасность экспериментатора. На передней стенке шкафа размещены контрольно-измерительные приборы. Блоки питания линзы и малой пушки расположены под столом электронографа. На крышке стола под руками наблюдателя находится пульт электрического управления 14. Большинство исследований было проведено при использовании высоковольтного блока, собранного по схеме удвоения и вырабатывающего напряжение 55—60 кв. Предусмотрен блок на 75 кв, а также возможность использования 100 кв-блока питания электронного микроскопа ЭМ-100.

Приготовление препаратов. Толщина кристалликов, от которых можно получить диффракцию на прохождение, колеблется примерно от  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$  см. Такой слой вещества лишь с большим трудом можно поместить на поддерживающую рамку без наличия достаточно прочной подложки, прозрачной для электронов. Поэтому в большинстве случаев, если нет необходимости в прецизионных измерениях интенсивности, используют подложки. Наиболее часто для этого употребляют целлулоид, хотя применяются и другие материалы. Пленки целлулоида толщиной около  $10^{-6}$  см дают три слабых ореола при диффракции, однако при толщине, близкой к  $10^{-7}$  см, практически не обнаруживаются и эти ореолы. Очень тонкие пленки обладают достаточной прочностью для того, чтобы на них можно было нанести слой исследуемого вещества.

Такую пленку легко получить, капнув на поверхность воды площадью около 100—200 см<sup>2</sup> каплю 0,5—1%-ного раствора целлулоида в амилацетате. Растворитель быстро улетучивается, причем на пленке сначала обнаруживаются интерференционные цвета, а затем они исчезают. Это указывает на то, что оставшийся на поверхности воды слой имеет толщину менее длины волны видимого света. Толщину пленки легко точно подсчитать, зная концентрацию раствора, объем капельки и площадь, на которую она расплывается. Толщина пленки удовлетворительна, если этот подсчет дает значение  $\sim 10^{-7}$  см.

Пленку подхватывают из сосуда на металлическую рамочку с отверстиями диаметром 1—2 мм и просушивают.



Далее на пленку можно наносить слой вещества — возгонкой, распылением в вакууме, кристаллизацией из раствора и другими способами. При кристаллизации обычно подходящими оказываются 0,1—1%-ные растворы. Несколько капель такого раствора наносят на целлулоидную подложку и подвергают сушке. Если съемка производится для уточнения величины  $L\lambda$ , то на пленку можно нанести дополнительно некоторое количество стандартного вещества (например, NaCl или MgO).

## § 2. Определение структуры $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Для определения структуры  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [1] в электронографии были впервые применены  $\Phi^2$ - и  $\Phi$ -ряды, хотя в значительной мере был использован также метод проб и ошибок.

В начале исследования по литературным данным было известно следующее. Структура безводного  $\text{BaCl}_2$ , согласно рентгенографическим данным, является ромбической и принадлежит к типу  $\text{PbCl}_2$ . Термический анализ показывает, что при высоких температурах существует другая модификация  $\text{BaCl}_2$ . При комнатной температуре хлористый барий, насыщаясь парами воды из воздуха, образует кристаллогидрат  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; в интервале температур 42—65° на воздухе образуется моногидрат  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Прежде всего при электронографическом исследовании было обнаружено, что в тонких пленках и в высоком вакууме структура, установленная по рентгенографическим данным для безводного  $\text{BaCl}_2$ , неустойчива, и поэтому не наблюдается. В определенных (разных) условиях сушки препаратов из водного раствора  $\text{BaCl}_2$  оказывались устойчивыми две фазы, дающие резко отличные диффракционные картины. От каждой из этих фаз были получены точечные электронограммы, электронограммы от текстур и от поликристалла.

Кубическая структура безводного  $\text{BaCl}_2$  [2]. Для первой фазы из совокупности электронограмм легко была установлена кубическая элементарная ячейка с  $a = 7,34 \text{ \AA}$ . Присутствие рефлексов только с несмешанными индексами (т. е. когда все  $h$ ,  $k$ ,  $l$  либо четные, либо нечетные) указывало, что эта структура обладает гранцентрированной решеткой Браве.

Самыми сильными на электронограммах были рефлексы, для которых  $h + k + l = 4n$ , менее интенсивными были рефлексы с нечетными  $h$ ,  $k$  и  $l$  и самыми слабыми — рефлексы, для которых  $h + k + l = 4n \pm 2$ . Такое распределение интенсивностей характерно для кубических структур типа флюорита  $\text{CaF}_2$ , к которым относятся также  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и некоторые другие соединения. Это привело к выводу, что данная фаза является кубической модификацией безводного  $\text{BaCl}_2$ , относительно которой было известно, что она устойчива в макрокристаллах при высокой температуре. Расчет интенсивностей отражений для этой модификации  $\text{BaCl}_2$  и сравнение ее электронограмм со снимками кубического  $\text{BaF}_2$  [11, 17] (изоморфизм) полностью подтвердили правильность отнесения этой простой структуры к типу флюорита.

Элементарная ячейка и пространственная группа  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Препараты моногидрата готовились из водного раствора  $\text{BaCl}_2$  (концентрацией около 0,2%) высушиванием его на подложке при температуре  $50^\circ$ . При этих условиях удалось добиться хорошей воспроизводимости электронограмм моногидрата, резко отличающихся от электронограмм кубического безводного  $\text{BaCl}_2$ . Электронограммы II и XXI, *a* и *b*, приведенные в гл. I и II, — различные снимки моногидрата.

Квадратное расположение рефлексов на электронограммах II и XXI, *a* соответствует тетрагональной симметрии  $4mm$  диффракционной картины. Однако, как было выяснено в процессе исследования, здесь встретился интересный случай псевдосимметрии, обусловленной наличием на пленке правильных сростков кристалликов моногидрата под прямым углом. Электронограмма XXIX представляет собой один квадрант точечного снимка  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , и свидетельствует о том, что истинной симметрией моногидрата является ромбическая. Если эту электронограмму повернуть на  $90^\circ$  и совместить с первоначальным положением, то получится картина, точно воспроизводящая псевдотетрагональные электронограммы.

По точечным электронограммам были определены периоды *a* и *b* ромбической ячейки; период *c* был найден по снимкам «косых текстур» по (II, 20):  $a = 4,51 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,28 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Проекция ячейки на плоскость *xu* является прямоугольником, одна из сторон которого ровно вдвое больше другой, что приводит к появлению правильной квадратной сетки рефлексов на точечных электронограммах от двойников.

Уместно отметить, что в исследованной позже [3] изоморфной  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  структуре  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , имеющей ячейку  $a = 4,59 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,41 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,59 \pm 0,03 \text{ \AA}$ , отношение осей *a* и *b* [отклоняется от 0,5 : 1 и составляет 0,4877 : 1. Из-за этого образование двойников указанного типа в  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  наблюдалось в очень редких случаях. Преобладающим типом точечных снимков от  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  явились снимки с истинной ромбической симметрией *mm*, а не с квадратной псевдосимметрией  $4mm$ .

Число формульных единиц, т. е. «молекул»  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в ячейке определяется по общей формуле:

$$n = \frac{\Omega \sigma}{M m_{\text{H}}} = \frac{457 \text{ \AA}^3 \cdot 3,27}{226,3 \cdot 1,65} = 4,02 \approx 4, \quad (1)$$

где  $\Omega$  — объем ячейки,  $\sigma$  — наблюдаемая (пикнометрическая) плотность вещества,  $M$  — его молекулярный вес,  $m_{\text{H}}$  — масса атома водорода. Близость результата к целому числу ( $n \approx 4$  в данном случае) является критерием правильности определения состава исследуемых соединений, с одной стороны, и размеров ячейки — с другой. Плотность  $\sigma$  была определена пикнометрически в бензоле, порошок моногидрата был получен продолжительной сушкой дигидрата при  $t^\circ = 55^\circ$  (см. [1]).

Рефлексы *hkl* не обнаруживали систематических погашений, что

указывало на то, что структура не является ни базо-, ни объемно-центрированной. Наблюдались погашения зоны  $hk0$  (электронограмма XXIX)  $h+k \neq 2n$ , свидетельствующие о наличии клиноплоскости скольжения  $n$ . Относительно рефлексов  $h0l$  нельзя было сделать никаких выводов, так как, ввиду соотношения  $b=2a$ , рефлексы  $h0l$  и  $02kl$  совпадают. Рефлексы  $0kl$  присутствовали все. Из снимков поликристалла было установлено, что отражения  $00l$  присутствовали лишь при  $l=2n$ . Следовательно, федоровскую группу следовало выбирать из примитивных ромбических  $P$ -групп, имеющих плоскость  $n$ . Этому условию удовлетворяют группы  $D_{2h}^{16} - Pnam$  и  $C_{2v}^9 - Pna$ , дающие, кроме указанных, еще погашения для рефлексов зоны  $h0l$  при  $l \neq 2n$ , которые в данном случае были маскированы отражениями  $02kl$ , но согласуются с  $00l \neq 2n$ . Вследствие большой распространенности в кристаллических структурах федоровской группы  $D_{2h}^{16}$ , казалось возможным остановиться на ней. Правильность выбора этой группы была подтверждена дальнейшим анализом.

Установление расположения атомов в проекции. Интенсивности рефлексов были оценены по девятибалльной шкале, и от них был совершен переход к величинам  $|\Phi|^2$  и далее к  $|\Phi|$ . Обращала на себя внимание большая интенсивность рефлексов 200, а также 040. Это указывает обычно на то, что в соответствующих направлениях атомы располагаются на расстояниях, примерно равных или кратных межплоскостным расстояниям этих рефлексов:  $d_{200} = 2,26 \text{ \AA}$  и  $d_{040} = 2,26 \text{ \AA}$  [единичные амплитуды этих рефлексов (III, 38a) близки к единице]. Этот вывод подтвердился при построении проекции  $\Phi^2$ -ряда на плоскость  $ab$  по рефлексам  $hk0$  (см. рис. 91, б). Согласно этой проекции, межатомные расстояния таковы, что координаты  $x$  атомов отличаются друг от друга как раз на промежуток  $2,26 \text{ \AA}$ , и приблизительно на такой же промежуток отличаются координаты  $y$ . Максимум в центре ячейки, равный по величине начальному, выражает тот факт, что проекция ячейки центрирована; это следует из условия  $h+k=2n$  для  $hk0$ -зоны. Анализ возможных положений атомов следует начинать с размещения наиболее тяжелых из них, в данном случае с атомов бария. Расстояния между атомами бария должны давать самые сильные максимумы  $\Phi^2$ -ряда (в данном случае максимум 29; рис. 91, б). Следующий по силе максимум 18 должен, повидимому, соответствовать расстояниям Ba—Cl. Согласно условию центрированности проекции ячейки, любые атомы расположены на проекции в виде ромба. На ячейку приходится два таких ромба из атомов бария. Из максимальной интенсивности рефлекса 040 ( $d=2,26 \text{ \AA}$ ) следует, что эти ромбы сдвинуты относительно друг друга, — если бы этого не было, то можно было бы ожидать большой интенсивности рефлекса 020. Именно этот сдвиг определяется вектором, конец которого лежит в наиболее сильном максимуме 29 (безразлично каком; рис. 124).

Для дальнейшего анализа структуры были привлечены кристаллохимические и геометрические соображения. Катион  $Ba^{++}$  в структуре может иметь ближайшими соседями только анионы  $Cl^-$  или полярные

молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , которые в свою очередь могут также контактировать с  $\text{Cl}^-$ . Если сопоставить указанную выше величину  $2,26 \text{ \AA}$  с суммой ионных радиусов  $r_{\text{Cl}} + r_{\text{Ba}} = 1,81 + 1,43 = 3,24 \text{ \AA}$ , то получится соотношение  $3,24/2,26 \approx \sqrt{2}$ , указывающее, что, возможно, плоским окружением бария является квадрат из ионов хлора. При таком расположении ионов бария и хлора (рис. 125, *a*) в слое остается место для размещения частиц воды — на половине трансляции *b*. Такая картина слоя хорошо согласуется с синтезом Паттерсона (рис. 91, *б*). Высота ячейки, равная  $11,28 \text{ \AA}$ , допускает размещение четырех таких слоев.

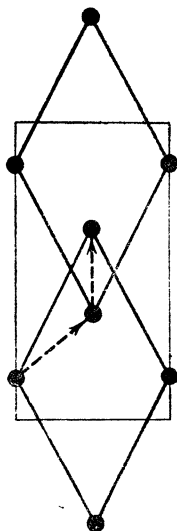


Рис. 124. Расположение атомов Ba в проекции, описываемое как сдвиг двух ромбов.

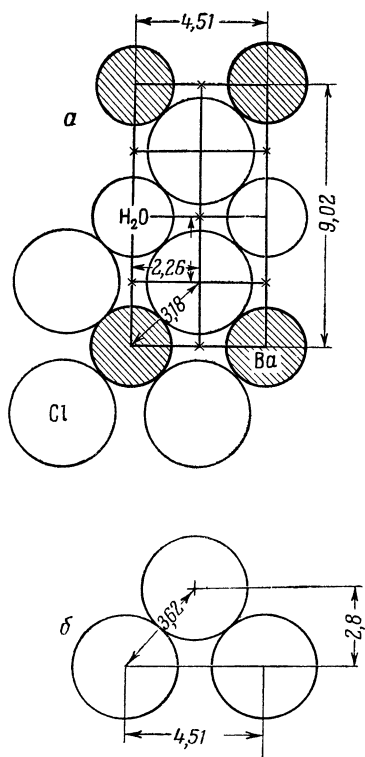


Рис. 125. Один слой структуры  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

*a* — расположение атомов в слое; *б* — схема для вычисления расстояния между слоями при их наложении, которое определяется величиной ионов хлора.

При выборе способа сочленения слоев оказалось полезным еще одно соображение. В кристаллических структурах группировки атомов стремятся укладываться таким образом, чтобы атомы одной из них входили в промежутки другой. Это дает приближение упаковки к плотной. Выдерживая это правило при наложении слоев, показанных на рис. 125, *a*, следует обратить внимание на самые крупные частицы — ионы  $\text{Cl}^-$ , и помещать их в промежутки, помеченные на рис. 125, *a* крестиками. Тогда расстояние между слоями вычисляется из величины  $r_{\text{Cl}} = 1,81 \text{ \AA}$  и трансляции  $a = 4,51 \text{ \AA}$  (рис. 125, *б*) и оказывается равным  $2,8 \text{ \AA}$  — как раз одной четверти высоты ячейки, равной  $11,28 \text{ \AA}$ .

Взаимный сдвиг слоев определяется расположением в каждом из них атома бария согласно рис. 124.

Таким образом была построена предварительная модель. Все атомы находятся в четырехкратных положениях ( $f$ ) в плоскостях симметрии  $m$  федоровской группы  $D_{2h}^{16}$ :

$$^1/4yz; ^1/4, ^1/2 - y, ^1/2 + z; ^3/4, ^1/2 + y, ^1/2 - z; ^3/4\bar{y}\bar{z}$$

(см. [III, 19—21]). Следовательно, нужно было уточнить значения параметров  $y$  и  $z$  для атомов бария, двух кристаллографически различных атомов хлора и молекул  $H_2O$ . Интенсивности рефлексов  $hk0$ , рассчитанные для описанной модели, хорошо совпали с наблюдаемыми. Вычисление согласно этой модели знаков  $\Phi_{hk0}$  позволило построить проекцию Фурье потенциала (рис. 91,  $a$ ).

В сильные максимумы, со значением 64, проектируются ионы Ва и  $Cl_{II}$ , в максимумы 23 — ионы  $Cl_I$  и молекулы  $H_2O$ . Высшая точка максимумов соответствует центру тяжести более тяжелого атома, что непосредственно дает  $y$ -параметры бария и  $Cl_I$ . Начало координат пространственной группы  $D_{2h}^{16}$  помечено на рис. 91,  $a$  крестиком.

Очевидно, что, поскольку максимумы имеют небольшую асимметрию по оси  $b$ ,  $y$ -координаты  $Cl_{II}$  и  $H_2O$  незначительно отличаются от соответствующих координат бария и  $Cl_I$ . Эти значения были уточнены путем подсчета  $|\Phi|^2$  при незначительных сдвигах этих частиц по оси  $b$ , до наилучшего согласования их с наблюдаемыми  $|\Phi_{эксп}|^2$ .

Размещение атомов по высоте. Описание структуры  $BaCl_2 \cdot H_2O$ . Ввиду наложения  $h0l$  и  $02kl$ -рефлексов нельзя было воспользоваться методом  $\Phi^2$ - и  $\Phi$ -рядов для построения боковых проекций  $yz$  или  $xz$ . Поэтому уточнение  $z$ -параметров было произведено методом проб и ошибок на основании более 100 экспериментальных значений  $|\Phi_{hkl}|$ , полученных из снимка косой текстуры. Значения параметра  $z$  варьировались около значения  $^1/8$ , поскольку слои размещаются на высотах примерно  $^1/8, ^3/8, ^5/8, ^7/8$ .

При вариации  $z$  наиболее тяжелого атома бария следовало иметь в виду, что наиболее плотной укладке слоев соответствовали значения  $z_{Ba} > ^1/8$ . На рис. 126 приведены параметрические кривые, использованные для определения  $z_{Ba}$ . По оси абсцисс отложены значения параметра  $z_{Ba}$ , по оси ординат — процентные отношения  $\Delta = \frac{|\Phi_{эксп}|}{|\Phi_{теор}|}$  —  $\frac{|\Phi_{теор}|}{|\Phi_{эксп}|}$  для каждого рефлекса (или суммы — для сливающихся рефлексов). Наименьшее значение отклонения  $\Delta$  было при  $z_{Ba} = 0,18$ , что и определило эту величину.

Вследствие большого радиуса ионов хлора они не могут быть заметно смещены по вертикали. Наилучшее совпадение экспериментальных и вычисленных значений  $|\Phi|$  получается при  $z_{Cl_I} = -0,12$  и  $z_{Cl_{II}} = -0,11$ .

Частица воды с радиусом  $1,38 \text{ \AA}$ , близким к радиусу катиона бария  $1,43 \text{ \AA}$ , была помещена в единственно возможное положение с параметром  $z_{H_2O}$ , равным параметру  $z_{Ba}$ .

В итоге были получены следующие значения параметров:

	$x$	$y$	$z$
Ba	1/4	0,115	0,18
H <sub>2</sub> O	1/4	0,61	0,18
Cl <sub>I</sub>	1/4	0,11	-0,12
Cl <sub>II</sub>	1/4	0,645	-0,11

Интенсивности, вычисленные при этих параметрах, вполне удовлетворительно совпали с наблюдаемыми. Коэффициент  $R_2$  (IV, 95), под-

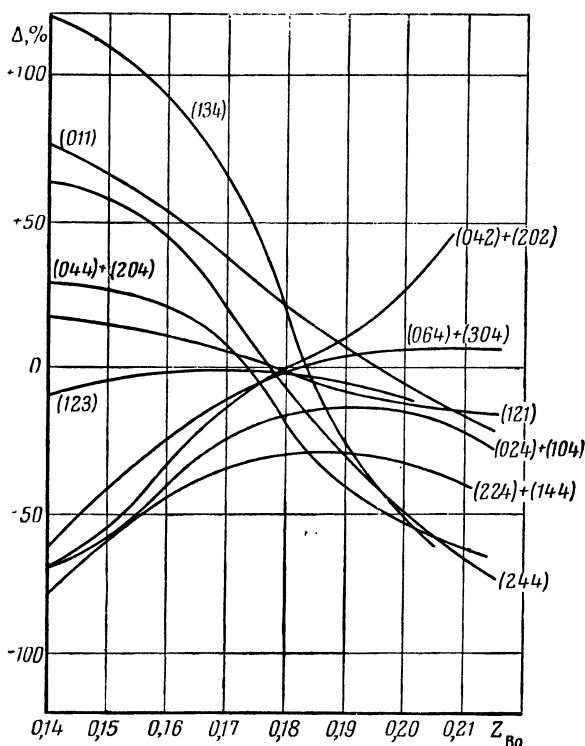


Рис. 126. Параметрические кривые для определения  $z_{Ba}$ .

считываемый по  $|\Phi|^2$ , имеет величину около 40%, что соответствует фактору достоверности  $R_1$  (IV, 94), рассчитываемому по амплитудам  $|\Phi|$ , равному 20%.

Найденная структура представлена на рис. 127. Атом бария окружен семью атомами хлора на расстояниях 3,14—3,38 Å и двумя частицами воды на расстоянии 2,78 Å. Ближайшие расстояния Cl—Cl составляют 3,62 и 3,67 Å. Все эти величины хорошо согласуются со значениями сумм ионных радиусов. Структура может быть описана как укладка полиэдров — семивершинников из ионов хлора, половина которых заполнена атомами бария, а другая — молекулами H<sub>2</sub>O.

Структура BaCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O [1] и изоморфная ей, исследованная позже структура BaBr<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O [3], относятся к наименее изученному классу гидратов с одной молекулой воды. Основной кристаллохимический

вывод в отношении функций молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в этих кристаллогидратах состоит в том, что они имеют двойственный — анионный и катионный — характер. Положительные «концы» молекулы — протоны соприкасаются с анионами хлора, а отрицательные — с катионами бария.

Таким образом, совершенно независимо от данных рентгеноструктурного анализа, без наличия предварительных кристаллографических данных, электронографическим методом была расшифрована ромбическая структура, размещение атомов в которой описывается восемью параметрами. Это показало реальные возможности структурной электронографии в расшифровке аналогичных и еще более сложных структур.

### § 3. Определение структур гидратов хлоридов переходных металлов

Определение структур  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представляло интерес и для кристаллохимии комплексных соединений, и для дальнейшего выяснения функций молекул воды

в кристаллогидратах, в частности при образовании водородных связей.

Исследование  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4]. Хлористый кобальт образует безводную соль, а также кристаллогидраты с одной, двумя и шестью молекулами воды. При кристаллизации препаратов из водного раствора были получены снимки двух типов. Первые из них при перпендикулярном положении пленки к пучку имели два кольца, которые при повороте пленки переходили в непрерывные диффузные эллипсы. По всей видимости, эту диффракционную картину давала дефектная решетка гексагидрата, теряющего в вакууме часть кристаллизационной воды. Другие снимки, хорошо воспроизводившиеся при определенных условиях приготовления препаратов — с сушкой при  $60^\circ$ , соответствовали образованию на пленке дигидрата, как это было установлено всем ходом дальнейшего исследования.

Дигидрат устойчив в интервале температур  $52\text{--}85^\circ$ . Литературные данные о дигидрате сводились к тому, что он образует псевдоромбические моноклинные или триклинные кристаллы [5]. Низкая симметрия кристалликов дигидрата отразилась на характере получаемых электронограмм. Высокосимметричные структуры, как правило, ложатся при кристаллизации на пленку лишь одной важной кристаллографической гранью, у менее же симметричных кристаллов приблизительно в равной степени может развиваться несколько граней, которыми они и располагаются на подложке. В соответствии с этим, от первых на электронограмме получается при съемке под прямым углом одна зона

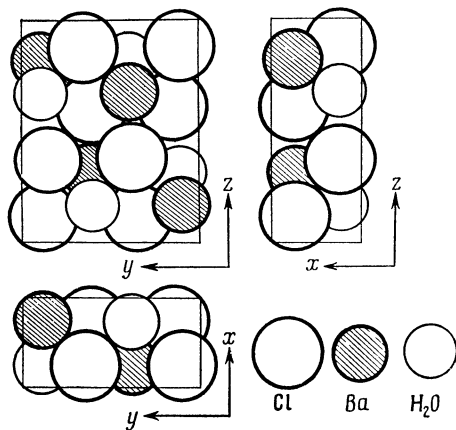


Рис. 127. Структура  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в трех проекциях.

рефлексов, а от вторых можно получить несколько различных зон. Вследствие наличия на пленке кристалликов нескольких ориентаций на некоторых электронограммах появлялось одновременно несколько зон отражений, а иногда присутствовали также и кольца от поликристалла (электронограмма XXX). Различные плоские сетки обратной решетки, обнаружившиеся на точечных электронограммах, были увязаны между собой по общим прямым их пересечения (см. главу II, § 3), после чего можно было провести индигирование и определить элементарную ячейку, которая оказалась моноклинной.

Наиболее часто встречающимся типом точечных электронограмм от  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  являются снимки от  $h0l$ -зоны, что указывает на преобладающее развитие грани  $\{010\}$ . Были также получены точечные электронограммы от зон  $hk0$ ,  $hkl$  (электронограмма XXX) и  $h+2k$ ,  $k$ ,  $\bar{h}$ . Таким образом, лишь точечные электронограммы дали четыре сечения обратной решетки, достаточные для определения элементарной ячейки.

Кроме того, были получены электронограммы «косых текстур», обладающие слоевыми линиями. Для моноклинных структур (см. главу II, § 4) это возможно только при совпадении с осью текстуры оси  $b$  (и  $b^*$ ) кристаллов, к которой перпендикулярны плоскости  $hk0$ ,  $hkl$  (и так далее) обратной решетки, отображающиеся в слоевые линии. Были получены и снимки от поликристалла (электронограмма XXXI). На основе совокупности снимков были найдены размеры элементарной ячейки:  $a = 7,31_{\pm 10} \text{ \AA}$ ,  $b = 8,54_{\pm 10} \text{ \AA}$ ,  $c = 3,58_{\pm 5} \text{ \AA}$  и  $\beta = 97^\circ 30'$ . Плотность дигидрата  $2,42-2,477$  [5]. Число молекул в элементарной ячейке, по (1),  $n = 1,97-2,01 \approx 2$ .

После индигирования электронограмм было установлено, что те отражения  $hkl$ , для которых  $h+k \neq 2n$ , погашены, что указывает на базоцентрированную ячейку. Это определило возможные пространственные группы  $C_2^3 - C2$ ,  $C_2^3 - Cm$ ,  $C_{2h}^3 - C2/m$ . Первые две из указанных групп встречаются редко. Как это с несомненностью следовало из дальнейшего хода исследования, в частности из построения сечений Харкера, пространственной группой структуры  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  является  $C_{2h}^3$ .

Некоторые предположения о структуре следовали уже из размеров ячейки и рассмотрения возможной координации атомов кобальта, которая, если принять ионный характер связи, должна была быть октаэдрической (как это вытекает из отношения ионных радиусов кобальта и хлора, кобальта и кислорода). С другой стороны, период  $c = 3,58 \text{ \AA}$ , совпадающий с диаметром аниона хлора ( $3,6 \text{ \AA}$ ), указывал на то, что в этом направлении ионы хлора не могут располагаться иначе, чем по прямой линии. Эти соображения подтвердились при построении  $\Phi^2$ -рядов, из которых следовало однозначное расположение атомов в структуре. Экспериментальным материалом явились интенсивности более 100 рефлексов, которые были переведены в  $|\Phi_{hkl}|^2$ , а эти величины были усреднены по снимкам разных типов.

Из рассмотрения возможных положений в пространственной группе следует, что два атома кобальта располагаются в центрах симметрии



(в начале координат и в центре грани  $ab$  ячейки). Эти центры симметрии лежат на пересечении двойных осей 2 и плоскостей симметрии  $m$  пространственной группы  $C2/m$  [III, 19 и 20]. Наличие наиболее тяжелого атома в начале координат сделало расфигурку структуры по существу прямой. Четыре имеющиеся в ячейке иона хлора, а также четыре частицы  $H_2O$  могут, занимая четырехкратные положения, располагаться либо на плоскости симметрии  $m$ , будучи соединены операцией 2, либо, наоборот, на двойной оси 2, будучи соединены операцией  $m$ .

Двумерное сечение Харкера  $P(x0z)$  (см. главу IV, § 4), совпадающее в данном случае с  $m$ , дает положения атомов, соединенных операцией 2. Полученные при построении его сильные пики (рис. 128), могли быть идентифицированы только как отвечающие межатомным векторам

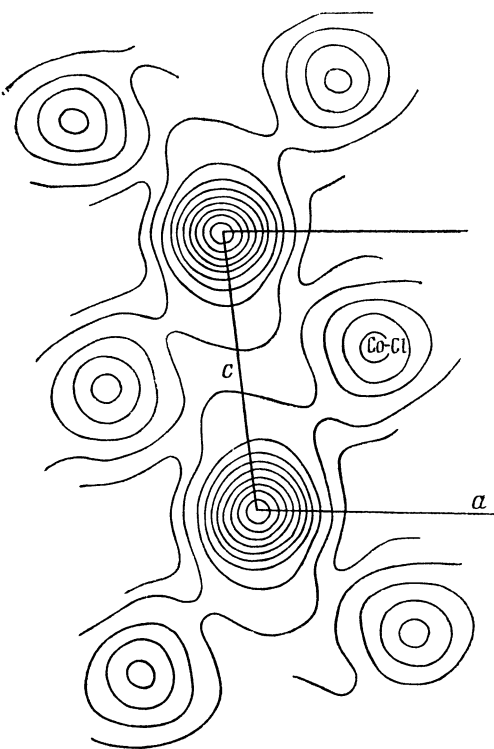


Рис. 128. Синтез Харкера  $P(x0z)$  для структуры  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ , определяющий положение ионов хлора.

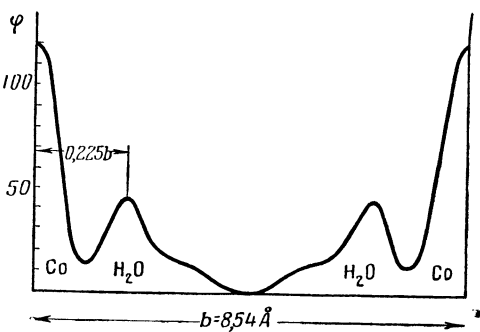


Рис. 129. Одномерное сечение  $\varphi(0y0)$  потенциала структуры  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ , определяющее положение атома кислорода молекулы  $H_2O$  (в условных единицах).

$Co-Cl$ . Они непосредственно дают координаты атомов хлора, так как атом кобальта находится в начале координат. Как это следует из синтеза, ионы хлора располагаются вокруг атома кобальта почти точно по квадрату, образуя бесконечные цепи, идущие вдоль оси  $c$ . Для молекул  $H_2O$  остается возможным другое положение: на оси 2 — на прямой, проходящей через атомы кобальта и перпендикулярной к  $m$ .

Поскольку модель структуры была уже ясна, можно было рассчитать знаки и найти координату молекул  $H_2O$  путем построения распределения потенциала вдоль этой прямой, т. е. построения одномерного сечения  $\varphi(0y0)$  (рис. 129).

Координаты атомов в ячейке следующие:  $Co$  (положение  $a$ )  $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ;  $Cl$  (положение  $i$ )  $x0z; \bar{x}0\bar{z}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \bar{z}$ ;

$x=0,245$ ,  $z=0,57$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  (положение  $g$ )  $0y0$ ;  $0\bar{y}0$ ;  $1/2$ ,  $1/2+y$ ,  $0$ ;  $1/2$ ,  $1/2-y$ ,  $0$ ;  $y=0,225$ .

Ввиду усреднения значений  $|\Phi_{hkl}|^2$ , полученных из снимков различного типа (что уменьшило возможные ошибки), сопоставление теоретических и экспериментальных величин дало хорошие результаты. Фактор  $R_2$  для  $|\Phi|^2$  (IV, 95) оказался равным 26%, что соответствует фактору  $R_1 \approx b = 13\%$  (IV, 100).

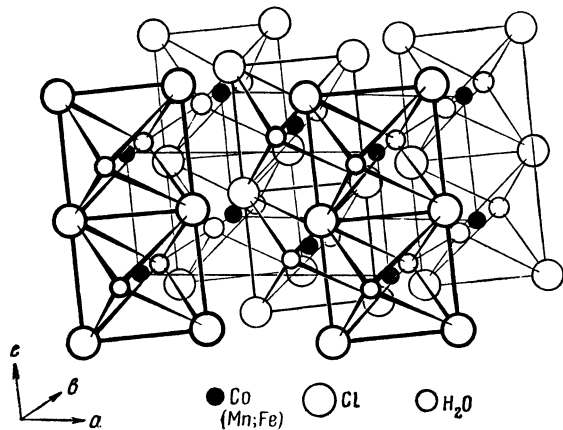


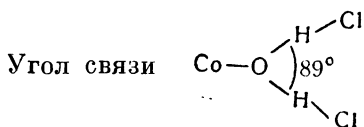
Рис. 130. Структура  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Структура представлена на рис. 130. Атом кобальта окружен четырьмя Cl и двумя  $\text{H}_2\text{O}$ , образующими вместе октаэдр. Сцепляясь ребрами, октаэдры образуют бесконечные цепи, несколько наклоненные. В двух свободных вершинах каждого октаэдра находятся частицы  $\text{H}_2\text{O}$ . В табл. 13 приведены межатомные расстояния в этой структуре (в ангстремах); в скобках для сравнения даны суммы ионных радиусов.

Величины расстояний между частицами соседних цепей приводят к выводу, что цепи связаны между собой лишь вследствие взаимодействия Cl и  $\text{H}_2\text{O}$ . Частица воды, обладающая двумя положительными концами — протонами, притягивает к себе по одному атому хлора из двух соседних цепей, в то время как расстояние до другой пары атомов хлора значительно больше. Это обуславливает моноклинное искажение решетки — квадраты (а вместе с ними все цепи) несколько повернуты вокруг оси  $b$  (двойной оси).

Таблица 13  
Межатомные расстояния (Å) в структуре  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В октаэдре	Между цепями
Co—Cl 2,53; 2,54 (2,53)	Cl— $\text{H}_2\text{O}$ 3,22; 3,63 (3,19)
Co— $\text{H}_2\text{O}$ 1,93 (2,10)	Cl—Cl 3,82 (3,62)
Cl—Cl 3,58; 3,57 (3,62) (стороны «квадрата»)	
Cl— $\text{H}_2\text{O}$ 3,18; 3,19 (3,19)	



уменьшен по сравнению с углом  $105^\circ$

в свободной молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, дигидрат  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представляет собой интересный пример цепочечной структуры, цепи которой связаны между собой лишь водородными связями. Полученные данные об этой структуре подтверждают положение, что кобальт в октаэдрической координации дает красно-фиолетовую окраску (дигидрат, так же как и гексагидрат, имеет именно такой цвет). Напротив, при дальнейшем высушивании, т. е. при переходе в моногидрат у препарата возникает голубая окраска, что позволяет предполагать наличие в нем иной координации атомов кобальта (возможно, тетраэдрической).

Исследование  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Некоторые литературные данные [7] указывают на близость кристаллических структур  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и

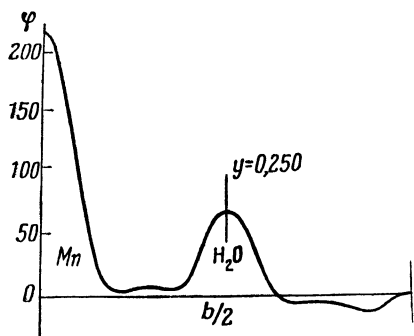


Рис. 131. Одномерное сечение  $\varphi(0y0)$  в структуре  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , определяющее положение атома O молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (в условных единицах).

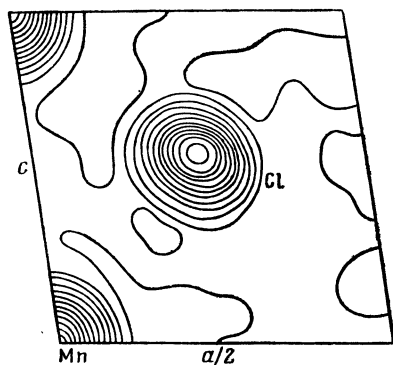


Рис. 132. Двумерное сечение  $\varphi(x0z)$  в структуре  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , определяющее положение иона хлора.

$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Полученные от  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  электронограммы ясно показали полный изоморфизм этих структур. Вследствие этого проведение структурного определения имело механический характер, поскольку отпали этапы поисков целесообразного индицирования снимков и их расшифровки. После оценки интенсивностей (было учтено более 120 отражений) можно было построить сразу наиболее эффективные синтезы. Электронограмма XXXII — снимок «косой текстуры»  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; выше (в главе II) была приведена электронограмма XXV — снимок поликристалла. Были получены также точечные электронограммы  $hkl$ -,  $h0l$ - и  $hhl$ -зон. Размеры ячейки приведены в табл. 16 (стр. 267).

Координаты атомов были найдены построением сечений трехмерного ряда Фурье вдоль оси  $y$  (одномерное сечение) и по плоскости  $xz$  (двумерное сечение). На рис. 131 приведено одномерное сечение, определяющее положение молекулы воды (кислорода), из которого найдено  $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,250$ . На рис. 132 изображено двумерное сечение, определившее значения  $x_{\text{Cl}} = 0,246$  и  $z_{\text{Cl}} = 0,563$ ; Mn находится в начале координат. Таким образом, эта структура, изоморфная  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 130), имеет близкие значения параметров атомов хлора и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Межатомные расстояния также отличаются мало:  $r_{\text{Mn}-\text{Cl}} = 2,57$  и  $2,60 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{Mn}-\text{H}_2\text{O}} = 2,19 \text{ \AA}$ . Увеличение этих расстояний происходит из-за большего радиуса иона  $\text{Mn}^{++}$ .

Поскольку решение этой структуры не вызвало никаких сомнений, можно было бы не сопоставлять экспериментальные и вычисленные интенсивности. В  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  водородный характер связи между цепями выражен еще ярче, чем в  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , поскольку здесь расстояние  $\text{O}-\text{H}-\text{Cl}$  укорочено по сравнению с суммой ионных радиусов, что обычно служит критерием водородной связи. К этому структурному типу принадлежит также структура  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , размеры ячейки которой приведены в табл. 16.

Исследование  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [8]. Определение элементарной ячейки. В периодической системе Менделеева в ряду  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  никель стоит между кобальтом и медью, дигидраты хлоридов которых имеют различные, но близкие по характеру структуры. Рентгенографические данные о размерах ячеек, полученные из дебаеграмм, а также данные по оптическим свойствам кристаллов этой группы, позволяющие сделать заключение о близости их структуры, имеются в работе [7]. Для  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в этой работе найдена ромбическая элементарная ячейка и был сделан вывод, что данная структура изоморфна с ромбической  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Препараты для исследования  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  готовились из водного раствора  $\text{NiCl}_2$  концентрации 0,2% высушиванием при температуре около  $60^\circ$  (ниже  $55^\circ$  устойчив гексагидрат  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). При этом на целлулоидной подложке получалась, как правило, пластинчатая текстура кристалликов  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Исследование было проведено от начала до конца только по электронограммам от текстур (электронограмма XXXIII), так как электронограмм другого типа, облегчающих обычно задачу расшифровки, получить не удалось. Были использованы методы расшифровки, изложенные выше (см. главу II, § 5). Для этого от электронограммы  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  были отпечатаны на увеличителе большие снимки ( $18 \times 24$  см), на которых легко производить геометрические построения.

Присутствие отражений на горизонтальной оси электронограммы  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  указывает на наличие в обратной решетке прямоугольных сеток. В случае достаточно сложной картины, каковой является электронограмма  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , на которой вначале затруднительно даже выделение эллипсов, оказалось целесообразным искусственно «выпрямить» электронограмму, т. е. перевести рефлексy в положение, соответствующее съемке под углом  $90^\circ$  (чего нельзя осуществить в реальной съемке, где максимально возможный угол равен примерно  $70^\circ$ ). Такое построение, проведенное согласно схеме рис. 53, было сделано, и после выделения вертикальных прямых, а также наклонных прямых, проходящих через ось текстуры, выявленных теперь в неискаженном виде, можно было вернуться к самой электронограмме, на которой этим прямым отвечали соответственно эллипсы и гиперболы. Совокупность интерференционных линий электронограммы  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представлена на электронограмме XXIII (гл. II). После выделения косугольных сеток и одной прямоугольной сетки, проходящей через ось текстуры, остается установить их взаимную связь. Это можно сделать,

как было разобрано в главе II, § 5, при помощи сетки проекций обратной решетки. Используя набор величин  $R$  малых полуосей эллипсов, удалось найти сетку проекций и установить ее прямоугольность.

Расчет периода вдоль оси текстуры по формуле (II, 10a) дал величину 5,39 кХ. Выделенная слева на электронограмме XXIII сетка рефлексов является косоугольной и имеет второй период 5,53 кХ, т. е. состоит почти из правильных ромбов. Таким образом, обратная решетка является моноклинной и ориентирована так, как показано на рис. 48 (стр. 74). Целесообразнее установить моноклинные оси  $a$  и  $c$ , выбирая угол, наиболее близкий к прямому, за моноклинный. Расчет этого угла по формуле (II, 12) дает величину  $\beta = 91^\circ 30' \pm 10'$ . При этом сетка  $h0l$ -рефлексов индицируется как центрированная ( $h+l=2n$ ) при периодах  $a=6,97$  и  $c=8,82$  кХ.

Вектор  $b^*$  моноклинной решетки  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  лежит на горизонтальной оси электронограммы, причем первое отражение имеет межплоскостное расстояние  $d=3,45$  кХ. Приняв эту величину за период элементарной ячейки, можно проиндицировать большинство рефлексов. Однако в обратную решетку с таким периодом не укладываются некоторые слабые отражения, которые превосходно индицируются при удвоении этой величины, т. е. при  $b=6,90$  кХ. Таким образом,  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  характеризуется следующей псевдоромбической ячейкой:  $a=6,97_{0\pm 10}$  кХ;  $b=6,90_{0\pm 10}$  кХ;  $c=8,81_{8\pm 12}$  кХ;  $\beta = 91^\circ 30' \pm 10'$ . Приведем для сравнения данные Нейгауза [7], рассчитанные этим автором по дебаеграмме:  $a=6,94 \pm 0,03$ ;  $b=3,45 \pm 0,02$ ;  $c=8,83 \pm 0,03$ ; но  $\beta = 90^\circ$ .

Незначительная моноклинность структуры приводит к некоторому различию межплоскостных расстояний  $hkl$  и  $h\bar{k}l$  отражений, что легко промерить на электронограмме, где эти рефлексы разделены. Соответствующие линии дебаеграммы должны были, очевидно, сливаться и поэтому структура была ошибочно принята Нейгаузом за ромбическую. Вряд ли можно было найти на дебаеграмме и те слабые рефлексы, которые заставляют удвоить величину  $b=3,45$  кХ.

Число молекул в элементарной ячейке  $n=4$ . При выбранных осях на электронограммах наблюдаются погашения  $hkl$ -рефлексов  $h+k+l \neq 2n$ . В соответствии с этим возможны моноклинные пространственные группы  $C_2^3$ ,  $C_s^3$  или  $C_{2h}^3$  в объемноцентрированной установке  $I$ . Дальнейший анализ структуры показал, что пространственной группой  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  является  $C_{2h}^3 - I2/m$ . Рефлексы с  $k \neq 2$  являются в большинстве своем слабыми, поэтому в полной ячейке с  $b=6,90$  кХ можно выделить, очевидно, две псевдоячейки с  $b=3,45$  кХ, расположение атомов внутри которых отличается незначительно.

Установление размещения атомов в структуре  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Близость размеров элементарных ячеек  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (см. табл. 16, стр. 267) и сходство электронограммы XXIII с одним из типов электронограмм, полученных ранее от дигидрата хлористого кобальта, указывают на сходство структурного мотива обоих соединений. Этот мотив заключается в следующем. Вдоль оси  $b$

структуры  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (оси с структуры  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) тянутся цепи из октаэдров, сцепленных ребрами. Такие же цепи центрируют грань  $ac$  ( $ab$ ) ячейки. Предварительный расчет интенсивностей подтвердил, что структура  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  построена именно таким образом.

Для уточнения координат атомов были оценены визуально (по снимкам с различными экспозициями) интенсивности более 100 рефлексов. Переход от интегральных интенсивностей  $I$  к структурным амплитудам  $|\Phi|$  был совершен по формуле (III, 79). Координаты атомов были найдены путем построения двумерных проекций (рис. 133, 134) и, далее, двумерных сечений трехмерного ряда Фурье.

Из электронограммы XXIII видно, что на ней захвачены все  $h0\bar{l}$  отражения и часть  $h0l$  отражений, однако другая часть  $h0l$  отражений, расположенная в конусе с раствором ( $90^\circ - \varphi$ ) около оси текстуры  $[101]$  (где  $\varphi$  — угол съемки), отсутствует (ср. рис. 45, б и в). Этот недостаток электронограмм «косых текстур» иногда оказывается возможным компенсировать путем получения снимков другого типа. В данном случае его удалось обойти косвенным путем. Недостающая для построения рядов часть величин  $\Phi_{h0l}$  была найдена следующим образом. Как станет ясно из дальнейшего,  $y$ -координаты атомов никеля и хлора кратны  $1/4$ , а молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  — близки к этому значению. Отсюда следует, что распределение интенсивностей в плоскости  $h4l$  обратной решетки повторяет таковое для плоскости  $h0l$ .

Действительно, из общего выражения для структурной амплитуды

$$\Phi_{hkl} = \sum_i f_{эл_i} e^{2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (\text{IV}, 2)$$

следует, что если в каком-либо направлении атомы имеют координаты, произведение которых на соответствующий индекс равно или кратно единице (в данном случае  $y = n/4$ ,  $k = 4$ ), то это не изменяет экспоненциальной функции (или косинуса, или синуса) вследствие ее периодичности. При этом узлы  $h4l$  имеют меньший вес из-за меньшей величины атомного фактора. Следовательно, можно найти амплитуды неизвестных узлов  $h0l$  по амплитудам узлов  $h4l$  (которые все имеются на электронограммах) по отношению  $\Phi_{h0l}/\Phi_{h4l} = \Phi_{h0\bar{l}}/\Phi_{h4\bar{l}}$ . Амплитуды, входящие в правую часть этого отношения, также известны — они выявляются на снимках. В сущности, указанная процедура основана на тождественности обычной  $\varphi'_{k=0}$  и условной  $\varphi'_{k=4}$  проекций этой структуры (см. главу IV, § 3).

Таким образом, оказалось возможным построить проекцию потенциала структуры  $\varphi'(xz)$  (рис. 133). Из 40 членов этого ряда около 10 было найдено указанным путем. На рис. 133 видны проектирующиеся вдоль цепей Cl октаэдры  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , причем ясно, что ионы хлора расположены не точно друг над другом. Такая проекция допускает два варианта пространственного размещения атомов — цепи октаэдров могут быть «нанизаны» на двойные оси пространственной группы  $C_{2h}^3$ , а между собой цепи соединяются двойными винтовыми осями (вариант А), либо, наоборот, цепи «нанизаны» на винтовые оси и соединяются между

собой двойными осями (вариант *B*). Во втором случае атомы никеля попадают в центры симметрии, и тем самым октаэдры становятся

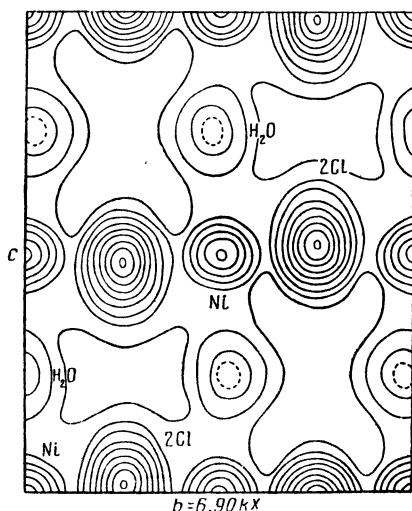
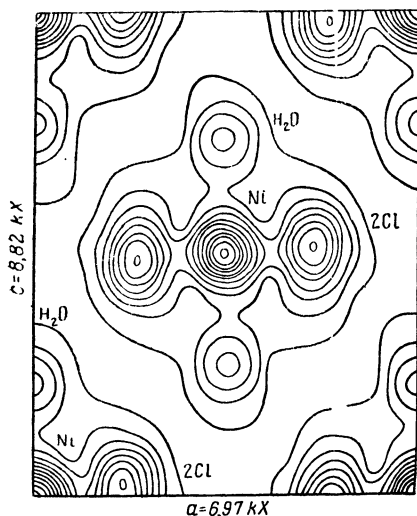


Рис. 133. Проекция потенциала структуры  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на плоскость  $ac$ . В пике 2Cl проектируются два атома хлора, находящиеся не точно друг над другом, вследствие чего эти пики несколько вытянуты.

Рис. 134. Боковая проекция потенциала структуры  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на плоскость  $bc$ . Пики атомов хлора сдвоены (ср. рис. 133).

центросимметричными. Выбор между этими вариантами был сделан путем расчета амплитуд рефлексов с нечетным  $k$  для обоих случаев

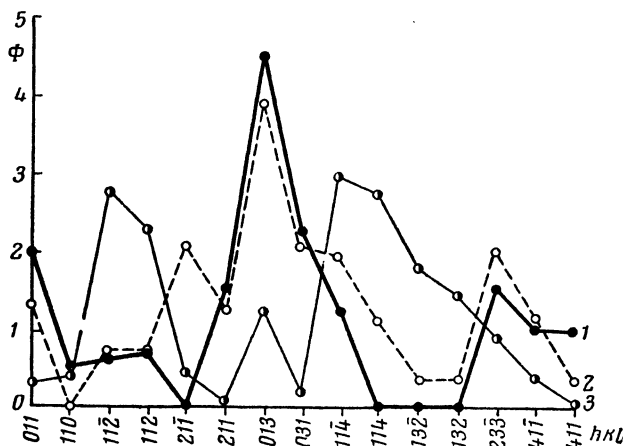


Рис. 135. Сопоставление вариантов *A* и *B* структуры  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по теоретическим и экспериментальным амплитудам с нечетным  $k$ .

1 — экспериментальные амплитуды; 2 — амплитуды, рассчитанные для варианта *B*; 3 — для варианта *A*.

и сравнения их с экспериментальными величинами. Это сравнение (см. рис. 135, на котором амплитуды расположены в порядке убывания  $d$ ) полностью опровергает вариант *A* и хорошо подтверждает вариант *B*.

Расположение атомов в структуре  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Атом и кратность позиции	Симметрия	Координаты ( $+1/2 \ 1/2 \ 1/2$ )	Параметры
Ni (4)	В центре симметрии на винтовой оси	000; $01/20$	
$\text{Cl}_I$ (4)	На плоскости симметрии	$x^3/4z$ ; $\bar{x}^1/4\bar{z}$	$x = 0,240$ ; $z = 0,040$
$\text{Cl}_{II}$ (4)	То же	$x^1/4z$ ; $\bar{x}^3/4\bar{z}$	$x = 0,245$ ; $z = 0,003$
$\text{H}_2\text{O}$ (8)	Общее положение	$xyz$ ; $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ ; $x, 1/2 - y, z$ ; $\bar{x}, 1/2 + y, z$	$x = -0,014$ ; $y = 0,024$ ; $z = 0,230$

Семь параметров, определяющих положения атомов, были найдены построением  $yz$ -проекции Фурье (рис. 134), а также  $x0z$ - и  $x^1/4z$ -сечений трехмерного ряда с использованием всех имеющихся (более 100) амплитуд. По первому из этих сечений (более точно, чем по проекции) были определены  $x$  и  $z$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , по второму —  $x$  и  $z$  атомов  $\text{Cl}_I$  и  $\text{Cl}_{II}$ , поскольку здесь эти атомы дали уже отдельные пики, а не общий пик, как на проекциях. Таким образом, при выборе начала координат в ином, по сравнению с Интернациональными таблицами, центре симметрии пространственной группы  $C_{2h}^3$  (и объемноцентрированной ее установке) атомы занимают положения, указанные в табл. 14.

Сопоставление экспериментальных и вычисленных амплитуд привело к удовлетворительным результатам. Графически это сопоставление для части амплитуд дано на рис. 136, где амплитуды расположены в порядке убывания  $d$ .

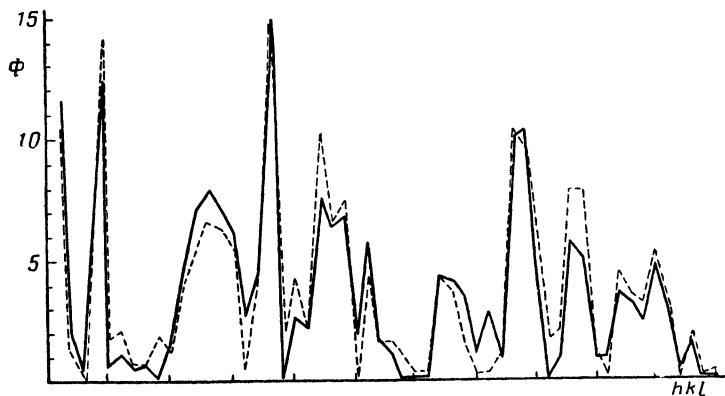


Рис. 136. Часть графика сравнения экспериментальных (сплошная линия) и вычисленных (штриховая линия) амплитуд в структуре  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (для первых 50 отражений).

Структура изображена на рис. 137. Цепи, вытянутые вдоль оси  $b$ , состоят из октаэдров, общие ребра которых лежат в плоскостях симметрии. Следовательно, имеется зеркальное, но не точное трансляцион-

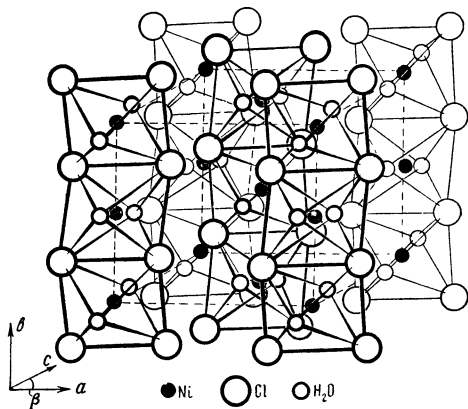


Межатомные расстояния (кХ) в структуре  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

В октаэдре	Между цепями
$\text{Ni}-\text{Cl}_I$ 2,43 (2,50)	$\text{Cl}_I-\text{Cl}_{II}$ 3,61 (3,62)
$\text{Ni}-\text{Cl}_{II}$ 2,43	$\text{Cl}_I-\text{Cl}_I$ 3,62
$\text{Ni}-\text{H}_2\text{O}$ 2,04 (2,07)	$\text{Cl}_{II}-\text{Cl}_{II}$ 4,32
$\text{Cl}_I-\text{Cl}_{II}$ 3,47; 3,41 (3,62)	$\text{Cl}_I-\text{H}_2\text{O}$ 3,34; 3,61 (3,19)
$\text{Cl}_I-\text{H}_2\text{O}$ 3,13; 3,26 (3,19)	$\text{Cl}_{II}-\text{H}_2\text{O}$ 3,35; 3,53
$\text{Cl}_{II}-\text{H}_2\text{O}$ 3,17; 3,22	

ное равенство двух соседних октаэдров, что выражается в удвоенном, по сравнению с другими структурами этого типа (см. табл. 16), периоде  $b$ . В соответствии с этим ионы хлора в этом направлении расположены не по прямой линии, а зигзагообразной цепочкой. Сами цепи из октаэдров, если смотреть вдоль них, также несколько свернуты, причем поворот их определяется стерическим взаимодействием ионов хлора соседних цепей, касающихся друг друга (цепи преобразуются друг в друга двойными осями). В табл. 15 указаны межатомные расстояния в структуре  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в скобках — суммы ионных радиусов.

Расстояние  $\text{Ni}-\text{Cl}$ , равное 2,43 кХ, значительно меньше суммы ионных радиусов 2,50 кХ, что указывает на ковалентный характер этой связи. Такое сближение вызывает и уменьшение расстояний  $\text{Cl}-\text{Cl}$  в комплексе до 3,41 и 3,47 кХ. Интересно отметить, что хотя октаэдр  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  находится в положении с центром симметрии и ориентирован наклонно по отношению ко всем трем осям ячейки, он имеет почти точно симметрию  $4/m\bar{m}$ , т. е. ионы хлора образуют вокруг иона никеля почти правильный квадрат, а частица  $\text{H}_2\text{O}$  расположена на прямой, перпендикулярной к плоскости квадрата. Связь цепей между собой, очевидно, является остаточной и осуществляется при соприкосновении ионов хлора соседних цепей, причем поворот цепей и величина моноклинного угла как раз обуславливаются сближением  $\text{Cl}^-$  до суммы ионных радиусов. Частицы воды имеют перед собой четыре иона хлора из соседних цепей (см. табл. 15), причем два из них находятся значительно ближе двух других, но все же на расстоянии, большем суммы ионных радиусов. Возможно, что близкое расположение именно двух

Рис. 137. Структура  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Cl}^-$  к молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  может служить указанием на наличие какой-то формы водородной связи.

Точность определения координат атомов. Некоторые кристаллохимические замечания. Координаты атомов в структурах  $\text{MeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (где  $\text{Me} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ) определялись при помощи трехмерных рядов Фурье. Для этих структур следует выбрать величину  $B=2$ , т. е. использовать формулу (IV, 120б). Для  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  фактор достоверности  $R=0,13$ . Однако вследствие обрыва ряда  $b_{\text{эф}}$  по (IV, 121а) будет значительно выше. Значение  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{обр}} = 0,55$ . Пользуясь табл. 11, находим:  $q_4 \approx 0,65$ ,  $q_3' \approx 0,19$ . В итоге для  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , по (IV, 121а),  $b_{\text{эф}} = 1,3$ .

Атом металла во всех этих структурах не имеет параметров; следовательно, нужно подсчитать погрешности в определении параметров для иона хлора и молекулы воды,  $\Delta x_{\text{Cl}} = \Delta z_{\text{Cl}}$  и  $\Delta y_{\text{H}_2\text{O}}$ . Используя формулу (IV, 120б), найдем, что в  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ошибка  $\Delta y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02 \text{ \AA}$ . Для  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  величина  $b = 0,24$  и по (IV, 121а)  $b_{\text{эф}} = 1,7$ . Расчет по (IV, 120б) дает:  $\Delta x_{\text{Cl}} = 0,012 \text{ \AA}$ ,  $\Delta x_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta y_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta z_{\text{H}_2\text{O}} = 0,023 \text{ \AA}$ . Эти же значения вследствие отсутствия степеней свободы у атомов металла ( $\Delta x_{\text{Me}} = 0$ ) характеризуют среднюю квадратичную ошибку в расстоянии  $\text{Me}-\text{Cl}$ ,  $\text{Me}-\text{H}_2\text{O}$  [см. (IV, 126)].

Мы сделали оценку для координат, найденных из трехмерного  $\Phi$ -ряда. Однако в  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  положение атома хлора было найдено по трехмерному  $\Phi^2$ -ряду. Следовательно, здесь нужно применить формулу (IV, 134а). Здесь  $2b = 0,26$ ; обрыв влияет намного меньше, практически — только на знаменатель. Соответствующее  $q_4$  находим по табл. 11: при  $B=2$  и  $(\sin \vartheta/\lambda_{\text{обр}}) = 0,55$   $q_4 = 0,65$ . Значит,  $2b_{\text{эф}} = 0,26/0,65 = 0,40$ . В знаменателе  $(Z_i Z_j)^x$  есть  $(Z_{\text{Co}} \cdot Z_{\text{Cl}})^x$ , так как пик  $\Phi^2$ -ряда соответствует расстоянию  $\text{Co}-\text{Cl}$ . Подставляя численные значения, получим:  $(27 \cdot 17)^{0,78} = 120$ ;  $\Omega = 221 \text{ \AA}^3$ ;  $\sqrt{\Omega} = 14,9$ . Числитель формулы (IV, 134а) содержит удвоенное число произведений по всем парам атомов, в том числе и квадраты значений, соответствующих каждому атому, всего  $n^2$  членов, если в ячейке  $n$  атомов. В ячейке содержится  $2\text{Co}$ ,  $4\text{Cl}$  и  $4\text{H}_2\text{O}$ ; следовательно, числитель равен  $4(27^2)^{1,29} + 16(17^2)^{1,29} + 16(8^2)^{1,29} + 16(27 \cdot 17)^{1,29} + 16(27 \cdot 8)^{1,29} + 32(17 \cdot 8)^{1,29} = 116\,000$ . Корень  $\sqrt{116\,000} = 340$ . В итоге получим:  $\Delta r_{\text{Co}-\text{Cl}} = 0,42 \cdot \frac{0,40}{14,9} \cdot \frac{340}{120} = 0,03 \text{ \AA}$ . Это — величина ошибки в межатомном расстоянии.

Сравнение отношений высот пиков экспериментальных синтезов с теоретическими значениями по формулам (IV, 75) и (IV, 76) дает вполне удовлетворительное совпадение.

Структуры дигидратов хлоридов переходных металлов родственны расшифрованным рентгенографически структурам  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  и  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Соответствующие данные приведены в табл. 16; на рис. 138 изображены все эти структуры. Простейшая структура этого типа,  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , в силу ионного характера связи и шаровой симметрии частицы  $\text{NH}_3$  (которая, как и во многих других структурах, принимается здесь вращающейся), обладает ромбической ячейкой и

высокой симметрией. В следующих структурах с центральным атомом марганца, железа, кобальта или никеля сохраняется правильный октаэдр

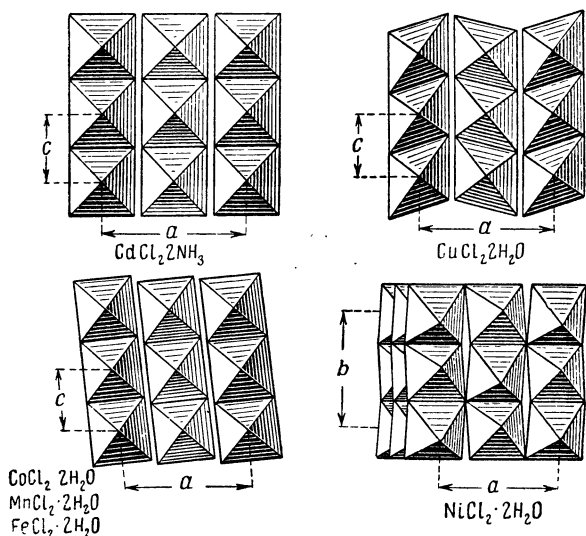


Рис. 138. Сходство мотива группы структур.

$\text{MeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , однако характер связи  $\text{Me}-\text{Cl}$  изменяется, и при переходе от дигидрата хлорида кобальта к такому же соединению никеля происходит морфотропный скачок.

Таблица 16

Элементарная ячейка и симметрия некоторых соединений типа  $\text{MeCl}_2 \cdot \text{X}_2$

Структура	Симметрия	Параметры решетки, Å			
		a	b	c	$\beta$
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$Cmm$	8,18	8,29	3,96	
$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	} $C2/m$	7,40 <sub>3</sub>	8,77 <sub>0</sub>	3,70 <sub>1</sub>	98°05'
$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		7,33	8,57	3,60	98°
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		7,31 <sub>5</sub>	8,54 <sub>4</sub>	3,58 <sub>1</sub>	97°30'
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$I2/m$	6,97	$c = 8,82$	$b = 6,90$	91°30'
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$Pbmn$	7,38	8,04	3,72	

Казалось бы, цепи таких правильных октаэдров могут быть, как в  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , упакованы в ромбическую ячейку. Однако наличие молекулы воды в двух свободных вершинах октаэдра и ее взаимодействие с ионами хлора соседних цепей, с двумя из которых она образует водородные связи, делает структуры с марганцем, кобальтом, железом, никелем моноклиными, причем в первых трех двойные оси совпадают с двойными осями молекул воды и, таким образом, водородная связь находит макропроявление в симметрии структуры. Иная природа центрального атома-комплексообразователя — никеля привела в итоге к иной упаковке цепей из октаэдров в  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При

переходе к дигидрату хлорида меди [9] изменяется уже не только упаковка октаэдров, но и строение самого октаэдра — ясно проявляется стремление атома меди создавать плоские квадратные комплексы. Хотя расположение атомов хлора вокруг атома меди несимметрично, ромбическая симметрия структуры достигается вследствие выгодной взаимной упаковки цепей.

Разобранная совокупность структур представляет собой интересный пример устойчивости структурного мотива, определяемого в основном октаэдрическим строением координационного полиэдра. При этом различия в характере центрального атома еще недостаточны, чтобы изменить весь план строения структуры, но оказываются при переходе  $\text{Co—Ni—Cu}$  достаточными для того, чтобы изменять ее симметрию и исключить наличие полного изоморфизма.

#### § 4. Электронографические исследования плотноупакованных структур

Плотнейшие шаровые упаковки. Укладка атомов в очень большом числе ионных кристаллов и металлических фаз основана на принципе плотной упаковки [1, 9; 10]. Использование этого принципа сильно облегчает расшифровку структур такого рода, резко сокращая число возможных вариантов, подлежащих проверке методом проб или путем построения рядов.

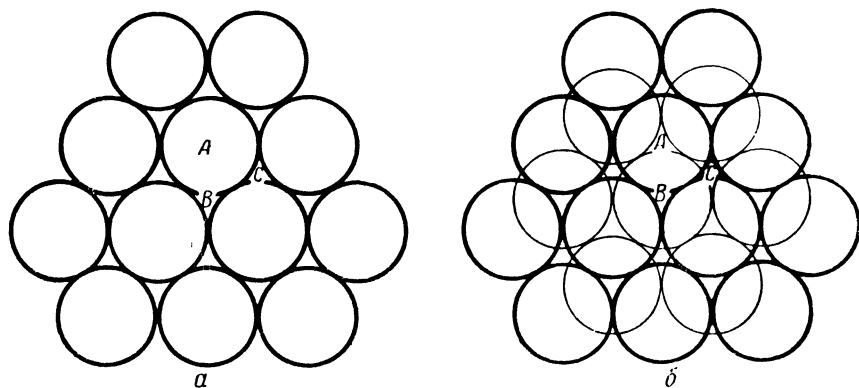


Рис. 139. Плотная упаковка одного (а) и двух (б) слоев.

На один слой шаров, упакованных на плоскости плотнейшим образом, центры которых обозначены буквой *A* на рис. 139, *a*, можно наложить другой такой же слой. Чтобы и пространственная упаковка была плотнейшей, шары следующего слоя должны накладываться на промежутки между шарами нижнего слоя. Число промежутков *B* и *C* вдвое больше числа шаров, поэтому при наложении следующего слоя возможно два варианта, которые, однако, в принципе неотличимы, пока речь идет о взаимном расположении двух слоев. Пусть второй слой занял положение *B*. Тогда третий слой (рис. 139, *б*) может занять лишь положения *C* или *A*.

Любые способы наложения шаров можно описывать последовательностью букв *A*, *B* и *C*, причем при плотной упаковке рядом не могут стоять две одинаковые буквы. Простейшая упаковка — плотнейшая гексагональная — описывается как *ABABAB*... (рис. 140, *a*) и имеет период в два слоя,  $n=2$ ; плотнейшая кубическая упаковка (рис. 140, *б*) *ABCABC*...,  $n=3$ ; в топазовой упаковке *ABAC*...  $n=4$  (рис. 140, *в*), в рамзаитовой *ABCACB*...  $n=6$  (рис. 140, *г*).

С возрастанием  $n$  при одном и том же его значении появляется все больше возможностей чередования слоев. Разбор всех этих возможностей, а также симметрии возникающих упаковок дан в монографии Н. В. Белова [1, 9]. Промежутки между шарами в пространственной упаковке, которые могут быть заполнены шарами меньшего диаметра (или могут оставаться пустыми) имеются двух сортов. Наложив на первый слой *A* (рис. 139, *б*) второй слой *B*, получим под шарами *B* тетраэдрическую полость — она окружена четырьмя шарами по тетраэдру. Октаэдрические полости (под буквой *C*, рис. 139, *б*) окружены шестью шарами — по октаэдру. Соединяя центры окружающих данную полость шаров прямыми, получим основные координационные полиэдры — октаэдр и тетраэдр, которые являются элементами строения многих структур и наглядно используются при моделировании [1, 9].

Обычно роль крупных шаров в структуре играют анионы, имеющие, как правило, большой радиус, в полостях же того или иного рода размещаются меньшие по размеру катионы.

Первым примером использования принципа плотной упаковки в электронографии (и одними из первых электронографических структурных исследований вообще) были работы З. Г. Пинскера [11, 12; 1, 4; 13], нашедшего различные новые модификации в структурах галогенидов кадмия при помощи метода проб. Например, одна из модификаций  $CdJ_2$  описывается символом  $A_m B A_m C A_m B A_m C \dots$ , где  $m$  указывает на расположение катионов кадмия в октаэдрических полостях между *A* и *B* (*A* и *C*) слоями анионов иода.

Структура одного из нитридов железа [14]. Электронографические исследования нитридов железа [14—16] являются хорошим примером использования принципа плотной упаковки. Препараты нитридов были получены следующим образом. Возгонкой на подогретую каменную соль с последующим отжигом приготавливались ориентированные монокристалльные пленки железа. Азотирование пленок проводилось в токе аммиака. В зависимости от температуры и длительности процесса возникали различные нитридные фазы. Вследствие

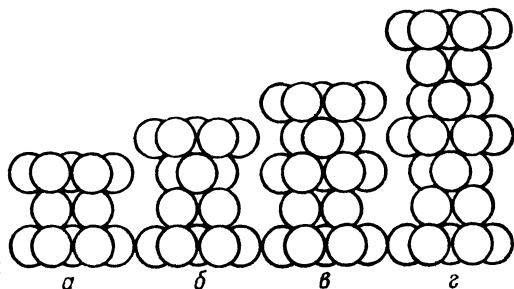


Рис. 140. Примеры плотных упаковок (вид сбоку):

*a* — гексагональная упаковка, *б* — кубическая, *в* — топазовая, *г* — рамзаитовая.

монокристалльного характера исходных пленок можно было проследить структуру возникающих фаз и ориентацию их относительно решетки  $\alpha$ -Fe и тем самым установить характер фазового перехода.

Кроме известных по рентгенографическим данным [17] нитридов  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\gamma$ '- $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  и  $\text{Fe}_2\text{N}$  с большой ячейкой, был найден гексагональный нитрид с малой ячейкой  $a=2,765\text{\AA}$ ,  $c=4,41\text{\AA}$  (электроннограмма XXXIV).

При плотнейшей упаковке атомов железа ( $r=1,26\text{\AA}$ ) и периоде  $c=4,41\text{\AA}$  упаковка не может быть иной, кроме как двухслойной:  $ABAB\dots$ . Плотнейшая упаковка может быть, как это почти всегда

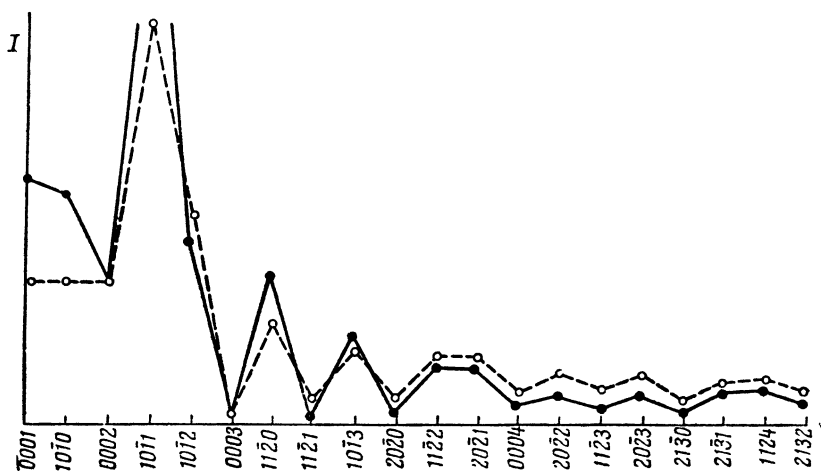


Рис. 141. Сравнение экспериментальных (сплошная линия) и вычисленных (штриховая линия) интенсивностей для структуры  $\text{Fe}_2\text{N}$  (в условных единицах).

наблюдается, раздвинута находящимися в ее пустотах атомами (азота). Остается установить, внедрены ли эти атомы в октаэдрические или в тетраэдрические полости. Выбор между этими двумя вариантами легко осуществить расчетом интенсивностей отражений, которые в электронографии достаточно чувствительны к положениям легких атомов — в данном случае азота. Было выяснено, что азот занимает октаэдрические полости. Таким образом, этот нитрид  $\text{Fe}_2\text{N}$  принадлежит к структурному типу  $\text{CdJ}_2$ , характеризующемуся заполнением через слой всех октаэдрических пустот:  $A_m B A_m B: \dots$

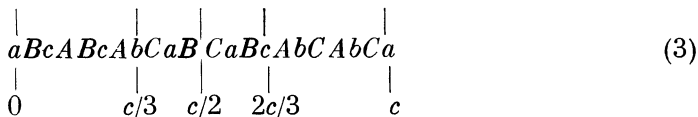
Слой Fe в идеальном случае имеют координату  $z$ , равную  $1/4$  и  $3/4$ ; на высоте  $z=0$  располагаются атомы азота. Ввиду заполнения слоев через один можно было ожидать смещения атомов железа из идеальных положений. Для выяснения этого, ввиду простоты структуры, оказалось возможным использовать одномерный синтез (IV, 29), т. е. проекцию потенциала на ось  $c$ . Эта проекция и была построена (по амплитудам  $F_{00l}$  с  $l$  от 1 до 6). В результате было получено, что  $z_{\text{Fe}}=0,255$ . Следовательно, атомы азота слегка раздвигают упаковку атомов железа.

Сопоставление теоретических и экспериментальных интенсивностей, свидетельствующее о правильности найденной модели, дано на рис. 141.



например,  $A-A$ ,  $A-a$ ,  $B-B$  (атомы  $A$ ,  $a$  имеют координаты  $00z$ ; атомы  $B$ ,  $b$  — координаты  $1/3, 2/3, z$  и атомы  $C$ ,  $c$  — координаты  $2/3, 1/3, z$ ). Сечение  $P(00z)$ , изображенное на рис. 142, не имеет максимума на  $1/2$ ; следовательно, расстояний  $c/2$ , т. е.  $a_1a_3$  и аналогичных им в структуре нет, и атомы  $a_3$ ,  $b_3$  и  $c_3$  должны быть выброшены из последовательности (2). Оставшаяся девятислойная упаковка атомов висмута действительно имеет ромбоэдрическую симметрию. Другой, менее возможный вариант, не согласовывался с картиной сечения  $P(00z)$ .

Следовательно, упаковка такова:



Она состоит из трех семислойных пакетов с формулой  $\text{Bi}_3\text{Se}_4$ , смещенных относительно друг друга по ромбоэдрическому закону. Пространственная группа этого соединения  $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ . Параметры атомов,

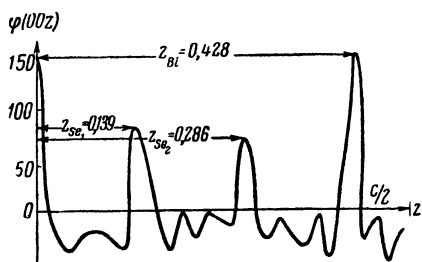


Рис. 142. Одномерное сечение  $P(00z)$  для структуры  $\text{Bi}_3\text{Se}_4$  (относительные единицы).

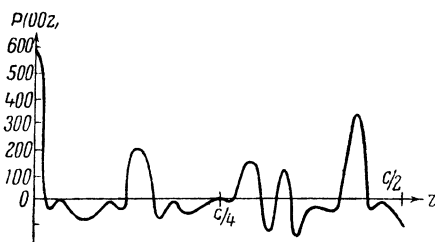
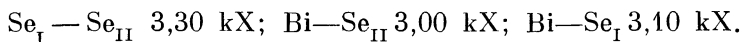


Рис. 143. Распределение  $\varphi(00z)$  в структуре  $\text{Bi}_3\text{Se}_4$  — одномерное сечение вдоль оси  $c$  (относительные единицы).

найденные из  $\Phi^2$ -ряда (рис. 142), были еще более уточнены построением функции  $\varphi(00z)$ , изображенной на рис. 143. Кратчайшие расстояния в структуре  $\text{Bi}_3\text{Se}_4$  оказались следующими:



Расчет интенсивностей отражений подтвердил правильность выбранной модели. Вследствие большой величины периода с точность определения расстояний невелика, однако ошибка не превышает 0,1 кХ.

Исследование этой сложной упаковки является также примером установления химической формулы диффракционным методом, в данном случае электронографическим.

Определение структуры  $\text{CsNiCl}_3$  [20]. От препаратов,готавливаемых высушиванием водного раствора  $\text{CsNiCl}_3$ , были получены снимки одного типа — электронограммы поликристалла (электронограмма XXXVI). Из рентгенографических данных известна структура сходного по формуле соединения  $\text{CsCuCl}_3$ , имеющая гексагональную ячейку с  $a = 7,20 \text{ \AA}$  и  $c = 18,00 \text{ \AA}$ . Сравнение межплоскостных расстояний



$\text{CsNiCl}_3$  и  $\text{CsCuCl}_3$  позволило установить ячейку  $\text{CsNiCl}_3$ . Оказалось, что структура  $\text{CsNiCl}_3$  также гексагональная, период  $a = 7,17 \text{ kX}$ , что близко к соответствующему периоду  $\text{CsCuCl}_3$ , но  $c = 5,92 \text{ kX}$  — почти втрое меньше. Расчет числа молекул в ячейке, согласно измеренной пикнометрически плотности  $\sigma = 3,62 \text{ г/см}^3$ , дал  $n = 1,93 \approx 2$ . Наблюдались погашения  $hh2\bar{h}l$  и  $000l$  при  $l \neq 2n$ . Им соответствуют три возможные пространственные группы:

$$D_{6h}^4 — C6/mmm, C_{6v}^4 — C6mc$$

и

$$D_{3h}^4 — C\bar{6}2c.$$

В структурах соединений  $\text{ABX}_3$  (и некоторых других) часто осуществляется совместная плотная упаковка атомов  $A$  и  $X$ , если близки их размеры. Размеры ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Cs}^+$  удовлетворяют этому требованию:  $r_{\text{Cl}} = 1,8 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Cs}} = 1,65 \text{ \AA}$ . Период  $a$  ячейки  $\text{CsNiCl}_3$  почти в точности равен удвоенной сумме этих величин. Период  $c$  равен удвоенной высоте тетраэдра, в вершинах которого находятся четыре атома хлора ( $2 \cdot 2,96 = 5,92$ ). Следовательно, структура построена из слоев  $\text{CsCl}_3$  (рис. 144, *a*), в промежутках между которыми, очевидно, размещены ионы никеля. Размер ионов  $\text{Ni}^{2+}$  таков, что они могут быть расположены только в октаэдрических полостях, причем ясно, что соседями ионов  $\text{Ni}^{2+}$  могут быть только ионы  $\text{Cl}^-$ . Это приводит к модели структуры, изображенной на рис. 144, *б*, которой соответствует федоровская группа  $D_{6h}^4$ .

Методом кратных экспозиций были оценены интенсивности более 50 рефлексов; 15 из них относятся к зоне  $hk0$ . По этим амплитудам, снабженным знаками, рассчитанными согласно модели рис. 144, *б*, оказалось возможным найти проекцию потенциала  $\varphi'(xy)$  на плоскость  $ab$  (рис. 145). Из этого синтеза найдено значение  $x_{\text{Cl}} = 0,156$ , несколько отличающееся от идеального параметра  $x = 1/6$ , который соответствовал бы упаковке в слое точно равных шаров. Сопоставление  $|\Phi_{\text{ансп}}|^2$  и  $|\Phi_{\text{выч}}|^2$  для всех отражений дало хорошие результаты и подтвердило выбранную модель структуры.

Окружением атома никеля является октаэдр из ионов хлора; расстояния  $\text{Ni—Cl}$  равны  $2,43 \text{ kX}$ , что свидетельствует о ковалентном

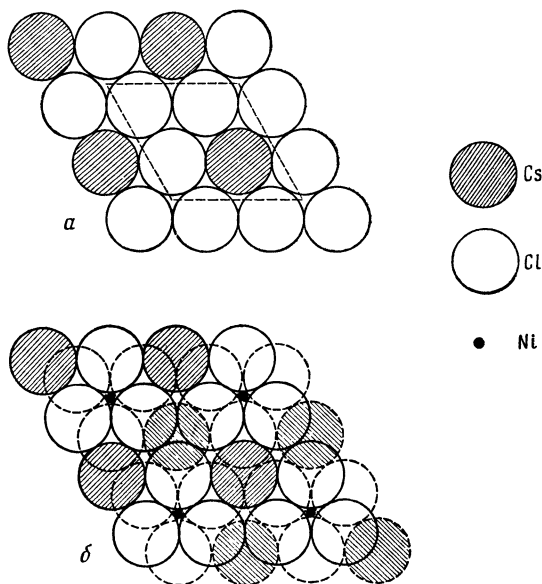


Рис. 144.

*a* — схема слоя состава  $\text{CsCl}_3$  в структуре  $\text{CsNiCl}_3$ ; пунктиром обозначены границы ячейки; *б* — наложение двух слоев и размещение никеля в октаэдрических полостях.

характере связи и совпадает с расстоянием, найденным для связи Ni—Cl в структуре  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (см. стр. 265). Атом цезия окружен

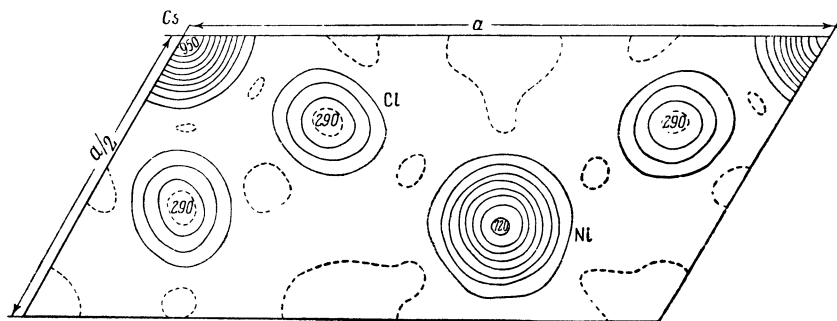


Рис. 145. Проекция потенциала структуры  $\text{CsNiCl}_3$  на плоскость  $ab$  (в относительных единицах).

в плоскости шестью атомами хлора (рис. 144) на расстояниях  $3,38 \text{ \AA}$ , сверху и снизу с ним соприкасаются еще по три атома хлора на расстояниях  $3,69 \text{ \AA}$ . Эти 12 атомов хлора образуют вокруг атома цезия координационный полиэдр — кубооктаэдр, часто встречающийся в плотноупакованных структурах.

## § 5. Локализация атомов водорода в кристаллических структурах электронографическим методом

Изучение положения и функций атомов водорода в кристаллических структурах является одной из наиболее актуальных задач современного структурного анализа. Некоторые интересные вопросы кристаллохимии водорода (см., например, [21, 22]) существенны для развития кристаллохимии органических соединений в целом. Особое внимание привлекает проблема водородной связи, которая не может быть решена без экспериментальных структурных исследований.

Возможности диффракционных методов структурного анализа в изучении атомов водорода в кристаллических решетках. Основной диффракционный метод — рентгенография — при применении его к задаче локализации атомов водорода встречает большие трудности. Атом водорода содержит наименьшее число электронов (один) и рассеивает рентгеновы лучи слабее атомов любого другого элемента. При этом электронное облако атома водорода является относительно наиболее размытым по сравнению с распределением электронов в других, более тяжелых атомах. Поэтому  $f_p$ -кривая водорода падает наиболее быстро по сравнению с единичными, т. е.  $f_p/Z$ -кривыми других атомов. Это еще усугубляется тепловым движением атома водорода, которое вследствие малой массы протона характеризуется большими среднеквадратичными смещениями, чем тепловое движение более тяжелых атомов.

Поэтому температурный фактор для атомов водорода больше, чем для других атомов. Другим осложнением может явиться отвлечение части электронного облака водорода на ковалентную связь. Все это приводит к тому, что при  $(\sin \vartheta/\lambda) > 0,5$ , т. е.  $d < 1\text{Å}$ , в интенсивностях рентгеновских отражений доля рассеяния от атомов водорода становится ничтожной.

Критерий обнаруживаемости атомов — значение электронной плотности в центре атома — составляет для водорода, согласно экспериментальным данным, а также теоретическим подсчетам [IV, 6]  $\rho(0)_{\text{H}} = 0,6-0,7$  эл/Å<sup>3</sup>. Для углерода  $\rho(0)_{\text{C}} = 7-10$  эл/Å<sup>3</sup>. Таким образом, при отличии  $Z$  в 6 раз обнаруживаемость водорода оказывается более чем на порядок (в 12—15 раз) меньше таковой для атома углерода. В обычных рентгенографических исследованиях органических кристаллов волны ошибок и обрыва оказываются выше слабых пиков водородных атомов, которые поэтому не могут быть замечены.

Однако при высокой точности измерения амплитуд эти атомы обнаруживают себя в виде «языков» электронной плотности более тяжелых атомов. Тщательное выполнение эксперимента, применение низкотемпературной съемки и особенно методический прием вычитания пиков тяжелых атомов (непосредственно или путем построения разностных рядов) дают все же возможность рентгенографически фиксировать водород. На рис. 146 приведена разностная проекция электронной плотности салициловой кислоты, на которой оставшиеся пики соответствуют атомам водорода [23].

Если эти пики выявляются более или менее уверенно, то точность определения положения максимума незначительна, причем, повидимому, не последнюю роль играют и систематические ошибки. Мы уже останавливались выше (в § 10 главы IV) на том, что для точности определения координат атомов существенна величина второй производной.

Подсчет ее по формуле (IV, 46) с подстановкой туда атомного фактора  $f_{\text{pT}}$  водорода с температурным множителем при  $B=4$  дает:

$$\frac{\partial^2 \rho_{\text{H}}}{\partial x^2} = 4,6 \text{ эл/Å}^5.$$

Такой же подсчет для углерода приводит к значению 144 эл/Å<sup>5</sup>. Таким образом, вероятная ошибка в определении положения атома водорода будет примерно в 30 раз больше, чем ошибка в определении атомов углерода. Правда, эту разницу в точности можно уменьшить в разностных рядах, удаляя из синтеза вместе с пиками тяжелых атомов их волну обрыва (см. стр. 238). При высокой точности измерения амплитуд ( $b \leq 0,1$ ), когда тяжелые атомы определяются с точностью  $\Delta x \approx 0,004-0,006$  кX, значение  $\Delta x_{\text{H}}$  будет порядка 0,1 кX. Такое значение точности приводится в исследовании салициловой кислоты [23]. В исследовании  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , проведенном при низких температурах, указано  $\Delta x_{\text{H}} = 0,07$  кX (при  $\Delta x_{\text{N}}, \text{O} = 0,004$  кX) [24].

Однако в этих работах, так же как и в некоторых других, где использовался метод вычитания пиков, расстояния С—Н оказываются в среднем на 0,15 кХ короче стандартного значения 1,08—1,09 кХ; примерно на столько же уменьшены расстояния О—Н. Не видно никаких физических обоснований для предположений (сделанных, например, в работе Кокрэна [23]), что максимум электронной плотности может не совпадать с положением протона, являющегося центром притяжения. Более вероятно другое объяснение. Малая кривизна пика водорода делает чрезвычайно чувствительным положение его максимума к принятой форме вычитаемого пика тяжелого атома, которую обычно выбирают сферически симметричной.

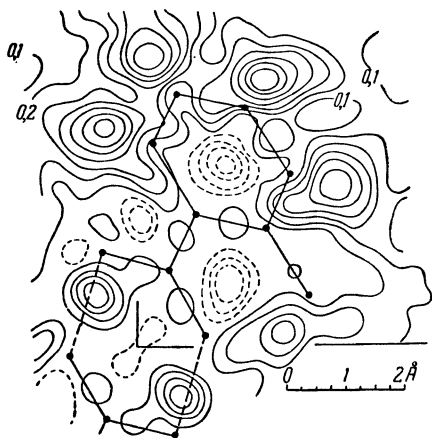


Рис. 146. Разностная проекция Фурье электронной плотности салициловой кислоты.

Вычтены пики атомов углерода и кислорода, положения которых обозначены точками. Оставшиеся пики — атомы водорода. Линии уровня проведены через 0,1 эл/Å<sup>2</sup>.

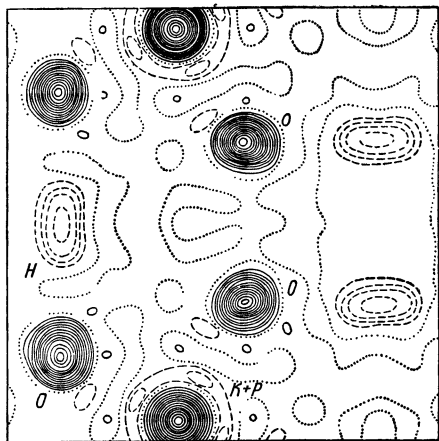


Рис. 147. Проекция «ядерной плотности» (т. е. рассеивающей способности нейтронов ядрами) структуры  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Пики К и Р проектируются в один общий пик. Между вторыми по силе пиками О расположены вытянутые пики Н, имеющие отрицательный знак, в соответствии со знаком рассеивающей способности нейтронов протоном.

После вычитания такого пика излишек электронного облака (т. е. излишек против сферической симметрии), отвлеченный на ковалентную связь с водородом и находящийся посреди линии связи, добавляется к пику атома водорода и «подтягивает» его к себе, «укорачивая» тем самым искомое расстояние [25].

Несмотря на указанные трудности, рентгенографические исследования в этой области отнюдь не являются бесперспективными: при их помощи были получены, в частности, интересные данные о тепловом движении атомов водорода, их ионизации и т. д.

Существенные достижения имеются за последние годы в нейтронографическом изучении положения атома водорода в кристаллах. Рассеивающая способность протона (или дейтерия) по порядку величины такая же, как и у ядер других атомов (независима от  $Z$ ). Методом

проб и ошибок нейтронографически было установлено наличие двух равновероятных положений протонов в структуре льда, исследованы положения их в галогенидах аммония и т. д. Точность этих определений порядка 0,02 кХ. Спад функции рассеяния в нейтронографии обуславливается лишь действием температурного фактора, поэтому нейтронография удобна для изучения характера теплового движения атомов. В последнее время в нейтронографии применяют и синтез Фурье. Построение синтеза Фурье дает картину «ядерной плотности», т. е. среднего во времени распределения положений колеблющихся ядер. В соответствии со знаком атомного фактора, атомам (ядрам) отвечают пики или провалы картины распределения. На рис. 147 дана картина синтеза Фурье структуры  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  [IV,4], где пики К и Р, О положительны, а Н — отрицателен, в соответствии со знаком рассеивающей способности нейтронов протоном. Водород, участвующий в водородной связи  $\text{O} \dots \text{H} - \text{O}$ , занимает при температуре выше точки Кюри этого вещества два равновероятных положения, вследствие чего пик его вытянут.

Положительными сторонами нейтронографии в отношении изучения водорода в кристаллических решетках являются: отсутствие ограничений в атомных номерах других атомов, входящих в данное соединение, хорошая точность, возможность наглядно вскрывать особенности, связанные с замещением водорода на дейтерий (поскольку атомный фактор при этом изменяет не только величину, но и знак). Отрицательные стороны метода — необходимость изотопической чистоты состава образцов, сложность и трудоемкость измерений интенсивностей, сильное влияние обрыва на ряды Фурье вследствие медленного падения  $f_{\text{H}^1}$ -кривых. Нейтронографические исследования дают сведения о положениях ядер и об их тепловом движении, тогда как рентгенография и электронография заключают в себе возможности изучения электронных оболочек атомов в кристалле и их силового поля.

Прежде чем перейти к обсуждению возможностей электронографии в изучении водородных атомов в кристаллах, отметим, что для этих целей много важных сведений дают другие физические методы — спектроскопия, метод ядерного магнитного резонанса, рассмотрение которых выходит, однако, за рамки нашего изложения.

Электронография — первый диффракционный метод, при помощи которого были фиксированы атомы водорода в кристаллах. Возможности ее в этом отношении вытекают из физической природы метода: рассеяние электронов потенциалом решетки зависит прежде всего от распределения положительных зарядов — ядер, а также от экранирующего действия электронных оболочек.

Используя метод диффракции электронов, В. Е. Лашкарев и И. Д. Усыскин еще в 1933 г. определили методом проб и ошибок расстояние N—N в кристаллическом хлористом аммонии [26; I, 2]. Позже диффракция электронов была применена для исследования парафина [27]. Методом проб и ошибок было установлено, что наилучшее совпадение экспериментальных и вычисленных интенсивностей полу-

чается при расположении атомов водорода на расстоянии  $1,10\text{--}1,40 \text{ \AA}$  от атома углерода (при тетраэдрическом угле  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ ).

Применение в электронографии метода Фурье дало возможность, в частности, ясно выявлять атомы водорода. Впервые это было показано на примере исследования парафина [28; III, 30] — см. рис. 7 (гл. I), рис. 148. Далее метод Фурье для локализации атомов водорода был использован в электронографических исследованиях уротропина и мочевины [II, 10; 29], дицетила [II, 7], борной кислоты [30] и других веществ (рис. 149 и 150).

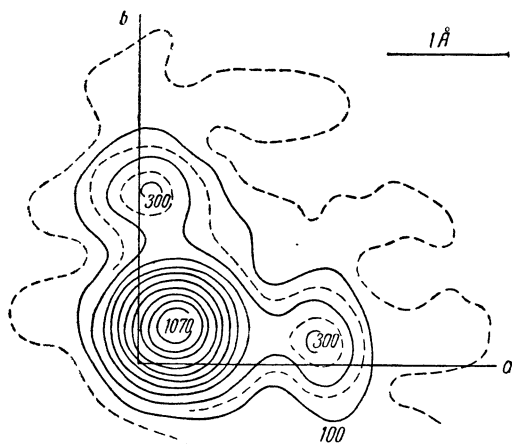


Рис. 148. Сечение потенциала молекулы парафина  $\varphi(xy^{1/4})$ , дающее строение группы  $\text{CH}_2$  (в условных единицах).

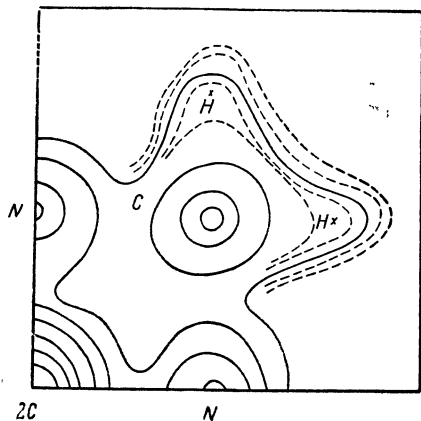


Рис 149. Проекция потенциала молекулы уротропина  $\varphi'(xy)$  (в условных единицах).

Крестиками обозначены положения атомов водорода, найденные после вычитания пика атома углерода.

Общее свойство хорошей обнаруживаемости легких атомов в электронографии в присутствии тяжелых выражают в отношении водорода следующие величины [31] (см. табл. 8, стр. 210): потенциал в центре атома водорода  $\varphi(0)_{\text{H}} \approx 30\text{--}35$  в; в центре атома углерода  $\varphi(0)_{\text{C}} \approx 150$  в. Отношение этих величин составляет примерно 4,5 при отношении атомных номеров  $Z$ , равном 6:1 (в рентгенографии, как указывалось выше, отношение высот пиков электронной плотности этих атомов равно примерно 12—15). Ионизация водорода увеличивает его обнаруживаемость. При точности определения амплитуд  $b = 0,2\text{--}0,3$  (т. е. при визуальной оценке интенсивностей) атомы водорода выявляются на синтезах Фурье потенциала достаточно уверенно при помощи двумерных и тем более трехмерных рядов.

Следует отметить, что в отношении определения водорода в структурном анализе вообще существует дополнительная трудность: расстояния до него — порядка  $1 \text{ кX}$  — являются кратчайшими из всех возможных межатомных расстояний. Поэтому в случае применения метода проекций, когда на расстояниях порядка  $0,7 \text{ кX}$  редко разделяются даже тяжелые атомы, можно рассчитывать на образование изолированного пика водорода лишь при направлении проектирования, перпенди-

кулярном к направлению связи. Если направление проектирования заметно отклоняется от перпендикулярности, то атомы водорода выявляются лишь в виде «язычков» потенциала ближайшего тяжелого атома (рис. 149). В таком случае определение их положения возможно лишь путем вычитания пика этого тяжелого атома, или непосредственно из картины синтеза, или путем построения разностных рядов. На трехмерных рядах Фурье-потенциала атом водорода дает изолированные пики во всех случаях.

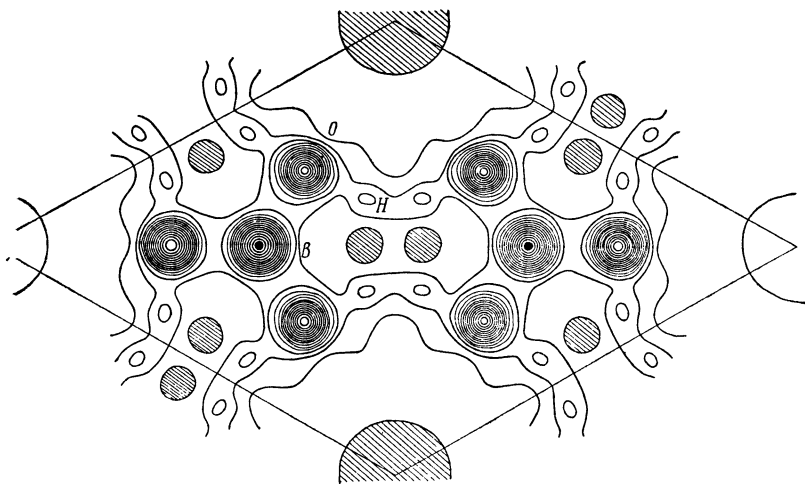


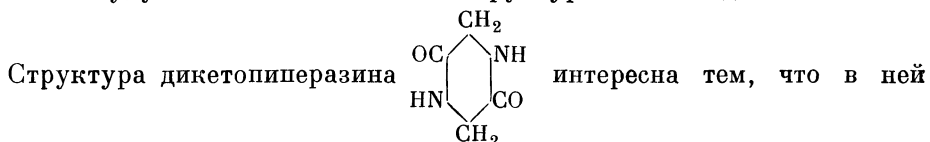
Рис. 150. Проекция на плоскость  $xy$  распределения потенциала в слое структуры борной кислоты.

Кривизна пика потенциала водорода примерно в 4 раза меньше, чем у углерода; во столько же раз меньше и точность определения координат. Используя формулы (IV, 120г) и (IV, 122г), можно оценить значение  $\Delta x_{\text{H}}$  в органических соединениях со средним атомным номером  $Z$  тяжелого атома, равным 7. Для этих соединений на один атом приходится в среднем объем  $20 \text{ \AA}^3$ , т. е.  $\sqrt{n/\Omega} \approx 0,22$ , а  $\sqrt{n/S} \approx 0,5$ . Тогда ошибка в определении координат атомов водорода будет равна примерно

$$\begin{aligned} \Delta x_{\text{H}_{\text{трехм}}} (\text{kX}) &\approx 0,08 \cdot b_{\text{эф}}; \\ \Delta x_{\text{H}_{\text{двум}}} (\text{kX}) &\approx 0,3 \cdot b_{\text{эф}}. \end{aligned} \quad (4)$$

При использовании метода кратных экспозиций, когда  $b = 0,2$  и для обрыва ряда при  $\sin \vartheta/\lambda = 0,65$ , величина  $\Delta x_{\text{H}_{\text{трехм}}} \approx 0,03 \text{ kX}$ ,  $\Delta x_{\text{H}_{\text{двум}}} \approx 0,05 \text{ kX}$ . Эти цифры могут быть улучшены более чем вдвое при увеличении точности измерений амплитуд (например, микрофотометрированием) и уменьшении обрыва. Отметим, что электронографическому методу доступна локализация водородных атомов в структурах, содержащих атомы с  $Z$  порядка 20—30. Таким образом, электронография водорода имеет преимущества перед рентгенографией и лишь несколько уступает нейтронографии в отношении точности определений.

Локализация атомов водорода в структуре дикетопиперазина [31—33]. Экспериментальные данные. Это исследование, как и большинство проведенных до сих пор электронографических исследований такого рода, включает в себе по существу лишь последний этап полного структурного определения — этап детального уточнения кристаллической структуры, поскольку сведения о положении «тяжелых» атомов имеются заранее и остается выявить лишь атомы водорода. Конечно, вполне возможна локализация водородных атомов и в кристаллах с неизвестной структурой, тогда неизбежными будут все этапы обычного структурного исследования.



имеются атомы водорода, как образующие водородные связи, так и не образующие их. Эта структура представляет интерес и в связи с важной ролью дикетопиперазиновых группировок в строении белка.

На рис. 151 показано установленное в рентгенографической работе Кори [34] размещение атомов углерода, азота и кислорода в ячейке. Молекулы уложены цепями в двух «этажах» (слоях). Положение атомов азота и кислорода соседних молекул друг против друга на расстоянии 2,85 Å указывало на наличие водородной связи между этими атомами.

Препараты, приготовленные из водного раствора, представляли собой пластинчатую текстуру с гранью (010), параллельной подкладке. В соответствии с этим, электронограммы «косых текстур» вследствие перпендикулярности оси  $b$  (и  $b^*$ ) к подложке обладали словесными линиями (электронограмма XXXVII).

Размеры элементарной ячейки следующие (в кХ; в скобках приведены рентгенографические данные [34]):

$$\begin{aligned} a &= 5,23_0 \pm 0,004 & (5,19_2) \\ b &= 11,43 \pm 0,03 & (11,50) \\ c &= 3,96_3 \pm 0,003 & (3,96_4) \\ \beta &= 81^\circ 55' \pm 10' & (83^\circ \pm 1^\circ) \end{aligned}$$

На электронограммах наблюдались погашения рефлексов  $h0l$  при  $h \neq 2n$ , что подтверждает найденную в работе [34] пространственную группу  $C_{2h}^5 - P2_1/a$ , характеризуемую, наряду с указанными, еще погашениями  $k \neq 2n$  для рефлексов  $0k0$ . В данном случае рефлексы типа  $0k0$ , расположенные по оси текстуры  $b^*$ , были недоступны для наблюдения на снимках типа «косых текстур».

Оценка интенсивностей была произведена по методу кратных экспозиций. Были получены серии снимков при перпендикулярном положении препарата к пучку (для выявления колец  $h0l$ ) с отношением последовательных экспозиций  $\sqrt{2} \approx 1,4$ . Снимки типа «косых текстур» с полным набором рефлексов  $hkl$  экспонировались с отношением 1:2. В среднем ошибка в определении локальной интенсивности отражений  $I'$



составляет около 30%, что дает для ошибки в значении амплитуд  $\Phi$  величину  $b \approx 15\%$ .

Переход от наблюдаемых значений локальных интенсивностей  $I'_{hkl}$  к  $|\Phi_{hkl}|$  осуществлялся по формуле (III, 83). Всего на электронограммах было зафиксировано около 280 отражений. Однако в 25 из них (в большинстве случаев — слабых) сливались по два рефлекса.

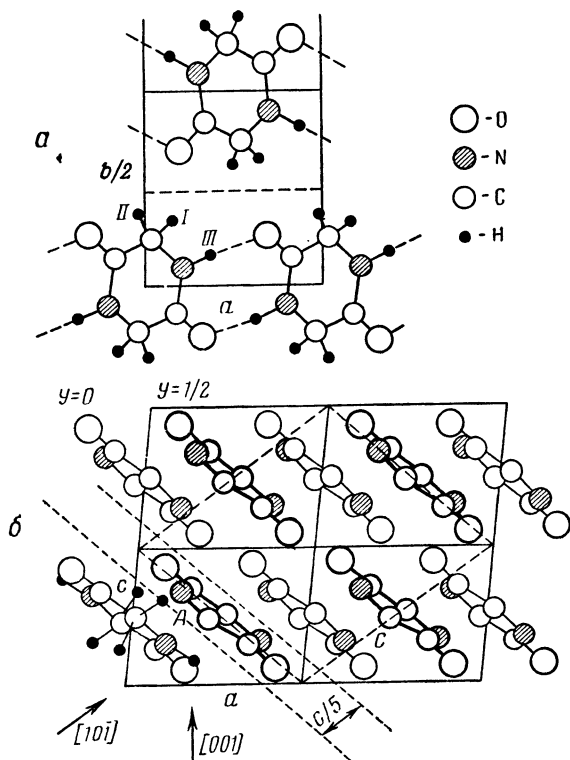


Рис. 151. Структура дикетопиперазина в двух проекциях:

$a$  — вдоль оси  $c$ ,  $b$  — вдоль оси  $b$  (четыре элементарные ячейки).

В этих случаях экспериментальное значение интенсивности делилось в отношении, определяемом теоретическим расчетом этой пары амплитуд, причем если одна из амплитуд оказывалась заметно меньше, то она отбрасывалась. Кроме того, в ряды были введены не наблюдавшиеся экспериментально три теоретические амплитуды  $0k0 : 020, 040, 060$ , округленные по сравнению с вычисленными значениями. Таким образом, всего в расчетах было использовано 294 симметрически независимых амплитуды.

Знаки амплитуд

$$\Phi_{hkl} = \sum_i f_{эл_i} A_i, \quad (5a)$$

где

$$A_i = \begin{cases} 4 \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi ky & \text{при } h + k = 2n, \\ -4 \sin 2\pi (hx + lz) \sin 2\pi ky & \text{при } h + k \neq 2n, \end{cases} \quad (5б)$$

рассчитывались на основании модели рис. 151 [34], и затем уточнялись с учетом рассеяния атомами водорода. В табл. 17 даны значения амплитуд  $\Phi_{hko}$ , вычисленных по формулам (5) (в  $p$ -единицах, согласно значениям  $f_{эл}$  в табл. 1 приложения III), умноженные на 25.

Для сравнения с теоретическими значениями экспериментальные значения амплитуд были нормированы по соотношению (IV, 63)

$$\sum |\Phi_{эксп}| = \sum |\Phi_{выч}|$$

с использованием группы сильных отражений с небольшими  $\sin \theta/\lambda$ . Учет рассеяния атомами водорода (ср. табл. 17) лишь в единичных случаях

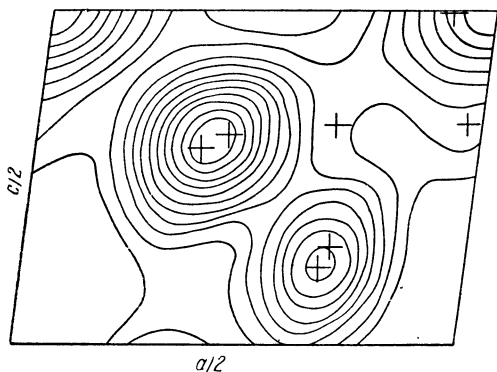


Рис. 152. Проекция потенциала структуры дикетопиперазина  $\varphi'(xz)$  (в условных единицах). См. также рис. 96 (гл. IV).

Крестиками обозначены положения атомов по данным трехмерного синтеза.

Ряды Фурье потенциала структуры дикетопиперазина. Первой была построена проекция  $\varphi'(xz)$  на плоскость  $ac$  (в относительных единицах)

$$\varphi'(xz) = \sum_{hl} \Phi_{h0l} \cos 2\pi (hx + lz).$$

Расположение атомов на этой проекции (рис. 152; ср. рис. 151, б) неудобно для анализа вследствие взаимного перекрывания некоторых пиков. Это построение было проведено в качестве первого этапа исследования, подтвердившего правильность модели Кори. Положения атомов (в том числе и водородных), полученные далее из трехмерного синтеза, отмечены на этой и других проекциях крестиками. Даже на этой неблагоприятной проекции ощутимо влияние потенциала атомов водорода.

Для выявления всех атомов молекулы дикетопиперазина наиболее удобной из проекций на координатные грани является проекция  $\varphi'(xy)$  вдоль [001] на грань  $ab$ . Построение ее по зоне отражений  $\Phi_{hko}$  дало картину рис. 153, А (изображена симметрически независимая область).

Для сравнения на рис. 153, *Б* приведена заимствованная из работы Кори [34] аналогичная проекция электронной плотности. При сопоставлении их интересно иметь в виду, что количество амплитуд, привлеченных для построения синтеза, в обоих случаях примерно одинаково (около 50).

На рис. 153, *А* совершенно отчетливо выявляются водородные атомы как в группировке  $\text{CH}_2$ , так и в группировке  $\text{NH}$ ; но они не дают изолированных пиков, образуя «выступы» потенциала тяжелых атомов. Это связано с тем, что направления связей с водородными атомами не перпендикулярны к плоскости проекции.

Как следует из рис. 151, молекулы расположены своими плоскостями близко к плоскости (101); проектирование на ее вдоль направления  $[10\bar{1}]$  дало бы почти неискаженное изображение молекул. Однако построение такой проекции обычным путем (по зоне отражений  $\Phi_{hkh}$ ) — нецелесообразно. На плоскость проекции в этом случае попали бы изображения молекул, содержащихся в удвоенной элементарной ячейке с периодами *A* и *C*, изображенной штриховыми линиями на рис. 151, т. е. на высоте  $y=0$  и  $y=1/2$  имелось бы наложение изображений двух цепей молекул, сдвинутых на  $A/2$ . Разделения этих изображений можно добиться, используя метод поясных проекций (см. главу IV, § 4), т. е. проектируя на плоскость (101) не все содержимое элементарной ячейки, а часть ее, заключенную в определенном поясе. В данном случае за толщину пояса, изображенного пунктирными линиями на рис. 151, была выбрана величина  $C/5$ . Следовательно, относительные значения поясной проекции потенциала определяются по (IV, 24) формулой:

$$\varphi'(XY) = \int_{-\frac{C}{10}}^{+\frac{C}{10}} \varphi(XYZ) dZ, \quad (6)$$

где большими буквами обозначены координаты новой ячейки с периодами  $ABC$  ( $B=b$ ). При этом индексы преобразуются следующим образом:  $L=h+l$ ,  $H=h-l$ ,  $K=k$ , ( $H+L=2n$ ). Подстановка общей формулы разложения Фурье (IV, 1) для  $\varphi(XYZ)$  в формулу (6) приво-

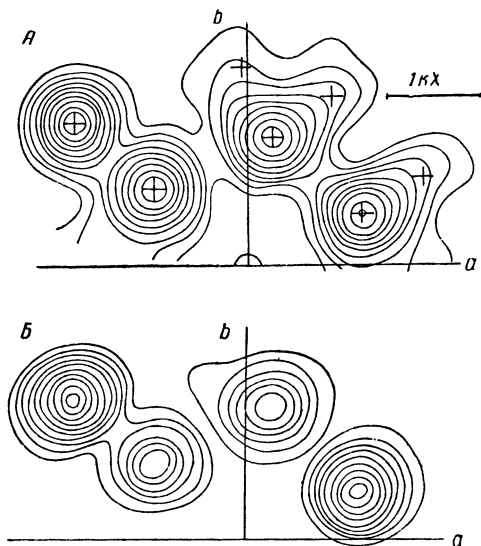


Рис. 153. Проекция потенциала (*А*) и электронной плотности (*Б*) структуры дикетопиперазина на грань *ab*.

Линии уровня проекции потенциала  $\varphi'(xy)$  проведены через 15 в.кХ.

дит к следующему выражению для коэффициентов ряда Фурье поясной проекции [ср. (IV, 26)]:

$$B_{HK} = \frac{2}{5} \Phi_{HK0} + \sum_L \frac{1}{L\pi} \frac{\sin 2\pi L}{5} (\Phi_{HKL} + \Phi_{HK\bar{L}}). \quad (7)$$

При этом из 294 амплитуд  $\Phi$  с постоянными  $HK$  и переменным  $L$  образовалось 116 коэффициентов  $B_{HK}$ . Затем суммирование идет обычным путем:

$$\varphi'(XY) = \sum_{HK} B_{HK} \cos 2\pi (HX + LZ). \quad (8)$$

Результат суммирования, размноженный элементами симметрии, представлен на рис. 154. Группировка  $\text{CH}_2$  лежит в плоскости, пер-

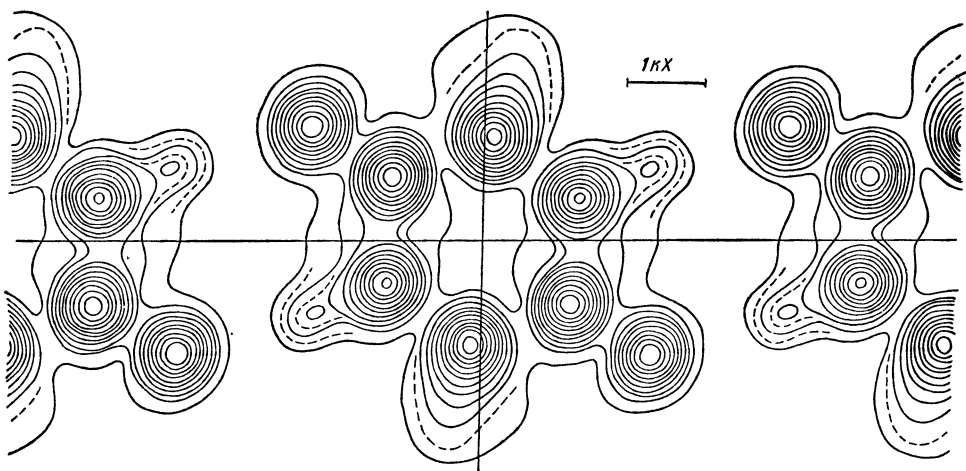


Рис. 154. Поясная проекция потенциала структуры дикетопиперазина — почти неискаженное изображение цепи молекул (в условных единицах).

пендикулярной к плоскости дикетопиперазинового кольца, поэтому  $\text{H}_I$  и  $\text{H}_{II}$  на этой проекции сливаются друг с другом и с атомом углерода, однако атом  $\text{H}_{III}$  группы  $\text{NH}$  (направление связи в которой теперь почти перпендикулярно к направлению проектирования) выявился четко и дал изолированный пик. Хорошо виден общий характер укладки молекул в цепи и водородные связи  $\text{N—H} \dots \text{O}$  между молекулами.

Наиболее точные и интересные результаты дает построение трехмерных рядов Фурье. Суммирование здесь удобно вести по схеме (IV, 21) (см. главу IV, § 3), причем промежуточные этапы суммирования дают условные проекции (IV, 19):

$$\varphi'_{\cos(\sin)l} = \frac{1}{S} \sum_{hk; l=\text{const}} \Phi_{hkl} \cos(\sin) 2\pi (hx + lz). \quad (9)$$

Подсчет  $\varphi'_l$  на штрипсах проводится путем, сходным с обычным для случая  $l=0$ . При этом четверки амплитуд  $\Phi_{hkl}$ ,  $\Phi_{h\bar{k}l}$ ,  $\Phi_{\bar{h}kl}$  и  $\Phi_{\bar{h}\bar{k}l}$

Вычисленные и экспериментальные значения амплитуд  $\Phi_{hko}$  для структуры дикетониперазина (в  $\rho$  — единицах) \*

$hk$	$25\Phi_{\text{выч}}(\text{H})$	$25\Phi_{\text{выч}}$	$25\Phi_{\text{эксп}}$	$hk$	$25\Phi_{\text{выч}}(\text{H})$	$25\Phi_{\text{выч}}$	$25\Phi_{\text{эксп}}$
02	113	101	100 **	35	-23	-27	25
04	-103	-118	100 **	36	40	40	40
06	-39	-30	35 **	37	62	55	59
11	74	72	60	38	22	24	25
12	47	25	31	39	40	41	40
13	-4	-26	30	40	6	0	0
14	4	2	5	41	-5	2	6
15	-38	-21	28	42	15	12	15
16	-51	-50	50	43	-14	-18	15
20	-65	-61	80	44	18	20	23
21	-39	-39	51	45	-6	-12	15
22	-65	-72	87	46	-2	1	4
23	-19	-10	16	47	19	21	21
24	-35	-34	21	48	-12	-17	15
25	57	67	76	49	26	26	25
26	18	23	21	51	26	26	20
27	18	13	15	52	-54	-47	35
28	39	36	40	53	16	14	13
29	-44	-49	50	54	-19	-22	16
2.10	30	32	35	55	-2	0	0
31	-8	2	5	56	19	23	17
32	-14	-14	20	60	22	28	25
33	-68	-68	52	64	-19	-21	17
34	17	12	12	65	0	-3	8

\*  $\Phi_{\text{выч}}(\text{H})$  вычислены без учета рассеяния атомами водорода,  $\Phi_{\text{выч}}$  — с учетом.

\*\* Округленные расчетные значения, введенные в ряды.

(с фиксированным  $l$  и переменной знаков у данных  $h$  и  $k$ ) сводятся, в соответствии с правилами знаков, вытекающими из (5б,в), к парам типа  $(\Phi_{hkl} \pm \Phi_{\bar{h}\bar{k}l})$ ; суммы и разности попадают одна в ряд по  $\cos$ , другая — по  $\sin$ , или наоборот. Совокупность условных проекций структуры дикетониперазина вместе с обычной (нулевой) представлена на рис. 95 (стр. 179). Результаты определения  $xy$ -координат атомов по условным проекциям и сопоставление их с данными трехмерного синтеза дано в табл. 18. На некоторых проекциях при наличии благоприятных условий (например, при обращении в нуль произведения потенциала атома  $C_{II}$  на фазовый множитель  $\sin 2\pi lz_i$ ) хорошо выявились атомы водорода.

Для определения  $z$ -координат всех атомов было выбрано несколько точек  $x_i y_i$  в области пиков каждого атома на условных проекциях (9) и построены по (IV, 22) одномерные сечения  $\varphi(x_i y_i z)$ . Пример таких сечений дан на рис. 155. Для уточнения координат  $x$  и  $y$  были построены сечения  $\varphi(x y z_i)$  (IV, 23), параллельные грани  $ab$  и проходящие

Координаты атомов из обычной и условных проекций потенциала на грань  $ab$  для структуры дикетопириразина

Проекция	N		CII		CI		O		NI		NII		NIII									
	Вес пика $w$	x	y	Вес пика $w$	x	y	Вес пика $w$	-x	y	Вес пика $w$	x	y	Вес пика $w$	x	y							
$\varphi'_0$	1	0,222	0,047	1	0,044	0,120	1	0,180	0,072	1	0,340	0,133	1	0,160	0,157	1	-0,023	0,178	1	0,342	0,085	
$\varphi'_{\cos I}$	0,27	0,233	0,042	0,75	0,044	0,121	0,10	0,205	0,073	0,53	0,335	0,136	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\varphi'_{\sin I}$	0,75	0,219	0,046	—	—	—	0,32	0,182	0,073	0,46	0,344	0,132	0,50	0,156	0,153	0,18	-0,016	0,180	0,37	0,350	0,080	
$\varphi'_{\cos 2}$	0,38	0,224	0,047	0,5	0,043	0,120	0,44	0,173	0,073	0,11	0,325	0,125	0,43	0,183	0,157	0,21	0,000	0,200	—	—	—	—
$\varphi'_{\sin 2}$	0,37	0,217	0,045	—	—	—	0,32	0,188	0,077	0,48	0,332	0,132	—	—	—	0,37	-0,003	0,192	0,32	0,358	0,087	
$\varphi'_{\cos 3}$	0,26	0,224	0,050	0,32	0,055	0,117	0,23	0,181	0,073	0,15	0,327	0,136	—	—	—	0,21	0,007	0,198	0,10	0,370	0,070	
$\varphi'_{\sin 3}$	0,13	0,240	0,047	—	—	—	0,22	0,191	0,066	0,24	0,343	0,126	—	—	—	—	—	—	0,21	0,356	0,100	
$\bar{x}$ и $\bar{y}$ по (IV, 135)		0,221 <sub>9</sub>	0,046 <sub>3</sub>		0,045 <sub>0</sub>	0,199 <sub>8</sub>		0,181 <sub>7</sub>	0,072 <sub>7</sub>		0,338 <sub>0</sub>	0,132 <sub>5</sub>		0,164	0,157		-0,013	0,185		0,349	0,085	
Трехмерный ряд		0,221 <sub>3</sub>	0,046 <sub>7</sub>		0,045 <sub>0</sub>	0,120 <sub>2</sub>		0,181 <sub>3</sub>	0,072 <sub>6</sub>		0,338 <sub>1</sub>	0,132 <sub>5</sub>		0,160	0,157		-0,013	0,188		0,349	0,083	

через найденный уже центр каждого атома  $z_i$ . Результат в виде «наложенных» друг на друга сечений представлен на рис. 156; расположение атомов соответствует проекции на плоскость  $ab$  (ср. рис. 153).

Результаты исследования структуры дикетопиперазина. Окончательные значения координат — 21 параметр, характери-

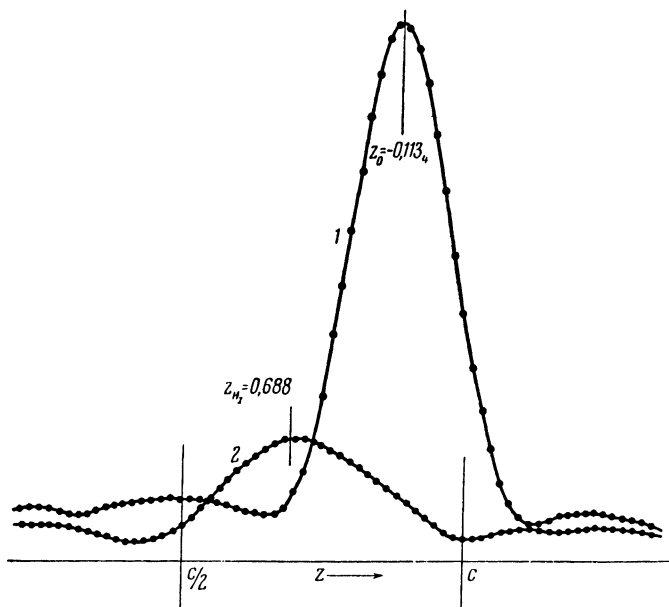


Рис. 155. Одномерные сечения потенциала  $\varphi(x_i y_i z)$  в структуре дикетопиперазина.

Сечение  $\varphi(40/60, 8/60, z)$  проходит через атом кислорода и определяет его координату  $z$  (кривая 1); сечение  $\varphi(10/60, 10/60, z)$  проходит через атом водорода  $H_I$  и определяет его координату  $z$  (кривая 2).

зующий структуру, приведены в табл. 19. В ней же для сравнения указаны результаты рентгеноструктурного исследования Кори [34] для атомов углерода, азота и кислорода и рассчитанные этим автором

Таблица 19

Координаты атомов в структуре дикетопиперазина  
(данные трехмерного ряда; в скобках приведены данные Кори [34])

Атомы	$x$	$y$	$z$
N	0,221 <sub>3</sub> (0,220)	0,046 <sub>7</sub> (0,044)	0,310 <sub>1</sub> (0,305)
C <sub>I</sub>	-0,181 <sub>3</sub> (-0,180)	0,072 <sub>6</sub> (0,070)	0,707 <sub>6</sub> (0,705)
O	-0,338 <sub>1</sub> (-0,340)	0,132 <sub>5</sub> (0,132)	-0,113 <sub>4</sub> (-0,115)
C <sub>II</sub>	0,045 <sub>0</sub> (0,045)	0,120 <sub>2</sub> (0,120)	0,505 <sub>5</sub> (0,495)
H <sub>I</sub>	0,160 (0,158)	0,157 (0,166)	0,688 (0,664)
H <sub>II</sub>	-0,013 (-0,028)	0,188 (0,181)	0,330 (0,322)
H <sub>III</sub>	0,349	0,083	0,140

на основании расстояния С—Н 1,08 и тетраэдрического угла параметры атомов  $H_I$  и  $H_{II}$ .

Если исходить из точности измерения интенсивностей в данном исследовании, то средняя ошибка в определении амплитуд составляет, как указано выше, примерно 15%. С другой стороны, подсчет коэффициента достоверности  $R_1$  (IV, 94) по амплитудам зон  $hk0$  и  $h0l$  дает значение  $R=20\%$ . Интересно отметить, что без учета рассеяния атомами водорода  $R$  повышается до 26%. Таким образом, оба способа

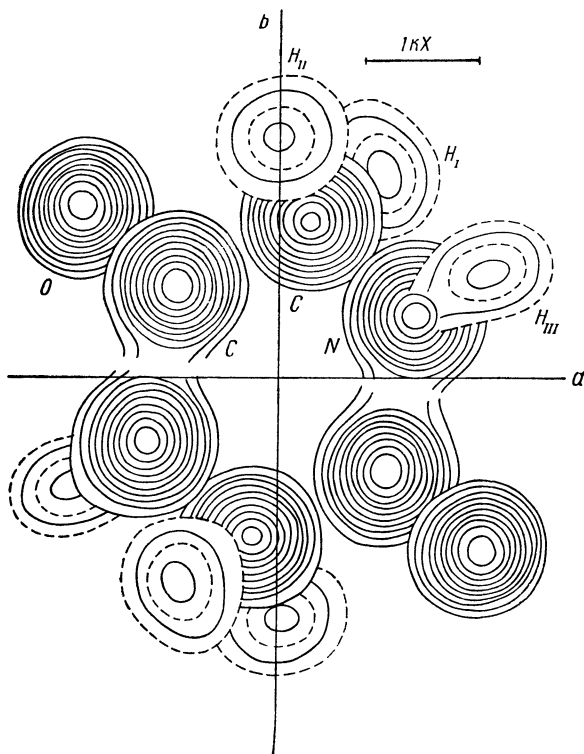


Рис. 156. Трехмерный синтез Фурье потенциала молекулы дикетопиперазина.

Сплошные линии проведены через 15 в, штриховые — через 7,5 в; первая штриховая линия — 7,5 в, первая сплошная — 15 в.

оценки точности измерения амплитуд приводят к близким величинам 15 и 20%. Можно принять, что  $b=0,2$ . Тогда по формулам (IV, 120г) и (IV, 122г) для проекций и трехмерного ряда, имея в виду, что  $B=4$  и  $(\sin \vartheta/\lambda)_{обр}=0,65$ , получим:

$$\Delta x_{C, N, O} = 0,014 \text{ kX}; \quad \Delta x_H = 0,05 \text{ kX (проекция)}; \quad (10a)$$

$$\Delta x_{C, N, O} = 0,007 \text{ kX}; \quad \Delta x_H = 0,031 \text{ kX (трехмерный ряд)}. \quad (10б)$$

Точность можно оценить также другим способом — по совокупности условных проекций. Используя веса пиков на этих проекциях  $w$ ,



приведенные в табл. 18, по (IV, 138) получим ошибку в данной координате данного атома. В среднем по всем атомам эта величина равна:

$$\Delta x_{C, N, O} = 0,016 \text{ кХ}; \quad \Delta x_H = 0,036 \text{ кХ}. \quad (11a)$$

Она характеризует, как было показано в главе IV, § 10, точность определения координат по проекциям. Для трехмерного ряда используем формулу (IV, 140), и, усредняя по всем атомам, получим:

$$\Delta x_{C, N, O} = 0,009 \text{ кХ}; \quad \Delta x_H = 0,025 \text{ кХ}. \quad (11б)$$

Эти оценки удовлетворительно совпадают с оценками (10a) и (10б), полученными из других соображений. Можно окончательно принять,

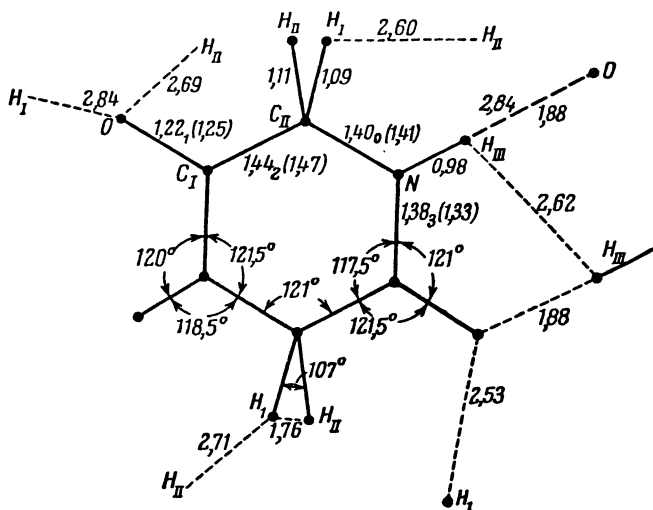


Рис. 157. Схема межатомных расстояний в структуре дикетопиперазина. В скобках данные [34].

что средняя квадратичная ошибка в определении каждой координаты составляет в данном исследовании

$$\Delta x_{C, N, O} = 0,008 \text{ кХ}; \quad \Delta x_H = 0,028 \text{ кХ}. \quad (12)$$

На рис. 157 дана схема межатомных расстояний внутри и вне молекулы. Расстояния между тяжелыми атомами близки к данным Кори [34], однако некоторые изменения (например, расстояние  $C_1-N$ ) выходят за границу ошибки. Расстояния от атомов углерода и азота до атома водорода в пределах ошибки совпадают с принимаемыми обычно по спектроскопическим данным значениями  $C-H = 1,09$  и  $N-H = 1,00$ . Атом водорода, участвующий в водородной связи  $N-H \dots O$ , ковалентно связан, таким образом, с атомом азота, так же как и в других соединениях с такими связями. Водородные связи имеют длину  $2,84$  кХ, но не являются точно прямолинейными, слегка отклоняясь во внешнюю сторону от центра симметрии, расположенного между двумя соседними молекулами, что можно объяснить отталкива-

нием  $N_{III}$  от атома кислорода своей молекулы и от атома  $N_{III}$  соседней молекулы. Расстояние  $N_{III}-O$  водородной связи равно 1,88 кХ.

Амплитуды были нормированы к теоретическим значениям, вычисленным по формуле (5). Для того чтобы перейти от  $\Phi_{hkl}$  в  $p$ -единицах к потенциалу в вольтах следует по (IV, 156) умножить эти значения на 114,5 и поделить на объем ячейки в  $kX^3$ :

$$\Phi'_{hkl}(b) = \frac{114,5 \text{ в} \cdot kX^3}{232kX^3} \Phi_{hkl} = 0,494 \Phi_{hkl}. \quad (13)$$

При этом амплитуды сильных отражений будут иметь величину порядка 1—2 в, амплитуда  $\Phi_{000} = 114,5 \sum_f f_{эл} / \Omega$  (средний внутренний потенциал), также введенная в ряды, равна, по расчету, 7,9 в. На рис. 156  $\varphi$  выражено в вольтах. Аналогично и проекции потенциала на грань  $ab$  (рис. 153) были выражены в  $\text{в} \cdot kX$ , путем умножения  $\Phi$  на 0,494 и на длину ребра  $c$  (проектирующей линии), равную 3,96, что дало переводный коэффициент 1,96. Высоты пиков тяжелых атомов на проекции рис. 153 отличаются мало и составляют в среднем 155  $\text{в} \cdot kX$ , атомов водорода (после «вычитания» пиков тяжелых атомов) — около 45  $\text{в} \cdot kX$ . Трехмерный ряд дает непосредственно значения потенциала. Величина его в вершине пиков составляет (в вольтах):

$$\varphi_N = 156; \varphi_{C_{II}} = 151; \varphi_{C_I} = 160; \varphi_O = 160;$$

$$\varphi_{H_I} = 33; \varphi_{H_{II}} = 32; \varphi_{H_{III}} = 36.$$

Средняя квадратичная ошибка абсолютных значений потенциала для трехмерного ряда составляет по (IV, 87 и 72) 4 в, для проекций по (IV, 88 и 73) 10  $\text{в} \cdot kX$ . Наибольшие значения волн обрыва — до 20  $\text{в} \cdot kX$  — наблюдались на проекциях рис. 95 в центре молекулы (точка 00) и в области другого центра симметрии — между соседними молекулами (точка  $1/2, 0$ ).

Близкие величины потенциала в центре атомов  $\varphi(0)$  пиков С, N, O в структуре дикетопиперазина согласуются с теоретическими соображениями, которые были разобраны выше (в главе IV, § 8). Здесь проявляется как характерная для электронографии вообще слабая зависимость  $\varphi(0)$  от атомного номера, так и специфическая для атомов первых периодов системы Менделеева закономерность «обратного хода». Значения потенциала в пиках атомов водорода оказываются для трехмерного ряда примерно в 4,5 раза меньше потенциала тяжелых атомов (при среднем отношении  $Z$ , равном 1 : 7); для проекций же еще меньше. Это согласуется с данными формул (IV, 75) и (IV, 76), а также с табл. 8. Наибольшим оказывается потенциал  $N_{III}$  (хотя отклонение его от потенциалов  $N_I$  и  $N_{II}$  лежит на границе ошибки). Потенциал пиков при прочих равных условиях отзывается и на перераспределение электронов между атомами; при этом увеличение количества электронов в оболочке ведет к уменьшению потенциала (из-за экранирования), и наоборот. Увеличение потенциала  $N_{III}$  указывает, повидимому,

на ионизацию этого атома, образующего водородную связь. Аналогичный эффект был констатирован при рентгенографическом исследовании салициловой кислоты [23] по уменьшению электронной плотности атомов водорода, участвующих в водородной связи, по сравнению с другими водородными атомами.

При правильной круглой форме пиков тяжелых атомов (рис. 156) пики атомов водорода являются вытянутыми, что можно объяснить анизотропией их теплового движения. Более ясно это видно на рис. 158, *a* и *б*, представляющих собой разрезы трехмерного ряда потенциала по плоскости группировки  $\text{CH}_2$

(перпендикулярной к плоскости молекулы) и группировки  $\text{NH}$ . На рис. 148 представлен разрез группировки  $\text{CH}_2$  в структуре парафина [28]. В обоих случаях форма пиков атомов водорода группировки  $\text{CH}_2$  указывает на то, что в основном колебания их происходят вокруг атома  $\text{C}$ , как центра (упругость валентного угла меньше упругости связи). Аналогичный результат получен и при исследовании  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (см. ниже). Вытянутость пика атома  $\text{H}_{\text{III}}$  группировки  $\text{NH}$  в структуре дикетопиперазина (рис. 158, *б*) направлена вдоль водородной связи, т. е. тепловым колебаниям с расстройкой валентного угла, как для группировки  $\text{CH}_2$ , препятствует, по видимому, связь атома  $\text{H}_{\text{III}}$  с кислородом соседней молекулы. Таким образом, кроме определения координат

всех атомов, в том числе и водородных, в этом исследовании метод рядов Фурье потенциала позволил выявить некоторые отличия атома водорода, осуществляющего водородную связь  $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$  между молекулами, от атомов группировки  $\text{CH}_2$ .

Уточнение строения группы  $\text{NH}_4$  в структуре хлористого аммония [35]. Электронографическое исследование положения водорода в кристаллической структуре хлористого аммония провели в 1933 г. В. Е. Лашкарев и И. Д. Усыкин методом проб и ошибок [26]. Наилучшее согласие теоретических значений интенсивностей с экспериментальными получилось в предположении, что группировка  $\text{NH}_4$  либо вращается, либо статистически распределена по двум возможным ориентациям тетраэдра (рис. 159), что соответствует пространственной группе  $\text{O}_h^1$ , тогда как остановка в одном из положений отвечает пространственной группе  $\text{T}_d^1$ . Было найдено, что расстояние  $r_{\text{N-H}} = 0,95 \pm 0,07 \text{ \AA}$ .

Структура  $\text{NH}_4\text{Cl}$  исследована и нейтронографически также методом проб и ошибок [36]. Было найдено, что наилучшее согласие с экспериментом дает статистическая модель, при  $r_{\text{N-H}} = 1,03 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Структура  $\text{NH}_4\text{Cl}$  исследована и нейтронографически также методом проб и ошибок [36]. Было найдено, что наилучшее согласие с экспериментом дает статистическая модель, при  $r_{\text{N-H}} = 1,03 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Структура  $\text{NH}_4\text{Cl}$  исследована и нейтронографически также методом проб и ошибок [36]. Было найдено, что наилучшее согласие с экспериментом дает статистическая модель, при  $r_{\text{N-H}} = 1,03 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

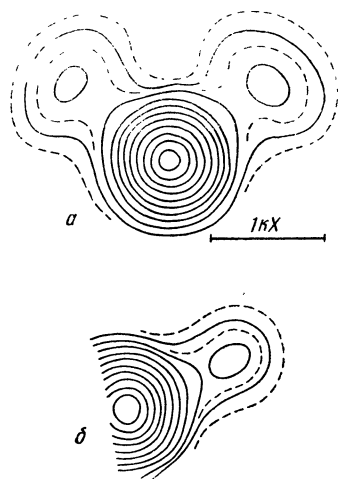


Рис. 158. Разрез трехмерного синтеза Фурье потенциала молекулы дикетопиперазина.

*a* — по плоскости группировки  $\text{CH}_2$ ,  
*б* — по плоскости группировки  $\text{NH}$ .



На рис. 160 представлена проекция потенциала структуры хлористого аммония. На этой проекции хорошо выявился атом водорода в положении, которое может быть согласовано только со статистической или с упорядоченной моделью, но не совместимо с моделью из вращающихся тетраэдров. Выявление атома водорода на проекции, где расстояние N—H равно примерно 0,8 кХ, в данном случае было возможно вследствие наличия амплитуд с малыми  $d$ , т. е. с большими

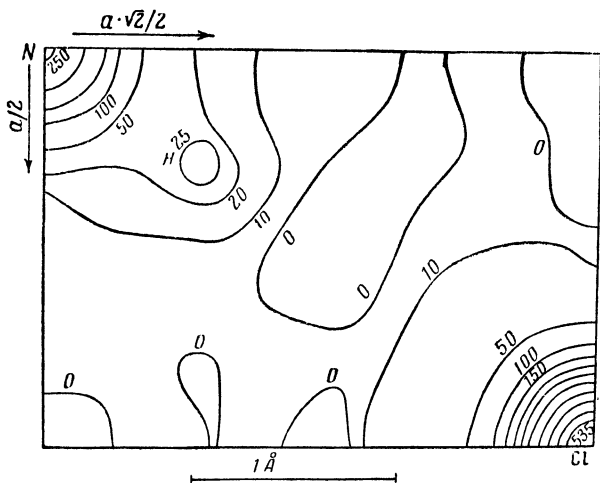


Рис. 161. Трехмерный синтез потенциала структуры  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вдоль диагональной плоскости  $\varphi(xxz)$ . Около изолиний даны значения потенциала в вольтах.

$\sin \vartheta/\lambda$ , что, в свою очередь, обусловлено меньшим, чем в органических структурах, тепловым движением атомов.

Далее был рассчитан трехмерный ряд, согласно знакам, вычисленным из наиболее вероятной статистической модели. Интенсивности отражений, не равных кристаллографически, но с одинаковыми межплоскостными расстояниями (например, 333 и 511), были разделены пропорционально квадратам теоретических структурных амплитуд. Всего с учетом фактора повторяемости было использовано 834 амплитуды. В сечении  $\varphi(xxz)$  по диагональной плоскости (110) выявились все пики — атомы азота, хлора, а также водорода (рис. 161). Так как четыре атома водорода занимают статистически восьмикратное положение, то эти пики соответствуют половине потенциала атома водорода.

Значения потенциала трехмерного ряда в максимумах N, H/2 и Cl равны 250, 23 и 535 в (ср. табл. 7 и 8, стр. 208). Средняя квадратичная ошибка в определении значений потенциала равна 12 в. Большие, чем в структуре дикетопиперазина, значения  $\varphi_N$  и  $\varphi_H$  объясняются меньшей величиной параметра теплового движения  $V$ . Последняя величина была найдена из экспериментальных значений структурных амплитуд, на основе которых, согласно (14), были построены опытные кривые атомного рассеяния для азота и хлора. Ход  $f$ -кривых хорошо подтвердил, что рассеяние в исследованных препаратах хлористого аммония имеет

кинематический характер. Из сравнения этих кривых с теоретическими кривыми атомного рассеяния азота и хлора, согласно табл. 1 приложения III, было получено, что  $2 > B \geq 1$ . Это близко к данным работы [36].

Для уточнения параметра водорода в области расположения этого атома, где, согласно трехмерному синтезу, потенциал создается атомами азота и водорода, был вычтен потенциал атома азота (рис. 162). Было принято, что форма атома азота является сферически симметричной и определяется сечением трехмерного синтеза вдоль ребра куба, так как ребро куба наиболее удалено от четырех ближайших к нему «полуатомов» водорода.

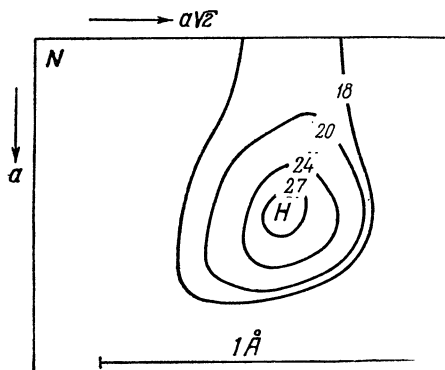


Рис. 162. Потенциал «полуатома» Н после вычитания потенциала атома N из синтеза  $\varphi(xxz)$  (ср. рис. 161).

Около изолиний указаны значения потенциала в вольтах.

$R_1$  (IV, 94), вычисленный с учетом значений  $|\Phi_{\text{выч}}|$  для тех рефлексов, которые на снимке не наблюдались (см. стр. 215), равен 0,152. Без учета нулевых рефлексов  $R'_1 = 0,12$ . Если не учитывать рассеяние атомов водорода при вычислении теоретических структурных амплитуд, то  $R'_1 = 0,16$ .

Таким образом, положение атомов водорода в присутствии атомов хлора определено с точностью 0,04 кХ. В пределах ошибки положение максимума потенциала совпадает с положением протона по нейтронографическим данным. Выяснен также характер теплового движения тетраэдра  $\text{NH}_4$ , который в различных ячейках статистически распределен по одной из двух возможных ориентаций.

Подобного рода статистичность в ориентациях группировки  $\text{NH}_4$  была установлена также в электронографическом исследовании структуры криптогалита  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  [74], в которой наблюдается уже не две, как в  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а шесть равновероятных ориентаций тетраэдра  $\text{NH}_4$ .

Приведенные примеры локализации атомов водорода в кристаллических решетках показывают плодотворность применения для этой цели электронографического метода.

## § 6. О возможностях структурной электронографии

Диффракция электронов была открыта в 1927 г. В конце 20-х и в 30-х годах электронографисты настойчиво изучали вновь открытое явление,

которое возбуждало тем больший интерес, что являлось первым экспериментальным подтверждением волновой теории материи. Была выяснена одна из важнейших особенностей этого явления — сильное взаимодействие электронов с малыми количествами вещества. Именно эта особенность в первую очередь обратила на себя внимание и была использована в исследованиях строения вещества. Возникла электронография газовых молекул, фазовый анализ поверхностных слоев, опиравшийся на данные рентгенографии, которая уже тогда достигла блестящих результатов, успешно решая все актуальные в те годы задачи изучения атомной структуры кристаллов.

С течением времени, главным образом благодаря работам советских ученых, была показана возможность использования электронографии как независимого метода структурного анализа. С другой стороны, стало ясным, что основной диффракционный метод — рентгенография — не является универсальным, что для решения многих вопросов более подходящими оказываются электронография и возникшая позже нейтронография.

Выше были рассмотрены основные разделы теории структурной электронографии, при помощи которой в настоящее время возможно проведение разнообразных исследований атомного строения вещества. Как и в других диффракционных методах, главным орудием геометрического рассмотрения служит представление об обратной решетке, а основным методом установления размещения атомов является метод Фурье. Промежуточным этапом перехода от диффракционной картины к структурным амплитудам является теория интенсивностей. В главе III основное внимание было уделено изложению кинематической теории, применимость которой во многих случаях доказана практикой структурных определений. Однако широкие, пока еще мало используемые возможности определения структурных амплитуд заложены и в диффракционных картинах от образцов, рассеивающих динамически. Этой цели могут служить как точечные электронограммы от мозаичных образцов с крупными блоками, так и снимки с кичучи-линиями и снимки в сходящемся пучке.

Быстро развивается экспериментальная техника электронографии, многое получившая от контакта с достижениями электронной оптики и электронной микроскопии. Совместное использование электронографии и электронной микроскопии весьма плодотворно при изучении строения различных объектов.

Новые результаты в электронографии могут быть получены при использовании кинематических методов съемки — с движением как препарата, так и фотопластинки [37], или при комбинации этих движений.

Приведенные в главе V экспериментальные исследования являются иллюстрациями применений электронографического метода. Определения структур кристаллогидратов (§ 3) близки по своему характеру к современным рентгеноструктурным работам, не преследующим каких-либо специальных целей, кроме установления положений атомов, и имеют

примерно тот же уровень точности. Решение структур такой сложности не представляет особых затруднений для современного структурного анализа, для которого на вычислительном этапе в подобных случаях не так существенно, при помощи какого метода получены исходные экспериментальные данные — набор структурных амплитуд. Однако применение именно электронографии было здесь наиболее естественным и сообразным с природой изучаемых объектов, устойчивых в высоком вакууме, но переходящих в более богатые водой гидраты на воздухе. Последнее затруднило бы рентгеновский эксперимент. Недаром при наличии обширных данных по структурам многих классов соединений, полученных на 99% рентгеновским методом, явно недостаточно обследованы как раз структуры кристаллогидратов и других неустойчивых и переходных фаз. Электронографический метод уже дал результаты и даст еще много нового в изучении структур неорганических солей, комплексных и других соединений.

Большое будущее имеет электронография как наиболее естественный метод исследования различных систем, главным образом металлических сплавов, приготовленных в виде образцов постоянного или переменного состава возгонкой в вакууме, а также чистых металлов.

Рентгенографические работы такого рода могут быть проведены в большинстве случаев только на поликристаллических образцах. Электронографические исследования указанных веществ (см. главу V, § 4) имеют то несомненное преимущество, что методика возгонки на ориентирующие подложки, приводящая к образованию мозаичных монокристаллов или текстур, дает разделение на электронограммах отражений, сливающихся на снимках от поликристаллов. Это не только делает более строгим и надежным структурное исследование, но и позволяет изучать вопросы взаимной ориентации фаз при фазовых переходах и т. д.

В связи с широчайшим использованием в современной технике разнообразных металлических сплавов, полупроводниковых и других активных слоев в электронике и радиотехнике, применение электронографического метода для исследования металлов и сплавов весьма перспективно. В последнее время с его помощью получены новые данные по структурам хрома, никеля, ванадия, кобальта, серебра [38—41], сурьмы [42], мышьяка, висмута [43], никеля [44], германия [73] и др., по структурам сплавов Bi—Se, Bi—Te, Cd—Se [18, 19, 79], Ag—Te [45], Al—Ag [46], Al—Cu [47, 48]. Исследовались нитриды железа [14—16], карбиды железа [16, 49, 76], карбиды хрома [50].

Особый аспект структурной электронографии — возможность определения положений легких атомов в присутствии тяжелых — не связан, вообще говоря, с каким-либо определенным кристаллохимическим классом объектов. Эти преимущества электронографии и нейтронографии позволят расширить наши знания не только в отношении водородных атомов в различных кристаллах [26—35, 74], но, например, и в области изучения структур окислов тяжелых металлов, где почти нет рентгенографических данных по расположению атомов кислорода, структур элементоорганических соединений с тяжелыми атомами и т. д.



В настоящее время идет усиленное изучение кристаллохимии водорода и особенно водородной связи всеми тремя диффракционными методами — рентгенографическим, электронографическим и нейтронографическим; некоторые данные получены при помощи метода ядерного магнитного резонанса. Результаты электронографических исследований (см. главу V, § 5) являются одними из наиболее высоких по качеству. Их можно еще более улучшить, увеличивая точность эксперимента, причем станет возможным определение положений водородных атомов в структурах, содержащих атомы середины периодической системы.

Электронографический метод дал ценные сведения о процессах окисления и строении окисных и гидроокисных пленок на металлах [1, 6; 51, 77]. Новые данные получены по окислам меди [52, 53], алюминия [54], урана [55], хрома [56]. Выяснен механизм избирательного окисления одной из компонент в некоторых сплавах [57—59, 80]. Электронографические структурные исследования в этом направлении имеют большое будущее.

Ввиду невозможности получить необходимые для полного рентгеновского исследования образцы в виде монокристаллов, уже десятки лет в кристаллохимии существуют лишь общие и весьма схематичные представления о структуре таких минералов, как глины, не подкрепленные реальными экспериментальными [данными по упаковке атомов и межатомным расстояниям. Нет сомнений, что при помощи электронографического метода, уже зарекомендовавшего себя в качестве одного из наиболее эффективных в этой области [11,15;11,16;60—64, 78], исследования глинистых минералов будут доведены до полных структурных определений.

Все более полные сведения об атомной структуре дают электронографические исследования аморфных тел [65], высокополимеров [66—68], стекол [69], углей [70], белков [75] и других веществ.

Атомная структура подавляющего числа кристаллов в принципе может быть выяснена при помощи того или иного диффракционного метода. Основной метод структурного анализа — рентгеновский — решает в настоящее время структуры высокой сложности (например, описываемые многими десятками параметров структуры силикатов или органических соединений с многоатомными молекулами).

Однако принципиальный предел возможностей диффракционных методов все же существует; он зависит от степени сложности объектов, расположение атомов в которых должно быть выяснено. Наличие этого предела связано с относительным уменьшением объема эксперимента (т. е. числа наблюдаемых отражений на один атом) по мере увеличения числа атомов в элементарной ячейке. Повидимому, оценки [IV, 12], приводящие к предельным для расшифровки значениям числа атомов в ячейке порядка сотен, близки к истине. Эти оценки, сделанные для рентгенографии, должны быть несколько уменьшены для электронографии в соответствии с относительно меньшим количеством получаемых из опыта амплитуд. Учитывая это, можно с большой осторожностью назвать в качестве предельных для расшифровки электроно-

графическим методом структуры с числом атомов в ячейке около 100. Излишне доказывать, что внутри этого предела доступным для электронографических структурных исследований остается практически неограниченное число кристаллических веществ. В настоящее время реально постановка этих исследований над кристаллами, имеющими элементарные ячейки объемом около  $1000 \text{ \AA}^3$  с числом структурно неэквивалентных атомов до 20.

Наряду с распространением современных структурных исследований «вширь» — по числу изучаемых объектов, а также с возрастанием их сложности, не менее важно и продвижение «вглубь» кристаллической решетки, т. е. детальное выяснение особенностей ее строения: например, изучение распределения электронной плотности между атомами, анизотропии их теплового движения, нарушений идеальной структуры и т. д. Такие исследования, проливающие свет на вопросы химической связи атомов, проводятся на более простых объектах, но требуют прецизионного эксперимента. Одной из попыток подобного рода в электронографии было выяснение характера распределения потенциала в решетках алюминия, серебра и меди [IV, 5]. Структурной электронографии еще предстоит получить в этом направлении много данных. Одна из задач такого типа — изучение ионизации атомов в кристаллических структурах. Интересные результаты в электронографии могут быть получены с применением съемки при высоких [41,71] и низких [72] температурах.

Глубокое и всестороннее изучение природы и свойств вещества требует применения всей совокупности методов исследования, которыми располагает современная наука. Существенный вклад в решение этих вопросов должен внести и электронографический метод, имеющий широкие перспективы для дальнейшего развития.

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. VI

1. Б. К. Вайнштейн и З. Г. Пинскер. ЖФХ, 23, 1058 (1949).
2. Б. К. Вайнштейн. ДАН СССР, 60, 1149 (1948).
3. Б. К. Вайнштейн и З. Г. Пинскер. ЖФХ, 24, 432 (1950).
4. Б. К. Вайнштейн. ДАН СССР, 68, 301 (1949).
5. A. Neuchaus. Chemie der Erde, 5, 574 (1930).
6. Б. К. Вайнштейн. ДАН СССР, 83, 227 (1952).
7. A. Neuchaus. Zs. f. Krist., 98, 113 (1938).
8. Б. К. Вайнштейн. ЖФХ, 26, 1774 (1952).
9. D. Harker. Zs. f. Krist., 93, 136 (1936).
10. Н. В. Белов. ДАН СССР, 23, 171 (1939).
11. З. Г. Пинскер. ЖФХ, 15, 559 (1941).
12. З. Г. Пинскер. ЖФХ, 16, 1 (1942).
13. З. Г. Пинскер, Л. И. Татарникова и В. А. Новикова. ЖФХ, 18, 419 (1944).

<sup>1</sup> Цитированные здесь электронографические структурные работы опубликованы главным образом после 1949 г. Библиографию по работам до 1949 г. можно найти в [I, 4], по исследованиям окисных пленок — в [I, 6].

14. З. Г. Пинскер и С. В. Каверин. ДАН СССР, 96, 519 (1954).
15. С. В. Каверин и З. Г. Пинскер. ДАН СССР, 95, 797 (1954).
16. З. Г. Пинскер. Труды Ин-та кристаллогр. АН СССР, 10, 91 (1954); 12, 3 (1956).
17. К. J. Jack. Proc. Roy. Soc. A 195, 34 (1948), 208, 200 (1951).
18. С. А. Семилетов. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 10, 231 (1954).
19. С. А. Семилетов и З. Г. Пинскер. ДАН СССР, 100, 1079 (1955).
20. Г. Н. Тищенко. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 11, 93 (1955).
21. Е. А. Шугам. Успехи химии, 19, 157 (1950).
22. Г. С. Жданов и З. В. Звонкова. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 10, 71 (1954).
23. W. Cochran. Acta Cryst., 6, 260 (1953).
24. V. Luzzati. Acta Cryst., 6, 157 (1953).
25. W. H. Zachariasen. Acta Cryst., 7, 305 (1954).
26. В. Е. Лашкарев и И. Д. Усыскин. ЖЭТФ, 3, 510 (1933).
27. R. Rigamonti. Gazz. Chim. Ital., 66, 174 (1836).
28. Б. К. Вайнштейн, З. Г. Пинскер. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 6, 163 (1950); 10, 145 (1954).
29. А. Н. Лобачев. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 10, 167 (1954).
30. J. M. Cowley. Acta Cryst., 6, 516 (1953).
31. Б. К. Вайнштейн. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 10, 115 (1954).
32. Б. К. Вайнштейн. ДАН СССР, 99, 81 (1954).
33. Б. К. Вайнштейн. ЖФХ, 29, 327 (1955).
34. R. V. Corey. J. Am. Chem. Soc., 70, 1568 (1938).
35. М. М. Стасова и Б. К. Вайнштейн. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 12, 18 (1956).
36. H. A. Levy, S. W. Peterson. Phys. Rev., 86, 766 (1952).
37. J. J. Trillat, N. Takahashi. Acta Cryst., 7, 15 (1954).
38. А. И. Бублик, Б. Я. Пинес. ДАН СССР, 87, 215 (1952).
39. А. И. Бублик, Б. Я. Пинес. Ученые записки Харьковского гос. ун-та. Труды физ. отд. физ.-мат. ф-та, 4, 139 (1953).
40. А. И. Бублик. ДАН СССР, 95, 521 (1954).
41. Б. Я. Пинес, А. И. Бублик. ЖТФ, 24, 1139 (1954).
42. Л. И. Татарина. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 11, 101, 104 (1955).
43. M. P. Conjeaud. J. Phys. et Radium, 14, 185 (1953).
44. К. М. Горбунова и Н. А. Шишаков. Изв. АН СССР, серия физич., 17, 242 (1953).
45. U. Zörl. Ann. d. Phys., 14, 385 (1954).
46. H. Göttsche. Zs. f. Physik, 134, 504 (1953).
47. N. Takahashi, Ch. Fert. Compt. rend. Ac. Sci., 237, 1664 (1953).
48. J. J. Trillat, N. Takahashi. Compt. rend. Ac. Sci., 236, 2245 (1953).
49. J. J. Trillat, S. Oketani. Acta Cryst., 5, 469 (1952).
50. J. F. Brown, D. Clark. Acta Cryst., 5, 615 (1952).
51. Н. А. Шишаков. ЖФХ, 26, 106 (1952).
52. J. M. Cowley. J. Electrochim. Soc., 101, 277 (1954).
53. М. Матуас. Чехосл. физ. журнал, 3, 260 (1953).
54. J. M. Cowley. Acta Cryst., 6, 846 (1954).
55. R. K. Hart. Trans. Far. Soc., 49, 299 (1953).
56. E. Gulbransen, W. McMillan. Ind. Eng. Chemistry, 45, 1734 (1953).
57. Б. С. Кульварская, Б. К. Вайнштейн. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 11, 97 (1955).
58. Г. А. Куров и З. Г. Пинскер. ДАН СССР, 94, 439 (1954).
59. G. Nonjo. J. Phys. Soc. Japan., 8, 113 (1953).
60. З. Г. Пинскер. Труды IV совещания по эксперимент. минералогии и петрографии. № 2, 109 (1953).

61. Б. Б. Звягин и З. Г. Пинскер. ДАН СССР, 68, 505 (1949).
  62. З. Г. Пинскер. ДАН СССР, 73, 107 (1950).
  63. Б. Б. Звягин. ДАН СССР, 86, 149 (1952); 95, 1305 (1952); 96, 809 (1954); 97, 251 (1954).
  64. G. Kublicki. Compt. rend. Ac. Sci., 238, 2405 (1954).
  65. Л. И. Татарина и З. Г. Пинскер. ДАН СССР, 95, 265 (1954).
  66. Г. И. Дистлер и З. Г. Пинскер. ЖФХ, 23, 1281 (1949); 24, 1152 (1950).
  67. В. А. Каргин, Г. С. Маркова. ЖФХ, 27, 1236 (1953); 27, 1525 (1953).
  68. Е. Е. Рылов, В. Л. Карнов, В. А. Каргин. ЖФХ, 27, 572 (1953); 27, 580 (1953).
  69. Н. А. Шишаков. Вопросы [структуры силикатных стекол. Изд АН СССР, 1954.
  70. В. И. Касаточкин, З. Ю. Золоторевская, Б. В. Лукин. Изв. АН СССР, серия физич., 17, 246 (1953).
  71. Ch. Menzel-Kopp, E. Menzel. Zs. Naturforsch. M., 8a, 499 (1953).
  72. W. Buckel. Zs. f. Phys., 138, 136 (1954).
  73. С. А. Семилетов и З. Г. Пинскер. Кристаллография, 1, 209 (1956).
  74. Б. К. Вайнштейн и М. М. Стасова. Кристаллография, 1, 311 (1956).
  75. А. Л. Зайдес и И. Г. Синицкая. ДАН, 80, 213 (1951); 92, 601 (1953).
  76. З. Г. Пинскер и С. В. Каверин. Кристаллография, 1, 66 (1956).
  77. J. M. Cowley. Acta Cryst., 9, 391 (1956).
  78. Б. Б. Звягин. Кристаллография, 1, 214 (1956).
  79. С. А. Семилетов. Кристаллография, 1, 306 (1956).
  80. Г. А. Куров. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 12, 134 (1956).
-

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В АТОМНОЙ И ОБРАТНОЙ РЕШЕТКАХ

1. Связь векторов атомной и обратной решеток.

$$aa^* = bb^* = cc^* = 1;$$

$$ab^* = a^*b = ac^* = a^*c = bc^* = b^*c = 0.$$

Объем ячейки:

$$\Omega = a [bc] = [ab] c = b [ca].$$

Объем обратной ячейки:

$$\Omega^* = a^* [b^*c^*] = [a^*b^*] c^* = b^* [c^*a^*]; \quad \Omega^* = \Omega^{-1}.$$

Соотношения между осевыми векторами:

$$a^* = \frac{[bc]}{\Omega}; \quad b^* = \frac{[ca]}{\Omega}; \quad c^* = \frac{[ab]}{\Omega};$$

$$a = \frac{[b^*c^*]}{\Omega^*}; \quad b = \frac{[c^*a^*]}{\Omega^*}; \quad c = \frac{[a^*b^*]}{\Omega^*}.$$

2. Объем ячеек, длины осевых векторов атомной и обратной ячеек, углы, межплоскостные расстояния и расстояния между точками.

1) Общий случай — триклинная решетка:  $a, b, c$  — любые; два любых угла из трех (или все три)  $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$  или  $60^\circ$ .

$$\Omega = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{\Omega}; \quad b^* = \frac{ac \sin \beta}{\Omega}; \quad c^* = \frac{ab \sin \gamma}{\Omega};$$

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

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

Эти соотношения, определяющие периоды и углы обратной ячейки через периоды и углы атомной ячейки, справедливы и для обратных подсчетов: тогда каждую величину со звездочкой следует заменить величиной без звездочки, и наоборот. То же относится к дальнейшим формулам для более симметричных решеток.

Межплоскостное расстояние  $d_{hkl} = H_{hkl}^{-1}$ :

$$H_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + \\ + 2lhc^*a^* \cos \beta^* = (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + \\ + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{-1} \left\{ \frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \right. \\ \left. + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \right. \\ \left. + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right\}.$$

Расстояние в ячейке  $r_{ik}$  между точками с координатами  $x_i, y_i, z_i$  и  $x_k, y_k, z_k$  (координаты выражены в долях соответствующего периода):

$$r_{ik}^2 = (x_i - x_k)^2 a^2 + (y_i - y_k)^2 b^2 + (z_i - z_k)^2 c^2 + 2(y_i - y_k)(z_i - z_k)bc \cos \alpha + \\ + 2(x_i - x_k)(z_i - z_k)ac \cos \beta + 2(x_i - x_k)(y_i - y_k)ab \cos \gamma.$$

2) Моноклинная решетка:

$a, b, c$  — любые;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;  $\beta \neq 90^\circ$ ;  $\Omega = abc \sin \beta$ ;

$$a^* = \frac{1}{a \sin \beta}; \quad b^* = \frac{1}{b}; \quad c^* = \frac{1}{c \sin \beta};$$

$$\alpha^* = 90^\circ; \quad \beta^* = 180^\circ - \beta; \quad \gamma^* = 90^\circ;$$

$$H_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ca \sin^2 \beta};$$

$$r_{ik}^2 = (x_i - x_k)^2 a^2 + (y_i - y_k)^2 b^2 + (z_i - z_k)^2 c^2 + 2(x_i - x_k)(z_i - z_k)ac \cos \beta.$$

3) Ромбическая решетка:

$a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $\Omega = abc$ ;  $a^* = \frac{1}{a}$ ;  $b^* = \frac{1}{b}$ ;  $c^* = \frac{1}{c}$ ;  
 $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$ ;

$$H_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2};$$

$$r_{ik}^2 = (x_i - x_k)^2 a^2 + (y_i - y_k)^2 b^2 + (z_i - z_k)^2 c^2.$$

4) Тетрагональная решетка:

$a = b$ ;  $c$  — любое;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $\Omega = a^2 c$ ;  $a^* = b^* = \frac{1}{a}$ ;  $c^* = \frac{1}{c}$ ;  
 $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$ ;

$$H_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2};$$

$$r_{ik}^2 = [(x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2] a^2 + (z_i - z_k)^2 c^2.$$

5) Гексагональная решетка:

$$a = b; \quad c - \text{любое}; \quad \alpha = \beta = 90^\circ; \quad \gamma = 120^\circ; \quad \Omega = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}; \quad a^* = b^* = \frac{2}{a\sqrt{3}};$$

$$c^* = \frac{1}{c}; \quad \alpha^* = \beta^* = 90^\circ; \quad \gamma^* = 60^\circ;$$

$$H_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2};$$

$$r_{ik}^2 = a^2 \{ (x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2 - (x_i - x_k)(y_i - y_k) \} + c^2 (z_i - z_k)^2.$$

Ромбоэдрическая решетка:

$a = b = c; \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ , может быть сведена к гексагональному описанию  $a'b'$ :

$$a' = 2a \sin \frac{\alpha}{2}, \quad c' = a \sqrt{3} \sqrt{1 + 2 \cos \alpha}.$$

6) Кубическая решетка:

$$a = b = c; \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ; \quad \Omega = a^3; \quad a^* = b^* = c^* = \frac{1}{a}; \quad \alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ;$$

$$H_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2};$$

$$r_{ik}^2 = \{ (x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2 + (z_i - z_k)^2 \} a^2.$$

Приложение II

ИНТЕГРАЛ ФУРЬЕ В СФЕРИЧЕСКИХ КООРДИНАТАХ

Амплитуда рассеяния  $f(\mathbf{s})$  определяется интегралом Фурье от распределения рассеивающей материи  $\varphi(\mathbf{r})$ , который в декартовых координатах имеет вид:

$$f(\mathbf{s}) = \int \varphi(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{s}\mathbf{r})} dv. \quad (I, 1)$$

Если  $\varphi(\mathbf{r})$  сферически симметрично, т. е. если  $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(r)$ , то (I,1) проще выразить в сферических координатах  $r, \psi$  и  $\alpha$ . Будем отсчитывать широту  $\alpha$  от направления  $\mathbf{s}$ , а долготу  $\psi$  вокруг этого направления (рис. 163). Элемент объема в сферических координатах равен

$$dv = r \sin \alpha \, d\psi \, r \, d\alpha \, dr.$$

Так как  $\mathbf{s}\mathbf{r} = sr \cos \alpha$ , то (I, 1) переходит в

$$f(s) = \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi \int_0^\infty \varphi(r) e^{i s r \cos \alpha} r^2 \sin \alpha \, dr \, d\alpha.$$

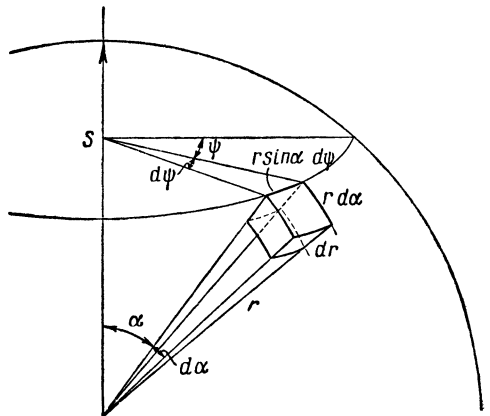


Рис. 163. Сферические координаты и элемент объема в них.

Обозначая  $sr \cos \alpha = x$ , имея в виду, что  $\sin x dx = \frac{dx}{sr}$ , и интегрируя по  $\psi$ , получим:

$$f(s) = 2\pi \int_{-sr}^{+sr} e^{i\alpha} dx \int_0^{\infty} \varphi(r) r^2 \frac{1}{sr} dr.$$

Первый из этих интегралов равен  $2 \sin sr$ . Таким образом, в итоге

$$f(s) = \int_0^{\infty} 4\pi\varphi(r) r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (I,14)$$

Фурье-преобразование (I,1) равно:

$$\varphi(r) = \frac{1}{8\pi^3} \int f(s) e^{-i(sr)} dv_s. \quad (I,2)$$

Предполагая сферическую симметрию  $f(s)$  и поступая так же, как при переходе от (I,1) к (I,14), получим:

$$\varphi(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int f(s) s^2 \frac{\sin sr}{sr} ds, \quad (I,15)$$

т. е. формулу, взаимно обратную (I,14).

### Приложение III

#### ТАБЛИЦЫ АТОМНЫХ ФАКТОРОВ РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ $f_{эл}$

За «единичное» рассеяние принято рассеяние электронов протоном при  $\sin \vartheta/\lambda = 0,1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ . В таблицах приведены значения  $f_{эл}$  в безразмерных  $p$ -единицах. Эти значения представляют собой отношение рассеяния электронов данным атомом в данном направлении к указанному «единичному» рассеянию. Коэффициент перехода к абсолютным значениям атомного рассеяния равен

$$k = 2,393 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

так что

$$f_{эл. \text{ абс.}} (\text{см}) = kf_{эл. \text{ таблиц.}}$$

Чтобы получить при синтезе Фурье потенциала его значения в вольтах, следует нормировать входящие в ряд структурные амплитуды  $\Phi_{hkl}$  к значениям в  $\text{в} \cdot \text{Å}^3$ . Коэффициент перехода от  $p$ -единиц к  $\text{в} \cdot \text{Å}^3$  равен  $114,5 \text{ в} \cdot \text{Å}^3$ . (См. главу III, § 2 и главу IV, § 3.)



Атомные факторы рассеяния  $f_{\text{эл}}$  легких атомов ( $Z=1-18$ )

Элемент	$(\sin \theta/\lambda) \cdot 10^{-8}$																	
	$d, \text{ \AA}$	10,00	5,000	3,333	1,500	2,000	1,667	1,250	1,000	0,834	0,715	0,625	0,556	0,500	0,454			
Z	$\theta$	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1			
H <sup>+</sup>	1	4,000	1,000	0,444	0,250	0,160	0,110	0,082	0,040	0,028	0,020	0,015	0,012	0,010	0,008			
He	1	0,221	0,190	0,160	0,130	0,106	0,084	0,055	0,036	0,027	0,020	0,015	0,012	0,010	0,008			
He	2	0,154	0,144	0,135	0,123	0,110	0,097	0,075	0,058	0,045	0,036	0,029	0,023	0,019	0,015			
Li	3	0,60	0,770	0,460	0,310	0,218	0,165	0,106	0,080	0,061	0,048	0,039	0,032	0,027	0,022			
Be	4	1,30	1,136	0,670	0,480	0,350	0,262	0,151	0,104	0,078	0,062	0,048	0,041	0,035	0,028			
B	5	1,12	1,012	0,745	0,573	0,440	0,335	0,206	0,140	0,100	0,077	0,059	0,050	0,042	0,035			
C	6	0,95	0,874	0,700	0,595	0,485	0,392	0,261	0,180	0,124	0,094	0,073	0,059	0,050	0,042			
N	7	0,79	0,745	0,638	0,572	0,498	0,415	0,292	0,203	0,149	0,111	0,086	0,070	0,057	0,048			
O	8	0,68	0,660	0,594	0,545	0,490	0,425	0,316	0,232	0,172	0,128	0,100	0,081	0,066	0,055			
F	9	0,58	0,562	0,542	0,516	0,483	0,432	0,330	0,252	0,193	0,144	0,113	0,092	0,075	0,063			
Ne	10	0,53	0,528	0,496	0,470	0,440	0,404	0,325	0,262	0,204	0,160	0,125	0,103	0,085	0,070			
Na	11	4,0	1,35	0,92	0,70	0,56	0,478	0,359	0,278	0,217	0,170	0,137	0,112	0,092	0,077			
Mg	12	3,7	1,65	1,12	0,84	0,65	0,528	0,378	0,288	0,227	0,181	0,148	0,122	0,100	0,084			
Al	13	3,45	2,00	1,35	1,01	0,75	0,583	0,400	0,300	0,236	0,190	0,157	0,129	0,107	0,091			
Si	14	3,2	2,95	1,58	1,12	0,83	0,645	0,428	0,316	0,247	0,200	0,166	0,137	0,114	0,097			
P	15	3,0	2,45	1,80	1,24	0,92	0,728	0,472	0,341	0,260	0,209	0,172	0,143	0,120	0,102			
S	16	2,8	2,65	1,90	1,32	1,00	0,794	0,509	0,366	0,278	0,219	0,180	0,149	0,126	0,108			
Cl	17	2,65	2,50	1,84	1,43	1,11	0,861	0,559	0,390	0,292	0,230	0,187	0,156	0,132	0,113			
A	18	2,5	2,35	1,72	1,35	1,04	0,843	0,582	0,408	0,305	0,241	0,195	0,164	0,139	0,119			

Атомные факторы рассеяния  $f_{\text{эл}}$  средних и тяжелых атомов ( $Z = 18-100$ )

Элемент	$d, \text{ \AA}$												
		5,00	2,50	1,667	1,250	1,000	0,834	0,715	0,625	0,553	0,500	0,454	
		$(\sin \theta/\lambda) \cdot 10^{-3}$											
Z	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	
A	18	4,19	2,48	1,405	0,895	0,582	0,411	0,310	0,245	0,202	0,170	0,144	0,122
K	19	4,27	2,56	1,455	0,930	0,610	0,430	0,325	0,256	0,211	0,178	0,151	0,128
Ca	20	4,34	2,64	1,505	0,965	0,638	0,448	0,339	0,267	0,220	0,186	0,158	0,135
Sc	21	4,41	2,72	1,555	1,000	0,665	0,466	0,353	0,278	0,229	0,193	0,165	0,141
Ti	22	4,48	2,79	1,600	1,035	0,692	0,484	0,367	0,289	0,238	0,201	0,172	0,147
V	23	4,55	2,86	1,645	1,070	0,719	0,501	0,382	0,300	0,247	0,208	0,178	0,153
Cr	24	4,62	2,93	1,690	1,100	0,746	0,519	0,396	0,311	0,255	0,215	0,185	0,159
Mn	25	4,68	3,00	1,740	1,135	0,773	0,538	0,410	0,322	0,264	0,223	0,191	0,165
Fe	26	4,74	3,06	1,785	1,170	0,800	0,555	0,424	0,333	0,273	0,230	0,197	0,171
Co	27	4,80	3,13	1,830	1,200	0,826	0,575	0,438	0,344	0,281	0,237	0,203	0,177
Ni	28	4,86	3,20	1,870	1,230	0,852	0,595	0,451	0,355	0,290	0,244	0,210	0,183
Cu	29	4,92	3,26	1,915	1,260	0,877	0,615	0,465	0,366	0,298	0,252	0,216	0,188
Zn	30	4,97	3,32	1,955	1,290	0,902	0,634	0,478	0,377	0,306	0,259	0,222	0,194
Ga	31	5,03	3,37	2,000	1,320	0,927	0,652	0,492	0,388	0,315	0,266	0,228	0,200
Ge	32	5,08	3,42	2,040	1,350	0,952	0,670	0,506	0,398	0,324	0,273	0,234	0,205
As	33	5,13	3,48	2,080	1,380	0,976	0,688	0,519	0,409	0,333	0,280	0,240	0,210
Se	34	5,18	3,54	2,120	1,410	1,000	0,707	0,532	0,420	0,341	0,287	0,246	0,215
Br	35	5,23	3,60	2,160	1,440	1,025	0,725	0,545	0,431	0,350	0,294	0,252	0,220
Kr	36	5,28	3,66	2,195	1,470	1,045	0,744	0,558	0,441	0,358	0,301	0,258	0,225
Rb	37	5,33	3,71	2,230	1,500	1,070	0,762	0,571	0,452	0,366	0,307	0,263	0,230
Sr	38	5,38	3,75	2,265	1,530	1,090	0,781	0,583	0,462	0,374	0,314	0,269	0,235
Y	39	5,43	3,80	2,305	1,560	1,110	0,799	0,596	0,472	0,382	0,320	0,275	0,240
Zr	40	5,48	3,84	2,340	1,585	1,135	0,816	0,609	0,482	0,391	0,327	0,281	0,245
Nb	41	5,52	3,89	2,375	1,610	1,160	0,834	0,622	0,492	0,400	0,334	0,287	0,250
Mo	42	5,57	3,93	2,410	1,635	1,180	0,852	0,635	0,502	0,408	0,340	0,292	0,255
Tc	43	5,61	3,97	2,445	1,665	1,200	0,870	0,648	0,512	0,417	0,347	0,298	0,260
Rh	44	5,65	4,01	2,480	1,690	1,220	0,888	0,661	0,522	0,425	0,353	0,304	0,265
Rn	45	5,69	4,05	2,515	1,715	1,240	0,905	0,675	0,532	0,433	0,360	0,310	0,270
Pd	46	5,74	4,10	2,545	1,740	1,260	0,922	0,688	0,542	0,442	0,367	0,315	0,275
Ag	47	5,78	4,14	2,580	1,770	1,280	0,940	0,701	0,552	0,450	0,373	0,321	0,280
Cd	48	5,82	4,18	2,610	1,795	1,300	0,958	0,714	0,562	0,458	0,380	0,326	0,285
In	49	5,86	4,22	2,645	1,820	1,320	0,976	0,727	0,572	0,466	0,387	0,332	0,290
Sn	50	5,90	4,26	2,675	1,845	1,340	0,993	0,740	0,582	0,474	0,394	0,337	0,295
Sb	51	5,94	4,30	2,710	1,870	1,360	1,010	0,753	0,592	0,482	0,401	0,343	0,300
Te	52	5,98	4,34	2,740	1,895	1,380	1,025	0,765	0,602	0,490	0,407	0,348	0,304
J	53	6,01	4,38	2,775	1,920	1,400	1,045	0,778	0,612	0,497	0,414	0,354	0,309
Xe	54	6,05	4,42	2,810	1,945	1,420	1,060	0,790	0,622	0,505	0,420	0,359	0,314
Cs	55	6,09	4,46	2,845	1,965	1,440	1,075	0,803	0,632	0,513	0,427	0,364	0,319
Ba	56	6,13	4,51	2,875	1,990	1,455	1,095	0,815	0,642	0,521	0,433	0,370	0,324
La	57	6,16	4,55	2,910	2,010	1,470	1,110	0,827	0,651	0,529	0,440	0,375	0,328
Ce	58	6,20	4,59	2,940	2,035	1,490	1,125	0,840	0,661	0,536	0,446	0,381	0,333
Pr	59	6,23	4,63	2,970	2,055	1,510	1,140	0,853	0,670	0,544	0,453	0,386	0,337
Nd	60	6,27	4,67	3,000	2,080	1,525	1,155	0,865	0,680	0,552	0,460	0,391	0,342
Pm	61	6,30	4,72	3,030	2,100	1,540	1,170	0,878	0,690	0,560	0,467	0,397	0,347

Эле- мент	d, Å												
		5,00	2,50	1,667	1,250	1,000	0,834	0,715	0,625	0,553	0,500	0,454	
		(sin $\theta/2$ ) · 10 <sup>-8</sup>											
Z	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	
Sm	62	6,34	4,76	3,065	2,125	1,560	1,185	0,890	0,700	0,568	0,474	0,402	0,351
Eu	63	6,37	4,80	3,095	2,145	1,580	1,200	0,903	0,710	0,575	0,480	0,407	0,356
Gd	64	6,40	4,84	3,125	2,170	1,600	1,215	0,915	0,720	0,583	0,487	0,413	0,360
Tb	65	6,44	4,89	3,155	2,195	1,615	1,230	0,928	0,730	0,591	0,493	0,418	0,364
Dy	66	6,47	4,93	3,185	2,215	1,630	1,245	0,940	0,739	0,599	0,499	0,424	0,368
Ho	67	6,50	4,98	3,215	2,240	1,650	1,260	0,953	0,748	0,606	0,506	0,429	0,373
Er	68	6,53	5,02	3,245	2,260	1,670	1,275	0,965	0,757	0,614	0,512	0,435	0,377
Tu	69	6,56	5,06	3,275	2,285	1,690	1,290	0,978	0,766	0,622	0,519	0,441	0,381
Yb	70	6,59	5,10	3,305	2,305	1,705	1,305	0,990	0,775	0,629	0,525	0,446	0,385
Lu	71	6,62	5,13	3,335	2,330	1,720	1,320	1,005	0,784	0,637	0,532	0,451	0,390
Hf	72	6,65	5,17	3,360	2,350	1,740	1,335	1,014	0,793	0,644	0,538	0,457	0,394
Ta	73	6,68	5,20	3,390	2,370	1,760	1,348	1,026	0,802	0,652	0,544	0,462	0,399
W	74	6,71	5,24	3,420	2,390	1,780	1,360	1,038	0,811	0,660	0,551	0,468	0,404
Re	75	6,74	5,27	3,445	2,415	1,800	1,375	1,050	0,820	0,668	0,557	0,473	0,408
Os	76	6,77	5,31	3,475	2,435	1,820	1,389	1,062	0,829	0,675	0,564	0,478	0,413
Ir	77	6,80	5,34	3,500	2,460	1,835	1,403	1,074	0,838	0,683	0,570	0,483	0,417
Pt	78	6,83	5,37	3,530	2,480	1,850	1,417	1,086	0,847	0,690	0,576	0,489	0,421
Au	79	6,86	5,40	3,555	2,500	1,870	1,431	1,098	0,856	0,698	0,583	0,494	0,426
Hg	80	6,89	5,43	3,580	2,520	1,885	1,445	1,110	0,865	0,705	0,589	0,499	0,431
Tl	81	6,92	5,46	3,610	2,540	1,900	1,469	1,122	0,875	0,712	0,596	0,504	0,435
Pb	82	6,94	5,50	3,635	2,560	1,920	1,473	1,134	0,885	0,719	0,602	0,510	0,440
Bi	83	6,97	5,53	3,660	2,580	1,935	1,487	1,146	0,895	0,726	0,608	0,515	0,444
Po	84	7,00	5,56	3,685	2,600	1,955	1,501	1,158	0,905	0,733	0,615	0,520	0,449
At	85	7,03	5,59	3,710	2,620	1,970	1,515	1,170	0,915	0,741	0,621	0,526	0,454
Rn	86	7,06	5,62	3,740	2,640	1,985	1,528	1,182	0,925	0,748	0,628	0,531	0,458
Fr	87	7,08	5,65	3,765	2,660	2,000	1,541	1,194	0,935	0,756	0,634	0,536	0,463
Ra	88	7,11	5,68	3,790	2,680	2,020	1,554	1,205	0,944	0,763	0,640	0,541	0,467
Ac	89	7,14	5,71	3,815	2,700	2,035	1,567	1,217	0,954	0,771	0,646	0,547	0,472
Th	90	7,17	5,74	3,840	2,715	2,050	1,580	1,229	0,963	0,778	0,652	0,552	0,476
Pa	91	7,19	5,77	3,865	2,735	2,065	1,593	1,240	0,972	0,785	0,658	0,557	0,480
U	92	7,22	5,80	3,890	2,755	2,080	1,606	1,252	0,981	0,792	0,664	0,562	0,485
Np	93	7,25	5,83	3,915	2,775	2,095	1,619	1,263	0,991	0,799	0,670	0,567	0,489
Pu	94	7,27	5,86	3,940	2,795	2,110	1,632	1,275	1,000	0,807	0,675	0,573	0,494
Am	95	7,30	5,89	3,960	2,810	2,125	1,645	1,286	1,009	0,815	0,681	0,578	0,498
Cm	96	7,33	5,92	3,985	2,830	2,140	1,658	1,297	1,018	0,822	0,687	0,583	0,502
Bk	97	7,35	5,95	4,005	2,850	2,155	1,671	1,309	1,027	0,829	0,693	0,588	0,507
Cf	98	7,38	5,98	4,030	2,865	2,170	1,684	1,321	1,036	0,836	0,698	0,593	0,511
En	99	7,40	6,00	4,050	2,885	2,180	1,697	1,333	1,045	0,843	0,704	0,599	0,516
Fm	100	7,43	6,03	4,070	2,905	2,195	1,710	1,345	1,054	0,850	0,710	0,605	0,520
Mv	101	7,46	6,06	4,095	2,920	2,210	1,723	1,356	1,063	0,857	0,716	0,610	0,525

Факторы рассеяния  $f_{эл}$  для некоторых ионов

Ион	Z	$(\sin \theta, \lambda) \cdot 10^{-8}$					Ион	Z	$(\sin \theta, \lambda) \cdot 10^{-8}$				
		0	0,1	0,2	0,3	0,4			0	0,1	0,2	0,3	0,4
Li <sup>+</sup>	3	+ ∞	1,04	*			Al <sup>3+</sup>	13	+ ∞	3,30	1,02	*	
Be <sup>++</sup>	4	+ ∞	2,00	*			Si <sup>++</sup>	14	+ ∞	1,25	2,21	0,64	*
B <sup>++</sup>	5	+ ∞	3,01	0,77	0,35	*	P <sup>++</sup>	15	+ ∞	5,20	1,44	0,73	*
N <sup>++</sup>	7	+ ∞	5,00	1,25	0,57	0,30 *	P <sup>-3</sup>	15	- ∞	1,70	1,21	0,73	*
N <sup>++</sup>	7	- ∞	3,30	1,00	0,52	*	S <sup>+</sup>	16	+ ∞	6,15	1,65	0,81	*
O <sup>--</sup>	8	- ∞	0	0,50	0,42	*	S <sup>--</sup>	16	- ∞	1,70	1,32	0,79	*
F <sup>-</sup>	9	- ∞	0,30	0,48	0,40	*	Cl <sup>-</sup>	17	- ∞	1,80	1,38	0,85	*
Na <sup>+</sup>	11	+ ∞	1,55	*			K <sup>+</sup>	19	+ ∞	2,60	1,46	*	
Mg <sup>++</sup>	12	+ ∞	2,25	0,85			Ca <sup>++</sup>	20	+ ∞	3,20	1,52	*	

\* Для последующих значений  $\sin \theta / \lambda$   $f_{эл}$  ионов совпадает с  $f_{эл}$  нейтральных атомов по табл. 1, 2.

- Аммоний хлористый 277, 291  
 Амплитуда рассеяния 13, 92  
 Атомно-температурный фактор 112, 191, 195  
 Атомный фактор (атомная амплитуда) рассеяния 20  
 — — — единичный 117  
 — — — нейтронов 8, 277  
 — — — рентгеновых лучей 8, 94, 97, 166  
 — — — электронов 8, 93, 99, 166, 304  
 Барий бромистый моногидрат 250  
 — фтористый 249  
 — хлористый 249  
 — хлористый моногидрат 117, 249  
 Брегга—Вульфа формула 19, 29  
 Вектор обратного пространства 14  
 — обратной решетки 17, 28, 41, 60, 301  
 Внешняя форма кристалла 23, 32  
 Водородных атомов локализация 230, 274  
 Волновая функция 89  
 Волны обрыва 210, 222  
 Волны ошибок 210, 217  
 Вращения метод 44  
 Вторичное отражение 51, 141, 236  
 Высота пиков 166, 205, 211  
 Гиперболы 67  
 Дикетопиперазин 178, 184, 280  
 Динамическое рассеяние 13, 37, 91, 134, 135, 155  
 Дифракционная (лауэвская) симметрия 39  
 Диффракция 9, 12, 16, 92  
 — двумерная 34, 52, 62  
 Достоверности фактор 213, 254, 265, 288  
 Зона отражений 41  
 Идеальный монокристалл 117, 136  
 Индексы интерференции 17  
 — кристаллографических плоскостей 19  
 — осей и плоскостей в обратной решетке 41, 70, 81  
 — оси текстуры 81  
 Индексирование электронограмм 41, 69, 79, 86  
 Интегральные характеристики 191, 193, 201, 206, 218  
 Интенсивность: визуальная оценка 160  
 — измерение методом кратных экспозиций 161  
 — измерение микрофотометрическое 158  
 — интегральная 93, 119, 128, 139, 145  
 — локальная 148, 153  
 — основные формулы 25, 90, 92  
 — рефлексов электронограмм:  
 — — — от монокристалльных образцов 117, 126, 135  
 — — — от поликристалла 152  
 — — — от текстур 143  
 — — — сводка формул 154  
 Интерференционная функция в динамической теории 137  
 — — в кинематической теории 33, 118, 137  
 Кобальт хлористый дигидрат 255  
 «Косые текстуры» 55, 61, 71, 79, 146, 156  
 Кристаллохимия 168, 265  
 Лауэ условия 18  
 Марганец хлористый дигидрат 259  
 Межплоскостное расстояние 19, 29, 61, 83, 85, 302  
 Метод проб и ошибок 168, 249  
 Минимализация 189  
 Мозаичные образцы 35, 126, 135  
 Монохроматичность 36, 124  
 Напряжение ускоряющее 90, 248  
 Нейтронография 6, 276, 281  
 Никель хлористый дигидрат 70, 81, 260  
 Нитриды железа 269  
 Нормировка рядов Фурье 199  
 «Обострение» рядов 239  
 Обратная решетка 17, 28, 41, 59, 69, 301  
 Обратное пространство 14  
 Обратный ход  $f_{эл}$  106, 290  
 Обрыв 16, 194, 210, 224, 230  
 Осевые прямые 65  
 Ось текстуры 54, 59, 74, 81  
 Отражения метод 30, 83  
 Ошибки определения амплитуд 210, 213, 235  
 Паттерсона ряды 26, 184  
 Плотные упаковки 168, 268  
 Погашения 51  
 Подложка целлюлоидная 248  
 — ориентирующая 31, 269, 271  
 Потенциал атома 95, 191  
 — в межатомном пространстве 196, 240  
 — вторая производная 192, 217, 218  
 — в центре атома 192, 205, 290  
 — иона 108

- особенности распределения 95, 165
- первая производная 192, 217, 220
- полный 191, 197
- среднее квадратичное значение 192, 201
- средний внутренний 196
- Почернение 158
- Преломление электронов 198
- Проекция потенциала атома 193
  - — двумерная 175, 253, 263, 274, 282, 293
  - — одномерная 182, 270
  - — поясная 181, 284
  - — условная 177, 233
- Пространственная (федоровская) группа 51, 115
- Прямые методы 169, 187
- «Прямые текстуры» 145
- Радиальная плотность 96
- Радиальные функции 194, 202, 206, 219, 220
- Радиусы атомные 107, 168
- Разностные ряды 237
- Рассеяние нейтронов 6, 276
  - рентгеновых лучей 6, 93, 166, 205
  - решеткой 16
  - электронов 6, 89, 93, 166
  - — атомное 93, 166, 304
  - — идеальным кристаллом 117, 136
  - — ионами 108, 308
  - — мозаичным кристаллом 139, 162
  - — поликристаллом 152
  - — текстурами 143
- Расходимость пучка 36, 124
- Рентгенография 6, 165, 203, 208, 228, 274
- Ряды Фурье потенциала:
  - — — Ф-ряды 20, 170, 182, 199, 237, 241
  - — — Ф<sup>2</sup>-ряды 26, 184
  - — — проекции 175, 181
  - — — размерность 173, 176, 182, 185
  - — — сечения 171
- Свертка 22, 129
- Селенид висмута 271
- Сетка проекций 69, 71
- Сечения Ф и Ф<sup>2</sup>-рядов 171, 186, 257, 259, 272, 278, 287, 288
- Симметрия электронограмм 39, 61
- Слоевые линии 63, 69, 280
- Статистическая теория атома 100
- Статистические методы в структурном анализе 168, 200
- Структурная амплитуда 20, 114, 174
  - — единичная 116
- Сфера отражения 14, 17, 28
- Сферическая симметрия атома 20, 94, 303
- Текстуры 54, 70, 143
  - игольчатые 55, 65
  - пластинчатые 54, 70
- Температурный фактор 21, 111
  - — искусственный 240
- Точечные электронограммы 31, 38, 126
- Точность определения потенциала 210
  - — координат атомов 216, 233, 265, 279, 288
- Углы элементарной ячейки 301
  - — — определение 50, 77
- Ф и Ф<sup>2</sup>-ряды — см. Ряды Фурье, проекции, сечения
- Фазы отражения 115
- Фактор повторяемости 150, 153
- Фенантрен 48
- Форма и размер кристаллов 23, 32
- Функция межатомных расстояний 25, 184
- Функция распределения кристаллов по углам 57, 126, 130, 143, 148, 152
- Фурье ряды — см. Ряды Фурье
  - интеграл 14, 92, 303
  - трансформации 170
- Харкера сечения 186, 257
- Цезия никельтрихлорид 272
- Цезия тетрахлоркобальтоат 189
- Число молекул в ячейке 250
- Экстинкция 134
- Электронная плотность 6, 166, 275
- Электронограммы:
  - в сходящемся пучке 36
  - от мозаичных пленок (точечные) 31, 38, 126
  - от поликристаллических пленок 82, 152
  - от текстур 54, 70, 143
- Электронограф 245
- Электронография — возможности и особенности метода и области его применения 6, 9, 12, 30, 54, 111, 165, 168, 198, 205, 242, 274, 295
- Эллипсы 62
- Ячейка элементарная 18, 301
  - — — определение 49, 71, 79, 85

Предисловие . . . . .	3
Глава I. Диффракционные методы анализа структуры вещества . . . . .	5
§ 1. Электронография, рентгенография и нейтронография . . . . .	6
§ 2. Применения диффракции электронов. Структурная электронография . . . . .	9
§ 3. Основные положения теории рассеяния и структурного анализа кристаллов . . . . .	12
Амплитуда рассеяния. Обратное пространство (13). Обратимость преобразования Фурье (15). Диффракция на кристалле и обратная решетка (16). Структурная амплитуда и ряды Фурье (20). Атомная амплитуда (20). Тепловое движение (21). Внешняя форма кристалла (23). Функция межатомных расстояний (25).	
Литература к главе I . . . . .	27
Глава II. Геометрическая теория электронограмм . . . . .	28
§ 1. Основная формула. Типы электронограмм . . . . .	28
Типы электронограмм (30)	
§ 2. Образование точечных электронограмм . . . . .	31
Форма и размер кристаллов (32). Мозаичность образцов (35). Сходимость и немонахроматичность начального пучка (36). Динамическая теория (37).	
§ 3. Геометрия точечных электронограмм и определение по ним элементарной ячейки . . . . .	38
Симметрия точечных электронограмм (39). Индицирование точечных электронограмм (41). Метод вращения (44). Определение элементарных ячеек по точечным электронограммам (49). Определение пространственной группы. Особенности некоторых точечных электронограмм (51).	
§ 4. Электронограммы от текстур . . . . .	54
Геометрический механизм образования электронограмм от текстур (57). Отображение узла обратной решетки на электронограмме (59). Эллипсы электронограмм от текстур (62). Слоевые линии (63). Осевые прямые электронограмм от текстур (65). Гиперболы электронограмм от текстур (67). Отображение на электронограммах от текстур обратной решетки в целом (69).	
§ 5. Расшифровка электронограмм от текстур . . . . .	70
Определение сетки проекций, периодов $a^*$ , $b^*$ и угла $\gamma^*$ (71). Определение периода $c^*$ и углов $\alpha^*$ и $\beta^*$ (76). Некоторые приемы расшифровки и индицирования электронограмм от текстур (79).	

§ 6. Электронограммы поликристалла . . . . .	82
Геометрия снимков от поликристалла. Возможности их использования (83). Метод шкалы обратных квадратов (85).	
Литература к главе II . . . . .	88
<b>Глава III. Интенсивности рефлексов электронограмм . . . . .</b>	<b>89</b>
§ 1. Общие положения . . . . .	89
Волновая функция и интенсивность пучков (89). Решение уравнения Шредингера для кинематического рассеяния (91). Об аналогии в рассеянии электронов и рентгеновых лучей (93).	
§ 2. Атомное рассеяние . . . . .	93
Основная формула (93). Потенциал атома (95). Связь атомных факторов рассеяния электронов и рентгеновых лучей (97). Таблицы атомных факторов $f_{эл}$ (99). Атомные факторы рассеяния $f_{эл}$ для легких атомов (100). Атомные факторы рассеяния $f_{эл}$ для средних и тяжелых атомов (100). Характер хода $f_{эл}$ -кривых в зависимости от атомного номера (103). Закономерность «обратного хода» для легких атомов (106).	
§ 3. Рассеяние электронов на ионах . . . . .	108
Потенциал иона (108). $f_{эл}$ -кривые ионов (108). О рассеянии при $s = 0$ (111).	
§ 4. Температурный фактор . . . . .	111
Общие положения (111). Температурный фактор $f_T$ для изотропных колебаний (112). Температурный фактор в электронографии (113).	
§ 5. Структурная амплитуда . . . . .	114
Вычисление структурной амплитуды через атомные амплитуды (114). Учет элементов симметрии кристалла (115). Единичные амплитуды (116)	
§ 6. Интенсивность отражений от идеального монокристалла . . . . .	117
Интегральная интенсивность пучка, рассеянного одиночным идеальным монокристаллом (119). Критерий перехода от кинематического рассеяния к динамическому (120). О немонахроматичности и расхождении пучка (124).	
§ 7. Интенсивность отражений от мозаичной монокристалльной пленки . . . . .	126
Распределение кристалликов по углам в мозаичной пленке (126). Общая формула интегральной интенсивности для мозаичной пленки (128). Случай равномерного распределения кристалликов по углам (130). Случай неравномерного распределения кристалликов по углам (131). Явления, сопровождающие переход от кинематического рассеяния к динамическому (134)	
§ 8. Интенсивность отражений от монокристалльных пленок из крупных блоков . . . . .	135
Интенсивность отражения от крупного идеального кристалла (136). Интегральная интенсивность отражения от мозаичной пленки из крупных идеальных блоков (138). Интегральная интенсивность отражения от полидисперсной мозаичной пленки (140). Вторичное отражение (141)	
§ 9. Интенсивность отражений от текстурированных пленок . . . . .	143
Формула интегральной интенсивности для «прямых текстур» (145). Формула интегральной интенсивности для «косых текстур» (146). Локальная интенсивность рефлексов на снимках от текстур (148). Фактор повторяемости $p$ для электронограмм от текстур (150).	
§ 10. Интенсивность отражений от поликристаллических пленок . . . . .	152
§ 11. Сводка и обсуждение формул интенсивностей рефлексов электронограмм . . . . .	154



§ 12. Об экспериментальных измерениях интенсивности . . . . .	158
Литература к главе III . . . . .	163

**Глава IV. Метод Фурье в электронографии . . . . . 164**

§ 1. Специфика электронографического структурного анализа . . . . .	165
§ 2. Некоторые методы структурного анализа . . . . .	168
Метод проб и ошибок (168). Статистические методы (168). Прямые методы определения знаков (169). Алгебраические методы (169). Метод Фурье-трансформаций (170). Методы $\Phi$ -и $\Phi^2$ -рядов (170).	
§ 3. Ряды Фурье-потенциала и размерности в них . . . . .	170
Трехмерные ряды потенциала (170). Размерность в трехмерных рядах (173). Двумерные ряды потенциала (175). Условные (обобщенные) проекции (177). Поясные проекции (181). Одномерные ряды (182). Использование $\Phi$ -рядов при анализе структур и принципы их расчета (182).	
§ 4. $\Phi^2$ -ряды . . . . .	184
Основные свойства $\Phi^2$ -рядов (184). Сечения Харкера (186). Прямые методы расшифровки $\Phi^2$ -рядов (187)	
§ 5. Интегральные характеристики распределения потенциала в атомах . . .	191
Вычисление интегральных характеристик через $f_{элТ}$ -кривые (191). Метод подсчета характеристик (193).	
§ 6. Средний внутренний потенциал кристаллов . . . . .	196
§ 7. Нормировка рядов Фурье-потенциала . . . . .	199
Нормировка амплитуд известной структуры (199). Статистический метод Вильсона (200). Среднее квадратичное значение потенциала кристалла (201). Пример нормировки (204).	
§ 8. Потенциал в центре атома . . . . .	205
$\varphi(0)$ как критерий обнаруживаемости атомов (205). Формулы, определяющие $\varphi(0)$ и $\varphi'(0)$ (206). Сравнение обнаруживаемости атомов в электронографии и в рентгенографии (208). $\varphi(0)$ легких атомов (209).	
§ 9. Точность определения значений потенциала . . . . .	210
Волны обрыва и волны ошибок (210). Средние квадратичные значения $\Delta\varphi_{ош}$ и $\Delta\varphi_{обр}$ (211). Точность, необходимая для обнаружения легких атомов (212). Средняя точность определения амплитуд $b$ и «коэффициент достоверности» $R$ (213).	
§ 10. Точность определения координат атомов . . . . .	216
Основная формула (216). Интегральные характеристики точности (218). Формулы точности (223). Обсуждение формул точности. Сравнение точности определения координат атомов в электронографии и в рентгенографии (228). Точность определения межатомных расстояний по $\Phi^2$ -рядам (231). Определение ошибки координат атомов по совокупности условных проекций (233). Возможные систематические ошибки. Обрыв рядов в электронографии (235).	
§ 11. Некоторые искусственные приемы в использовании рядов Фурье . . .	237
Разностные ряды (237). Введение в синтезы расчетных амплитуд (239). «Обострение» рядов (239). Метод «расчетной температуры» (240). О роли метода Фурье в структурном анализе (241).	
Литература к главе IV . . . . .	242.

**Глава V. Экспериментальные электронографические структурные исследования . . . . . 244**

§ 1. Краткие сведения об экспериментальной технике . . . . .	245
Электронограф (245). Приготовление препаратов (248).	

§ 2. Определение структуры $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	249
Кубическая структура безводного $\text{BaCl}_2$ (249). Элементарная ячейка и пространственная группа $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (250). Установление расположения атомов в проекции (251). Размещение атомов по высоте. Описание структуры $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (253).	
§ 3. Определение структур гидратов хлоридов переходных металлов . . . .	255
Исследование $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (255). Исследование $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (259). Исследование $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Определение элементарной ячейки (260). Установление размещения атомов в структуре $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (261). Точность определения координат атомов. Некоторые кристаллохимические замечания (266).	
§ 4. Электронографические исследования плотноупакованных структур . . .	268
Плотнейшие шаровые упаковки (268). Структура одного из нитридов железа (269). Определение структуры $\text{Bi}_3\text{Se}_4$ (271). Определение структуры $\text{CsNiCl}_3$ (272).	
§ 5. Локализация атомов водорода в кристаллических структурах электронографическим методом . . . . .	274
Возможности диффракционных методов структурного анализа в изучении атомов водорода в кристаллических решетках (274). Локализация атомов водорода в структуре дикетопиперазина. Экспериментальные данные (280). Ряды Фурье потенциала структуры дикетопиперазина (282). Результаты исследования структуры дикетопиперазина (287). Уточнение строения группы $\text{NH}_4$ в структуре хлористого аммония (291).	
§ 6. О возможностях структурной электронографии . . . . .	294
Литература к главе V . . . . .	298
Приложения . . . . .	301
Приложение I. Геометрические соотношения в атомной и обратной решетке . . . . .	301
Приложение II. Интеграл Фурье в сферических координатах . . . . .	303
Приложение III. Таблицы атомных факторов рассеяния электронов $f_{\text{эл}}$ .	304
Предметный указатель . . . . .	309

*Борис Константинович Вайнштейн*  
Структурная электронография

*Утверждено к печати*  
*Институтом кристаллографии*  
*Академии наук СССР*

•

Редактор издательства *Л. Л. Разумова*  
Технический редактор *Н. П. Аузан*

•

РИСО АН СССР № 16-2В. Сдано в набор 7/V 1956 г.  
Подп. в печ. 1/X 1956 г. Формат бум. 70×108<sup>1/16</sup>.  
Печ. л. 19,75 = 26,95 + 16 вкл. Уч.-изд. лист. 22,4 +  
+ вкл. 1,8 (24,2). Тираж 2800. Т-09435. Изд. № 1469.  
Тип. зак. № 685.

*Цена 18 р. 30 к.*

Издательство Академии наук СССР.  
Москва Б-64, Подсосенский пер., д. 21

---

1-я типография Издательства АН СССР  
Ленинград, В. О., 9-я л., д. 12

# ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

КОНТОРА «АКАДЕМКНИГА»

*ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:*

**Исследования по распространению радиоволн.** Сборник второй. Под редакцией Б. А. Введенского. (АН СССР. Всесоюзный научный совет по радиофизике и радиотехнике). 1948. 215 стр. Ц. 12 р. в переплете.

**Ке́льман В. М.** **Электронная оптика.** (Научно-популярная серия). 1955. 166 стр. Ц. 2 р. 60 к.

**Труды физического института.** Том IV. (Физический институт им. П. Н. Лебедева). 1949. 363 стр. с илл. Ц. 20 р.

**Труды физического института.** Том V. (Физический институт им. П. Н. Лебедева). 1950. 531 стр. с илл., 3 вкл. Ц. 27 р. 20 к. в переплете.

**Труды физического института.** Том VI. (Физический институт имени П. Н. Лебедева). 1955. 332 стр. Ц. 17 р. 80 к.

КНИГИ ПРОДАЮТСЯ В МАГАЗИНАХ «АКАДЕМКНИГА».

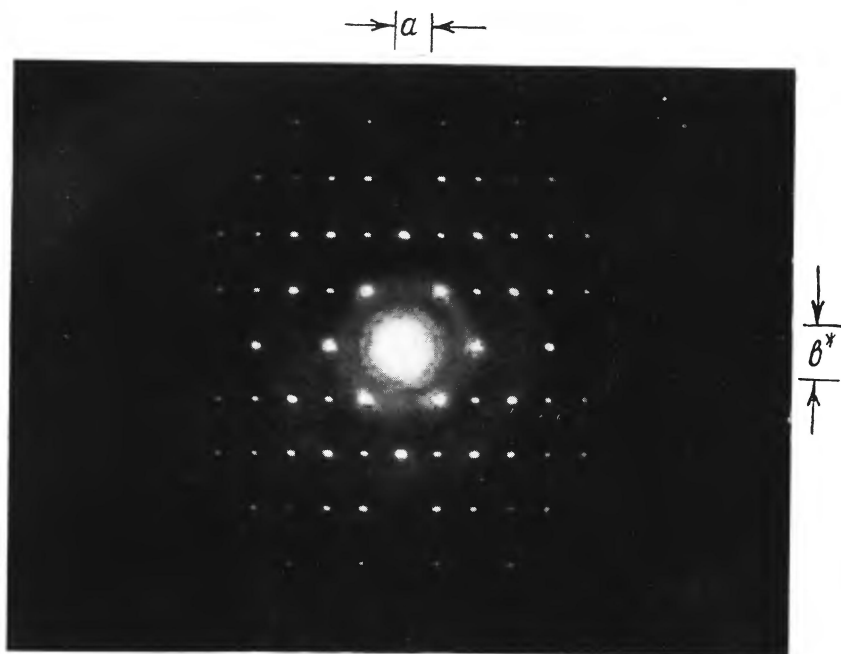
Иногородним заказчикам книги высылаются по почте  
наложенным платежом.

Заказы направлять по адресу:

*Москва, ул. Куйбышева, 8. Контора «Академкнига».*

# ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
20—21 вкл.	На электрограмме I	$a$	$b^*$
»	»	$b^*$	$a^*$
45	5 сн.	(11) и (12)	(10—12)
48—49 вкл.	Подп. к электрограмме XI	$25^\circ$	$-25^\circ$
48—49 вкл.	Подп. к электрограмме XII	$31^\circ$	$-31^\circ$
63	10 сн.	$\varepsilon_1/\cos \varphi$	$\varepsilon_1/\sin \varphi$
82	17 св.	531	531
139	9 сн.	$Q/2$	$Q^{-1/2}$
140	10 св.	$Q/2$	$Q^{-1/2}$
141	9 св.	$A_3 \approx$	$A'_3 \sim$
173	3 св.	$\varphi (s)$	$j (s)$



1. Точечная электронограмма парафина — плоскость  $hk0$  обратной решетки.

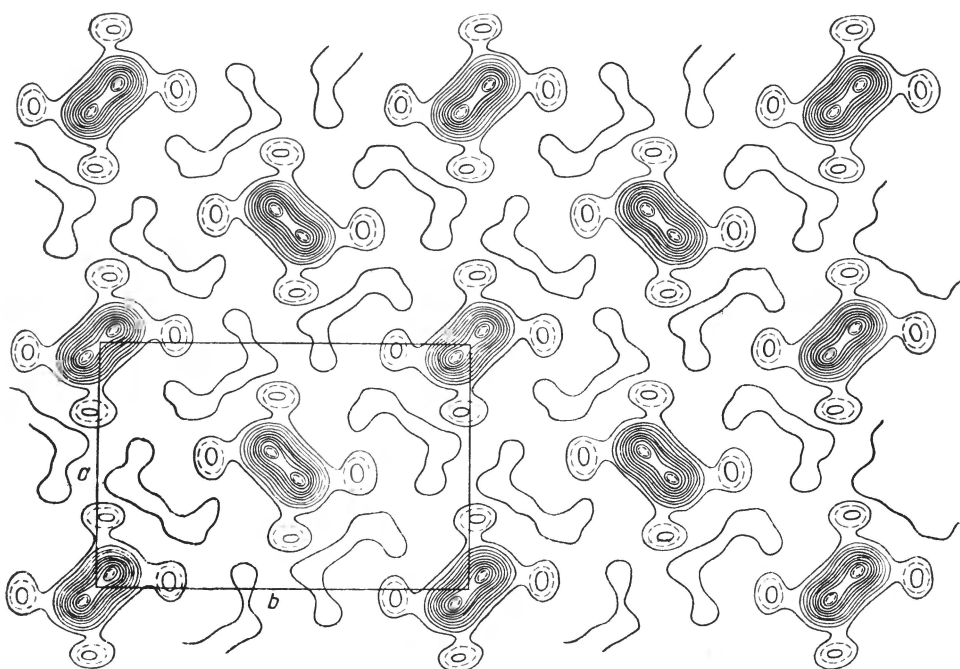
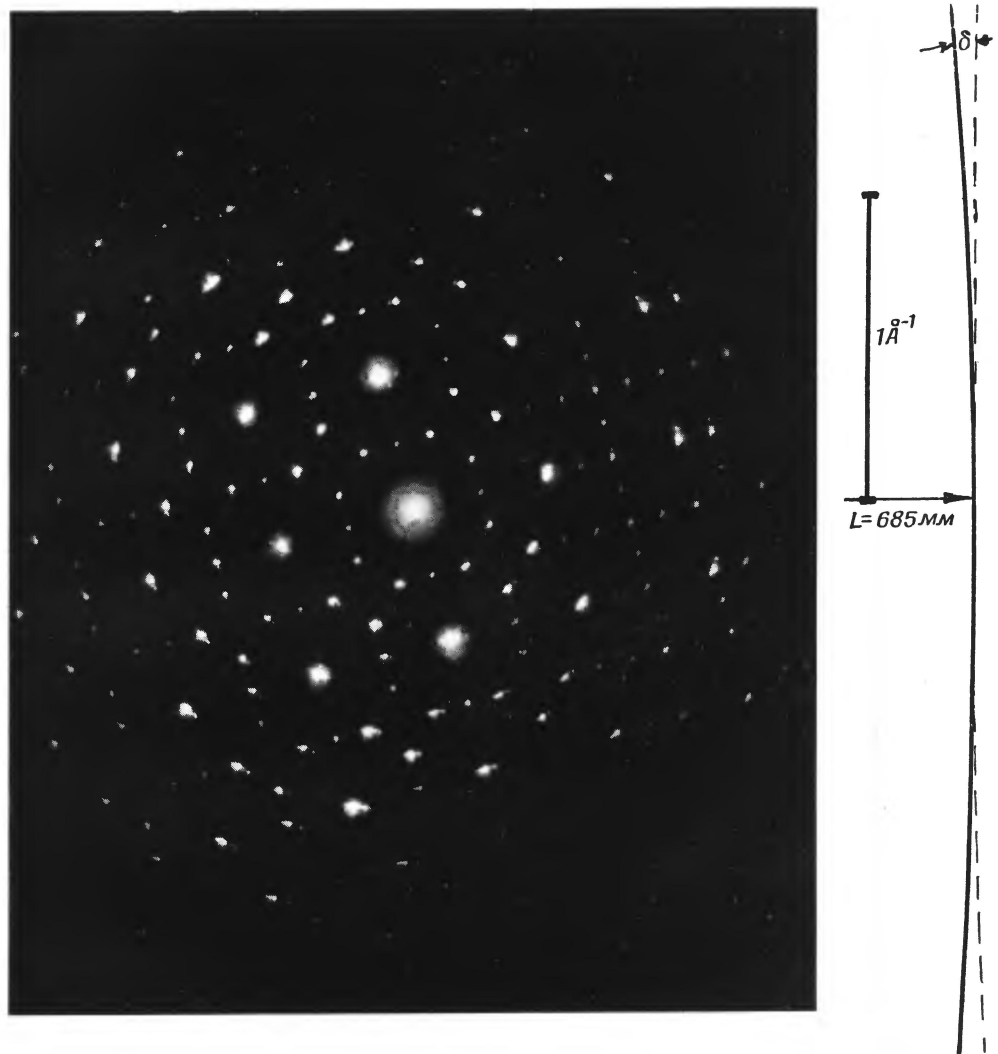
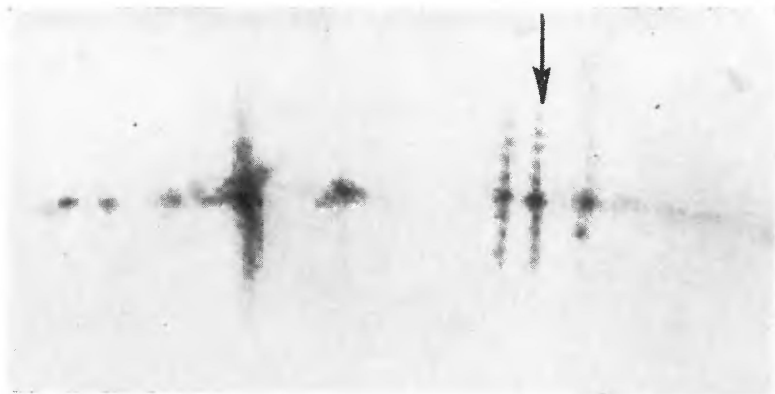


Рис. 7. Синтез Фурье потенциала структуры парафина (проекция), построенный по амплитудам отражений  $hk0$ , которые представлены на электронограмме 1.

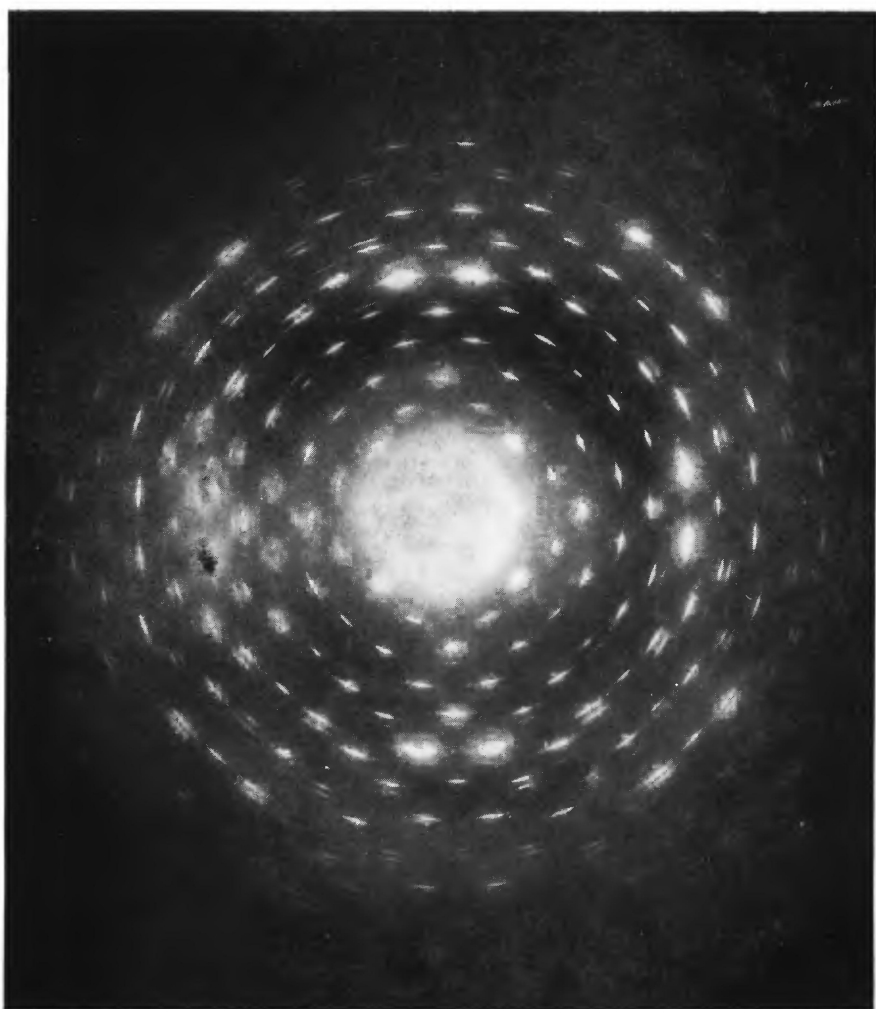
Линии проведены через равные значения потенциала. В [сильные пики проектируются атомы углерода, в слабые — атомы водорода. Периоды ячейки  $a$  и  $b$  обратны периодам обратной решетки  $a^*$  и  $b^*$  электронограммы 1.



II. Точечная электронограмма  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $hk0$ -зона).  
 Справа — сфера отражения ( $L = 685 \text{ мм}$ ).

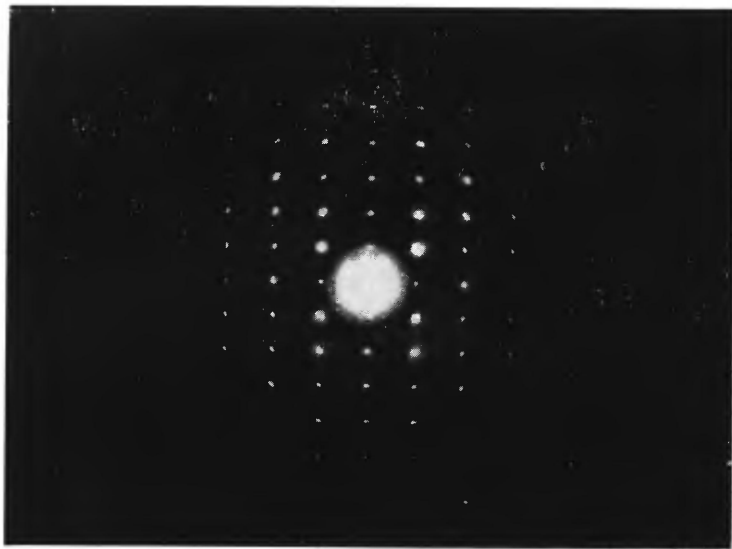


III. Рефлексы 1120 от кристаллов ZnO.

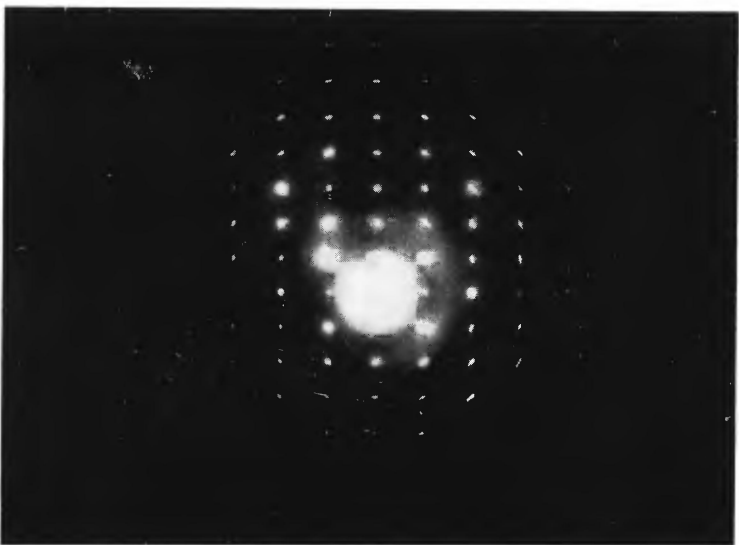


IV. Точечная электронограмма пентаэритрита ( $hk0$  и частично  $hk1$  отражения).

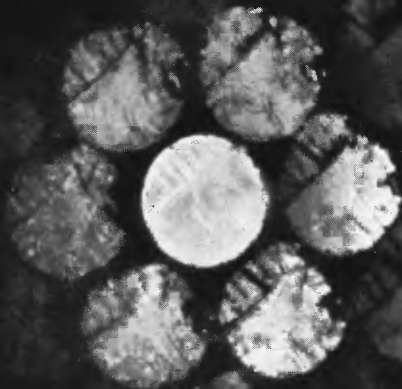




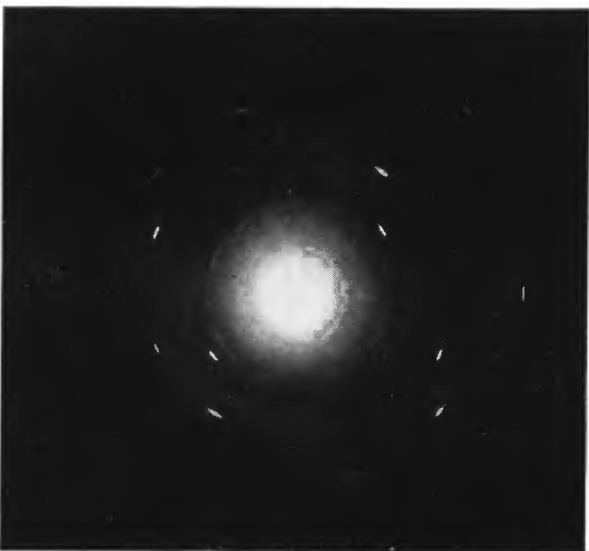
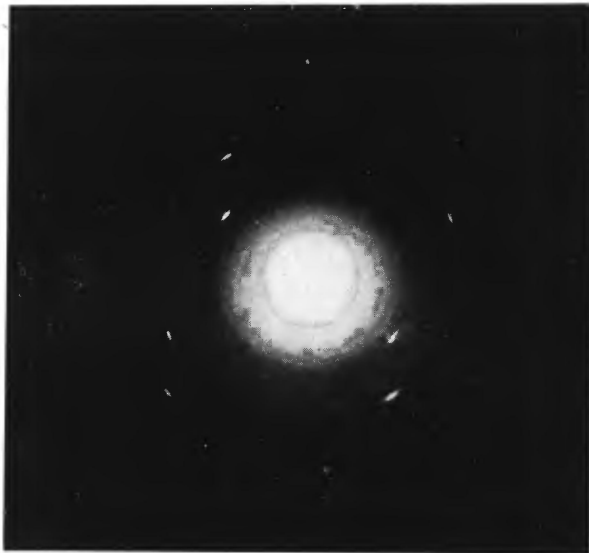
V. Точечная электронограмма фенантрена — симметричное поле ( $hk0$ -зона).



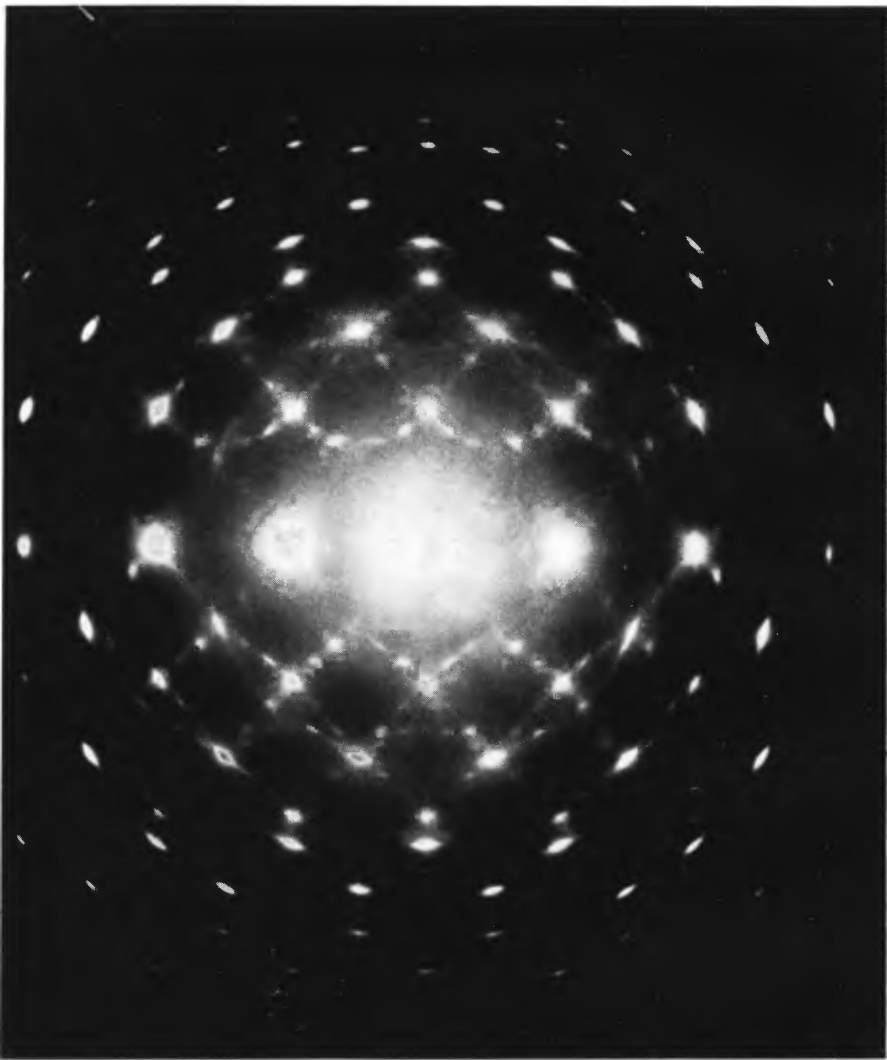
VI. Точечная электронограмма фенантрена — асимметричное поле ( $hk0$ -зона).



VII. Электронограмма, снятая в сходящемся пучке от монокристалльной пленки CdTe.

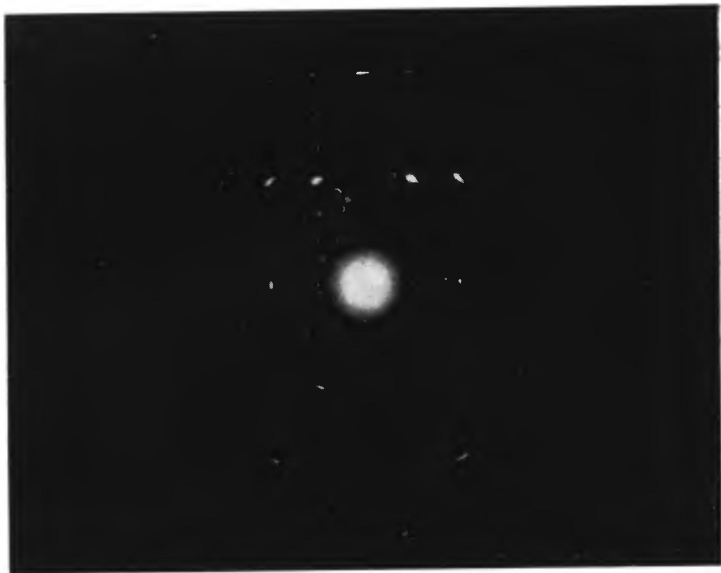


VIII. Зеркально-равные электронограммы  
(дигидрат щавелевой кислоты),  
снятые при повороте на  $+\varphi^\circ$  и  $-\varphi^\circ$   
от начального положения.

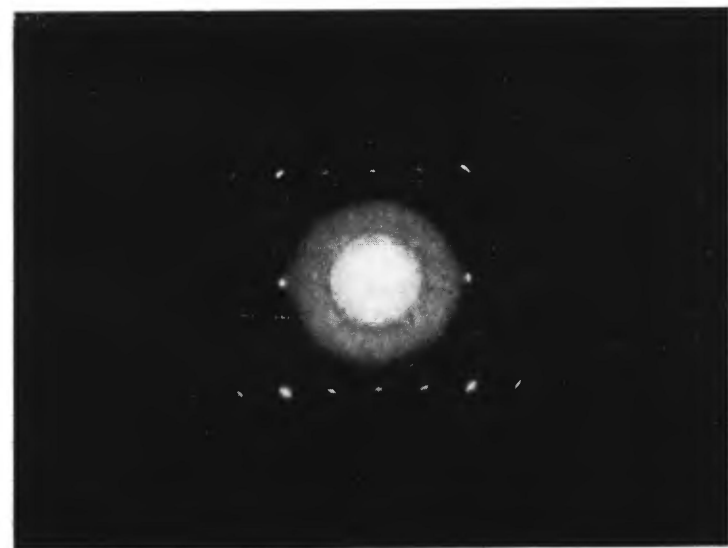


IX. Электронограмма непрерывного вращения монокристаллического препарата серебра.

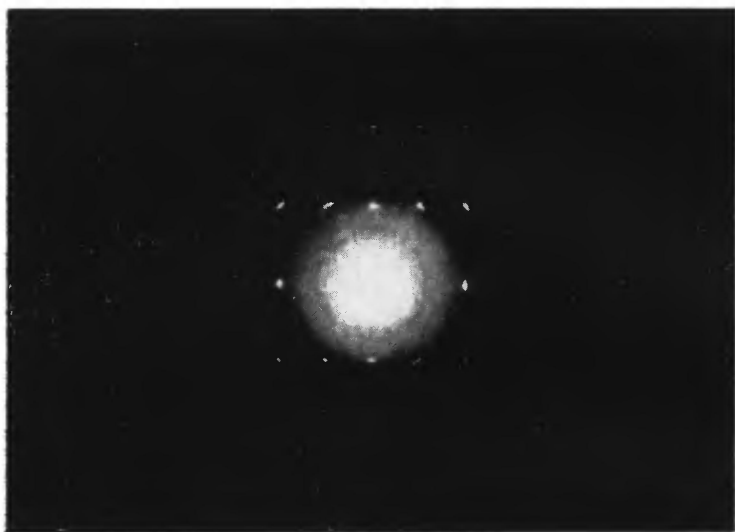
Ось вращения горизонтальна.



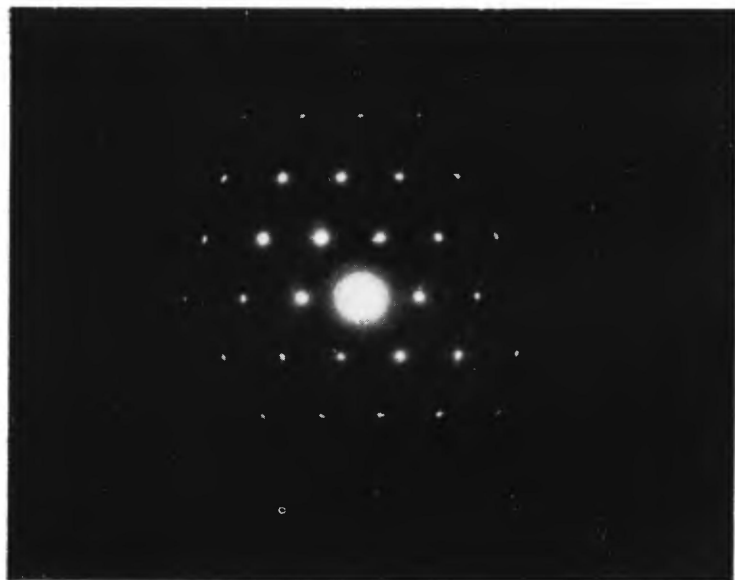
X. Электронограмма фенантрена, полученная при повороте препарата на угол  $+10^\circ$  относительно исходного положения (ср. эл. V, VI, XI, XII и рис. 27).



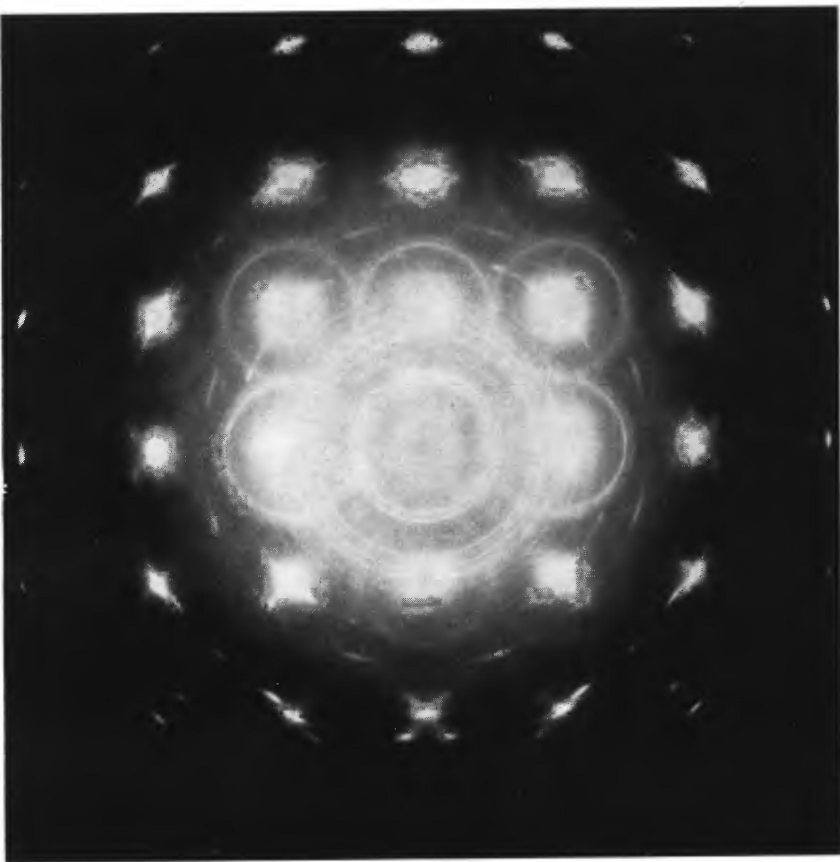
XI. То же, что электронограмма X, при угле поворота препарата фенантрена на  $25^\circ$  (ср. рис. 27).



XII. То же, что электронограмма X, при угле поворота препарата фенантрена на  $31^\circ$  (ср. рис. 27).

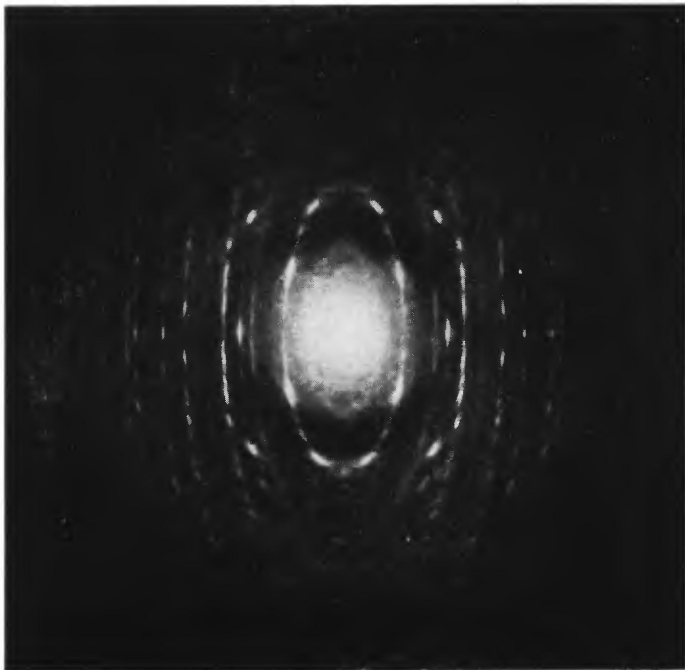


XIII. Электронограмма фенантрена, полученная при вращении монокристаллического препарата вокруг оси  $[110]$ . Косоугольная сетка обратной решетки.

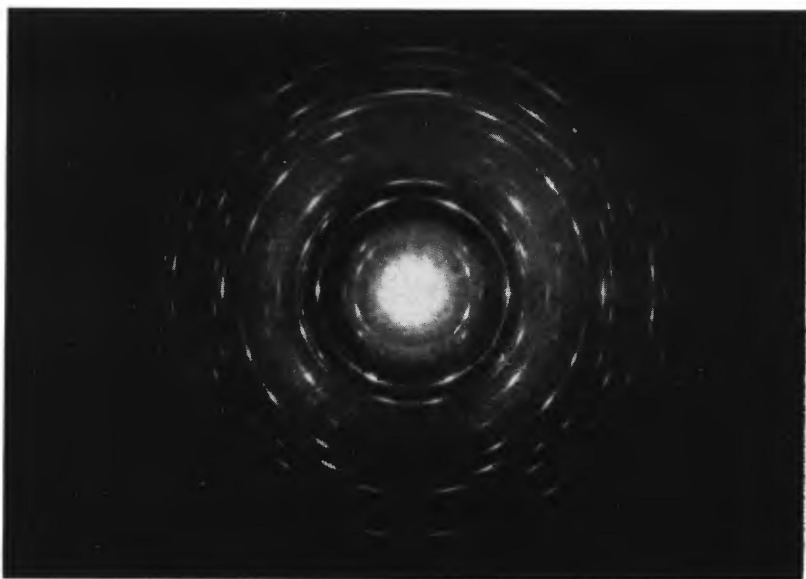


XIV Электронограмма от монокристалльного препарата серебра, покрытого дополнительно препаратом парафина.

Диффракционные пучки от серебра вторично рассеиваются в парафине, образуя, такие как и центральный пучок, кольца.

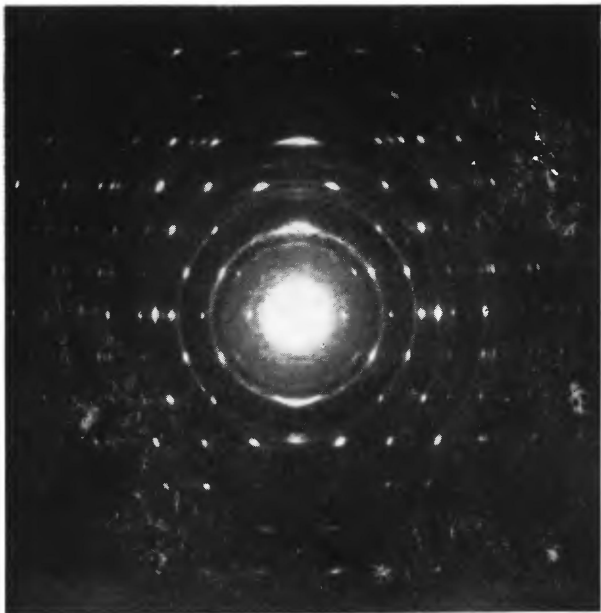


XV. Электронограмма от текстуры гидроокиси свинца.  
Ось текстуры  $c^*$ . Угол съемки  $65^\circ$ .



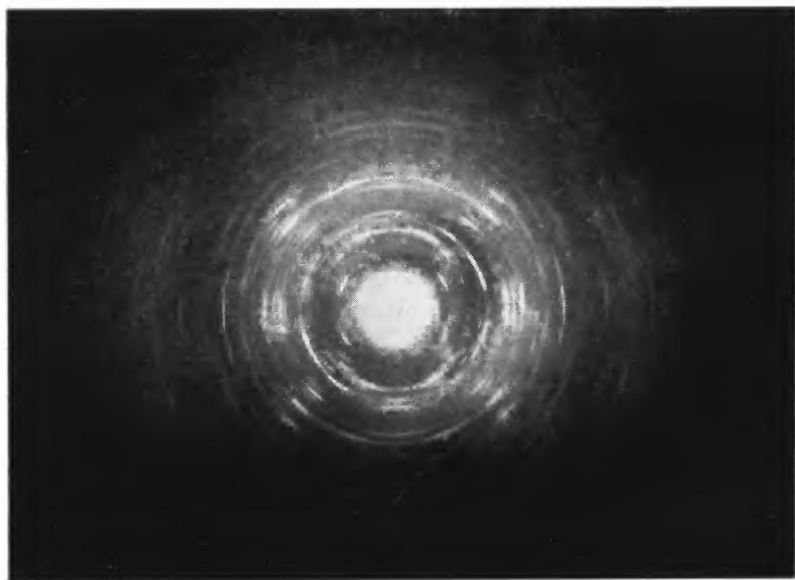
XVI. Электронограмма от текстуры  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (кубические кристаллы).  
Ось текстуры  $[111]$ . Угол съемки  $55^\circ$ .





XVII. Электронограмма от текстуры теллура  
(гексагональные кристаллы).

Ось текстуры  $a^*$  (ось  $c^*$  параллельна подложке).  
Угол съемки  $55^\circ$ .



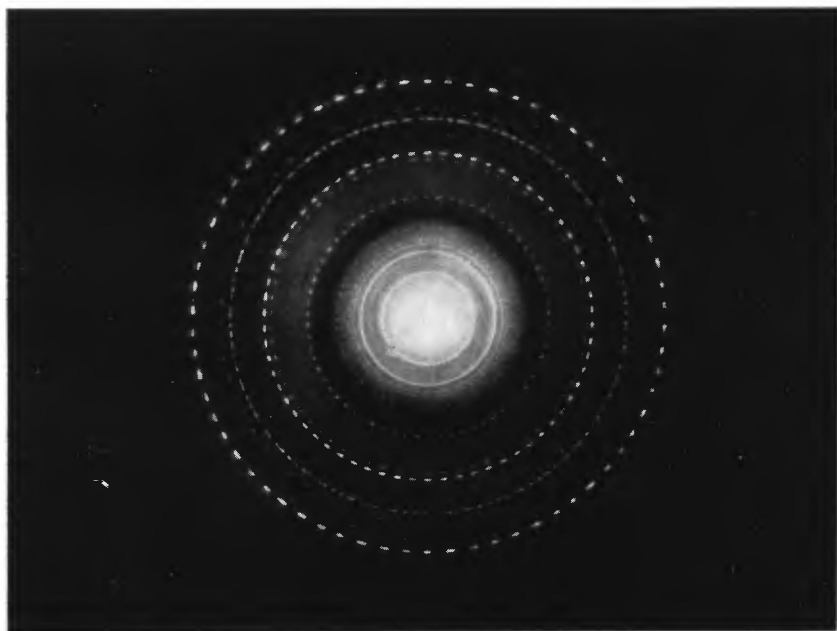
XVIII. Электронограмма от текстуры щавелевой кислоты.

Ввиду низкой симметрии кристаллов слоевые линии отсутствуют.



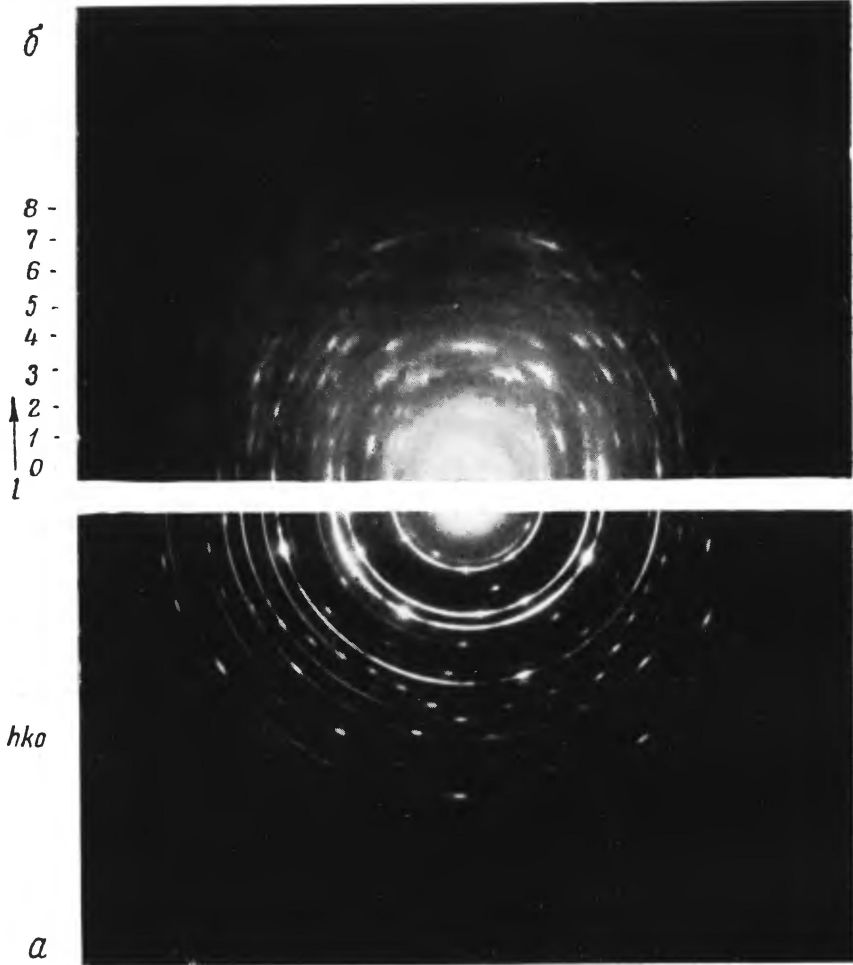
*Ось текстуры* ↘

XIX. Электронограмма от игольчатой текстуры мочевины.  
Тетрагональные кристаллы. Ось текстуры  $c^*$  лежит в плоскости подложки.  
Перпендикулярная съемка.



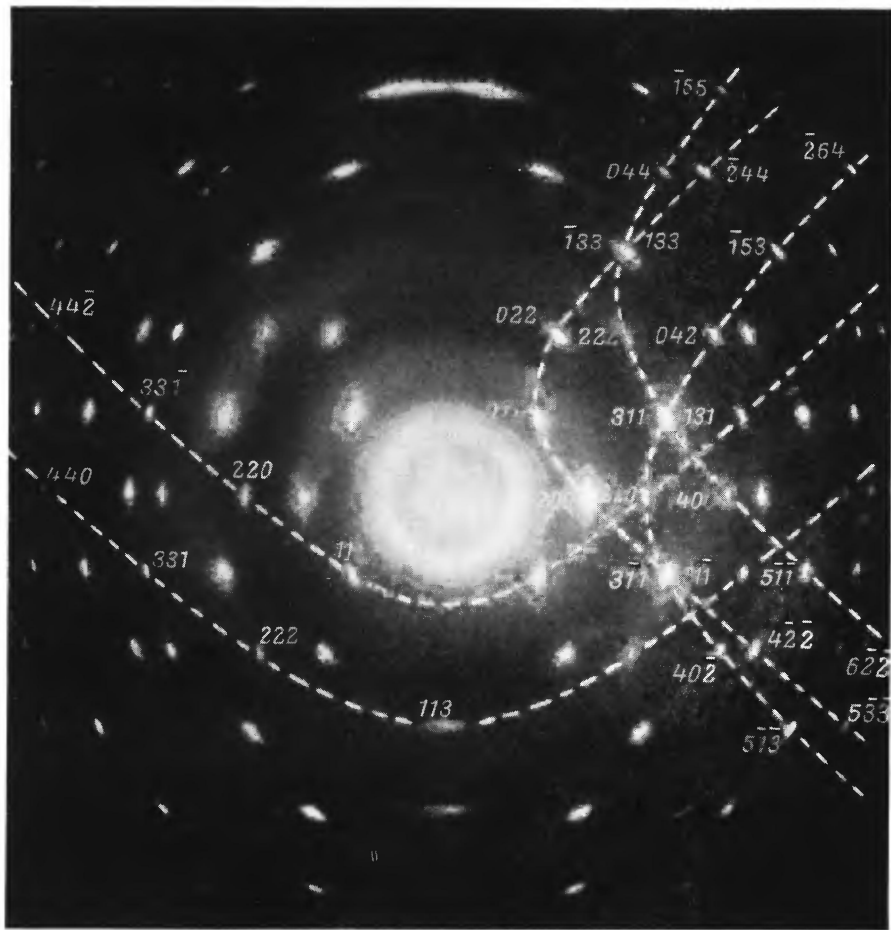
XX. Электронограмма  $B(OH)_3$ .

Псевдогексагональные кристаллы, занимающие почти непрерывный набор закономерных азимутальных ориентаций и образующие препарат, близкий по строению к совершенной пластинчатой текстуре. Перпендикулярная съемка.



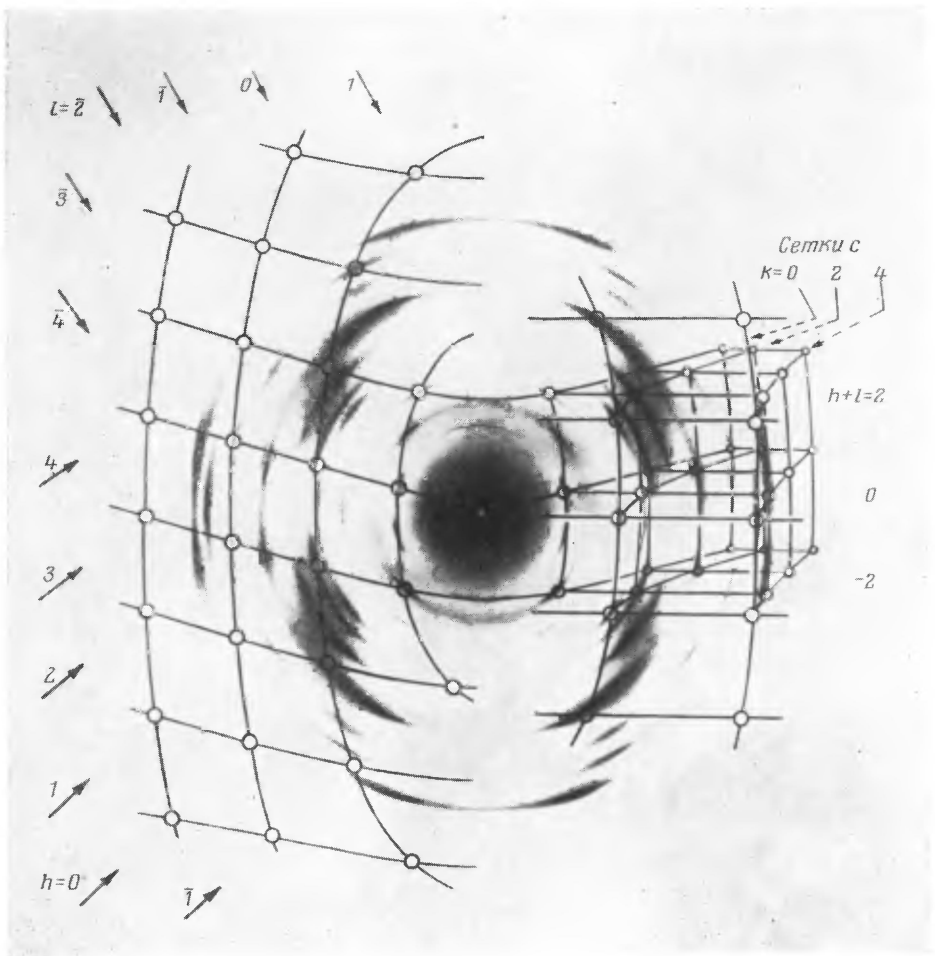
### XXI. Электрограммы $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

*a* — перпендикулярная съемка; пучок одновременно просвечивает монокристалльный (ср. электрограмму II) и текстурированный участок; каждому узлу  $hk0$  соответствуют кольца  $hk0$ , получающиеся от текстурированного участка; *б* — снимок от текстуры, угол съемки  $60^\circ$ ; при повороте препарата кольца (см. электрограмму *a*) вырождаются в нулевую слоевую линию; на других слоевых линиях расположены рефлексы с  $l \neq 0$ ; каждому кольцу  $hk0$  соответствует эллипс с рефлексами  $hkl$ .



XXII. Электронограмма «косой текстуры» серебра.

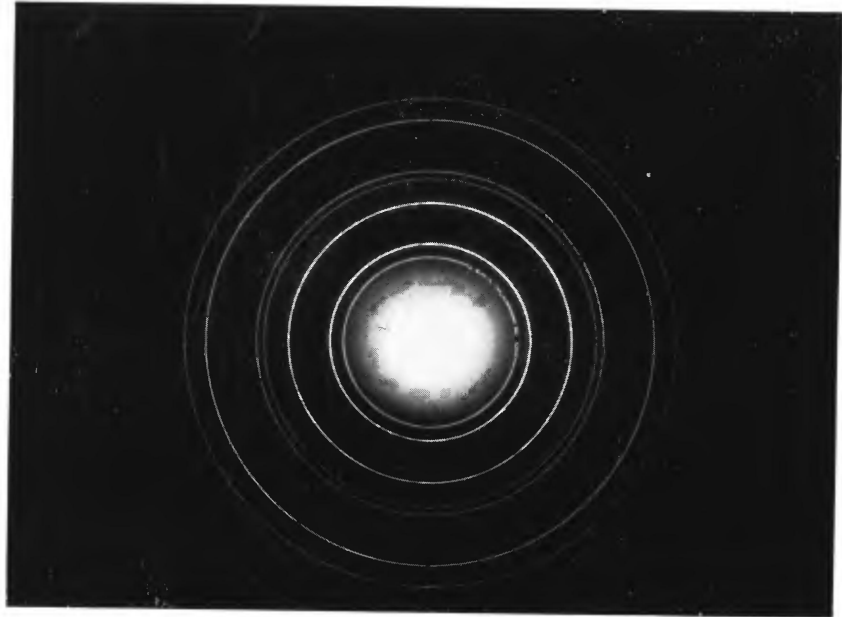
Штриховыми линиями отмечены некоторые гиперболы первого и второго рода. Рефлексы, расположенные на этих гиперболах, соответствуют пространственным диагоналям куба в обратной решетке (см. рис. 44).



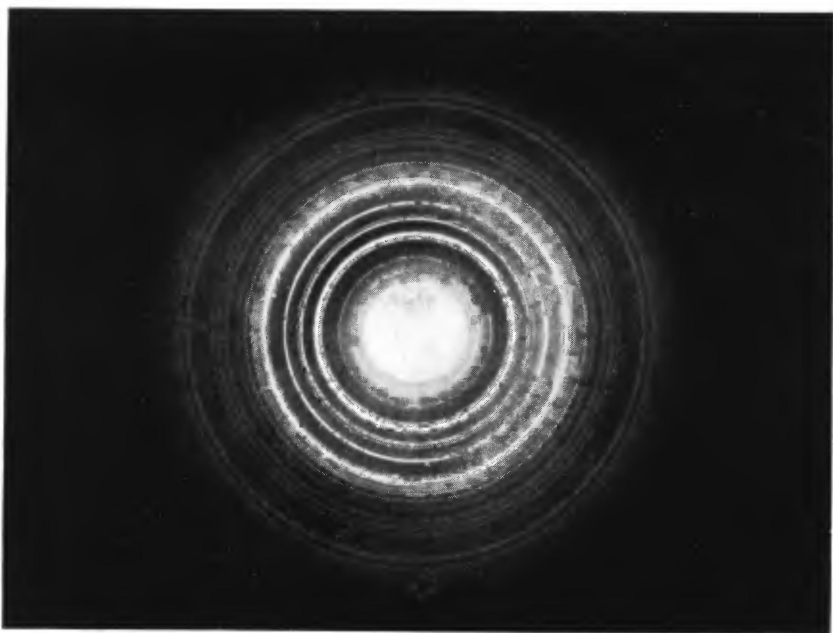
XXIII. Электронограмма «косой текстуры» моноклинных кристаллов  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ось текстуры [101]. Угол съемки  $60^\circ$ .

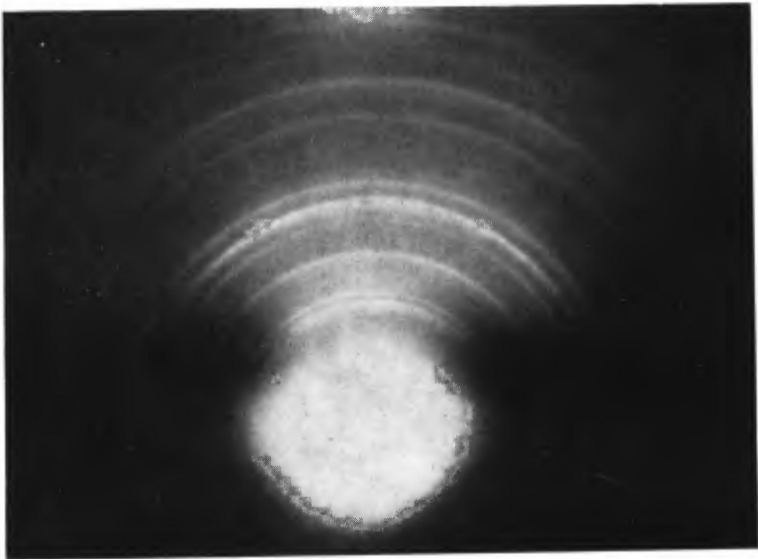
Выделены различные типы интерференционных линий. Слева — сетка  $h0l$ -отражений, справа — отображение всей обратной решетки на электронограмме как перспективное криволинейное изображение (слабые рефлексы, расположенные на периферической части снимка при репродуцировании не воспроизвелись)



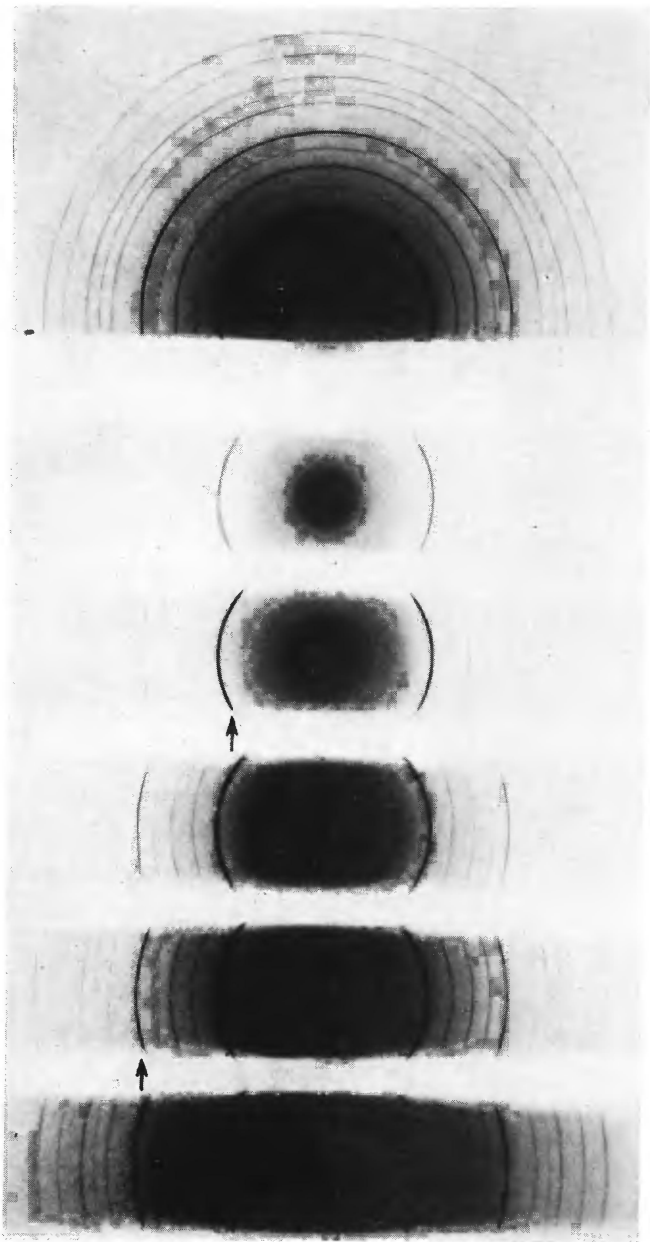
XXIV. Электронограмма поликристалла NaCl.



XXV. Электронограмма поликристалла моноклинной структуры  
 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

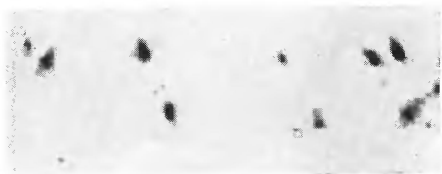


XXVI. Электронограмма на отражение от окисленной поверхности сплава CuBe.



XXVII. Снимки с кратными экспозициями  
от поликристаллического  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

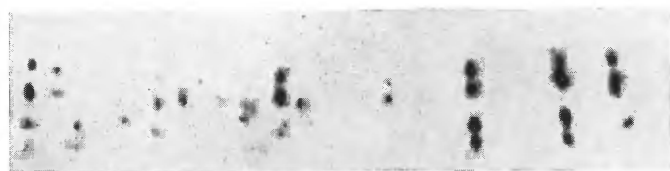




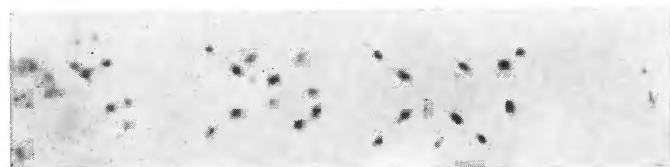
*a*



*b*



*c*



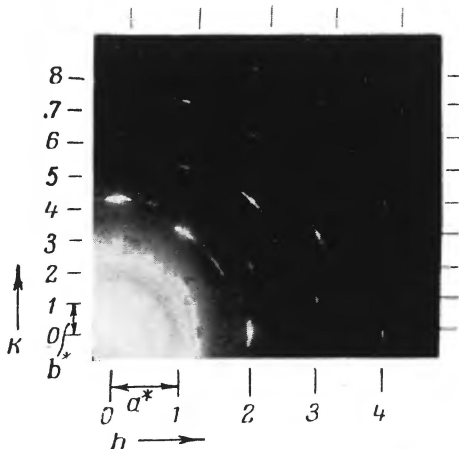
*e*



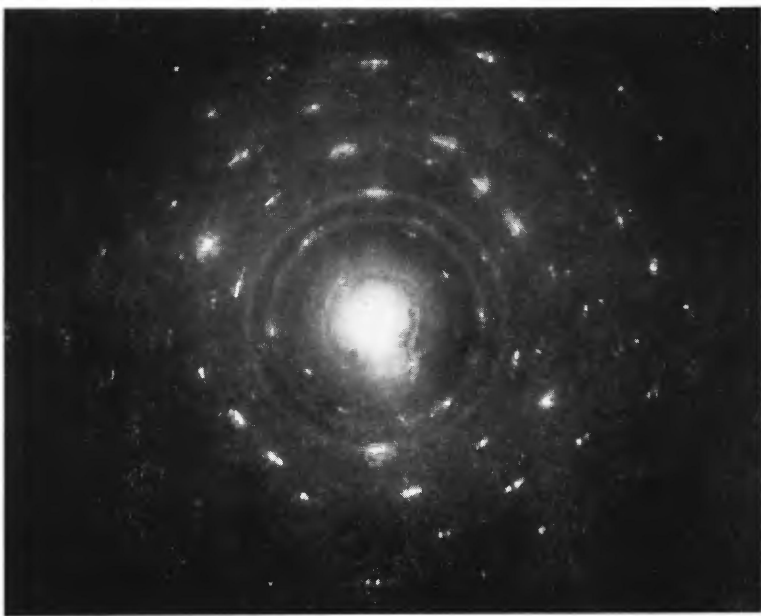
*d*

### XXVIII. Эффекты преломления при диффракции электронов на кубических кристалликах MgO.

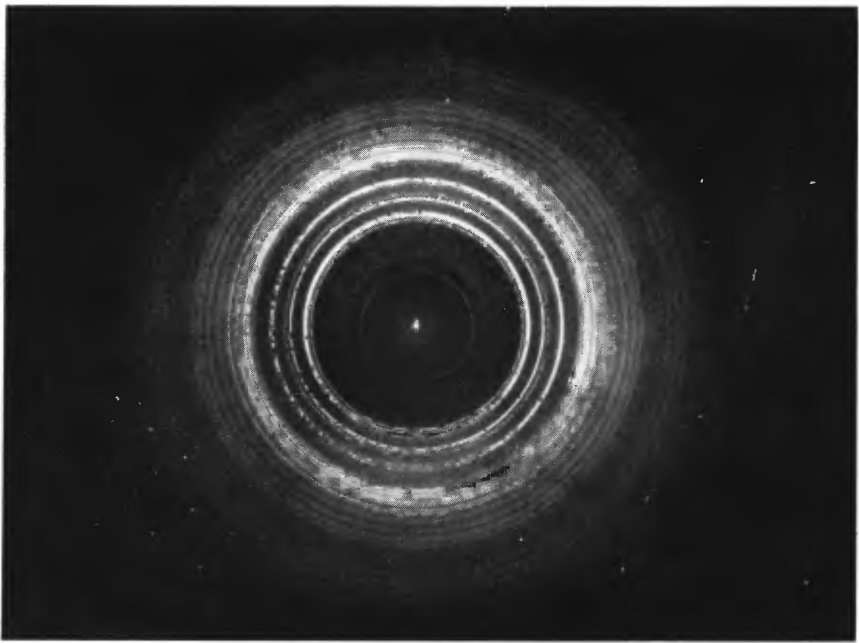
Воспроизведены увеличенные в 32 раза участки линий 111 (*a*), 200 (*b*), (220) (*c—d*). Вследствие преломления вместо обычных «одиночных» рефлексов наблюдаются пары (*a*, *b*), четверки (*c*) и звезды (*e*, *d*) рефлексов; в отсутствие преломления центр каждой группы отвечал бы положению одиночного рефлекса. Снято на электронографе ЭМ-4.



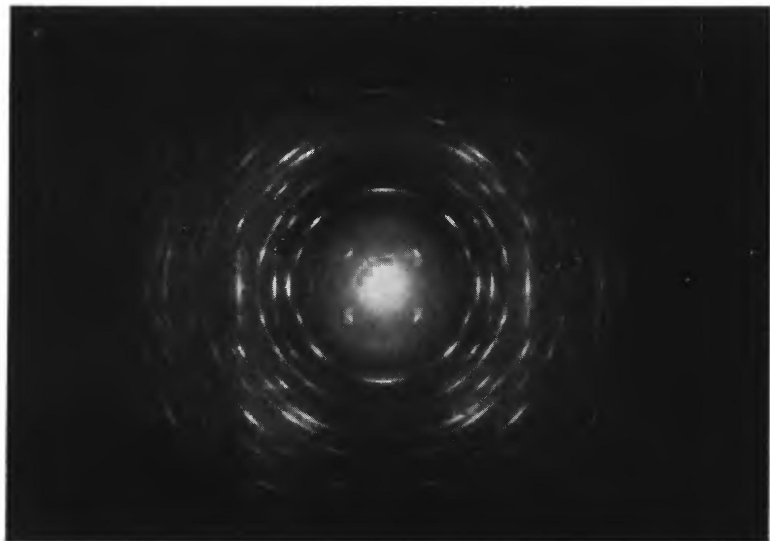
XXIX. Точечная электронограмма  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с истинной ромбической симметрией (ср. электронограммы II и XXI)



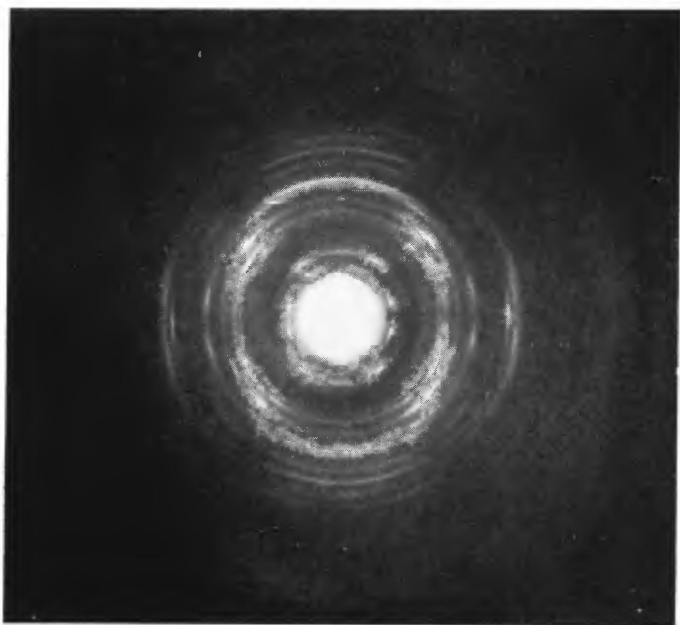
XXX. Точечная электронограмма  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — зона  $hhl$ .



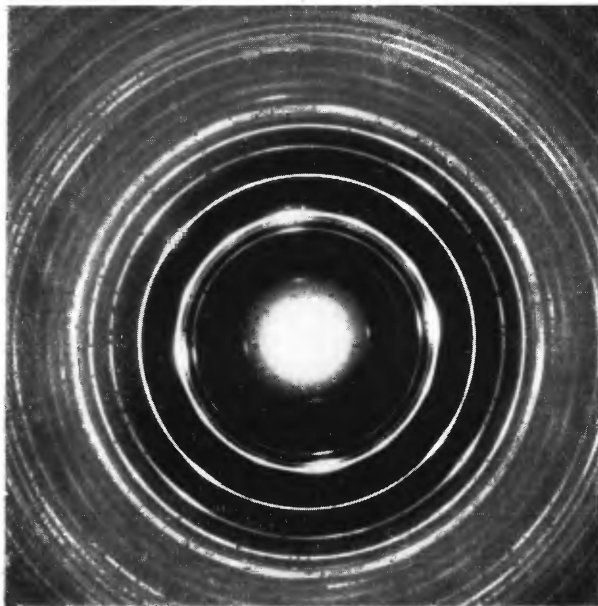
XXXI. Электронограмма поликристалла  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
(Ср. электронограмму XXV от изоморфной  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  структуры  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )



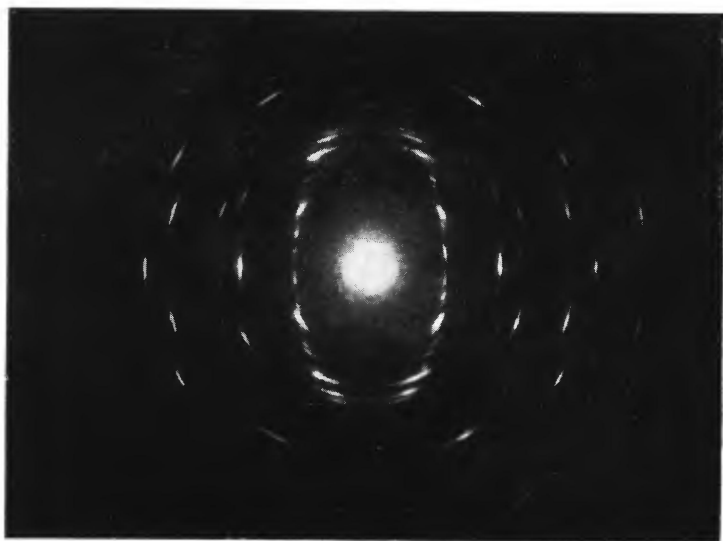
XXXII. Электронограмма от текстуры  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
Ось текстуры  $b^*$ . Угол съёмки  $60^\circ$ .



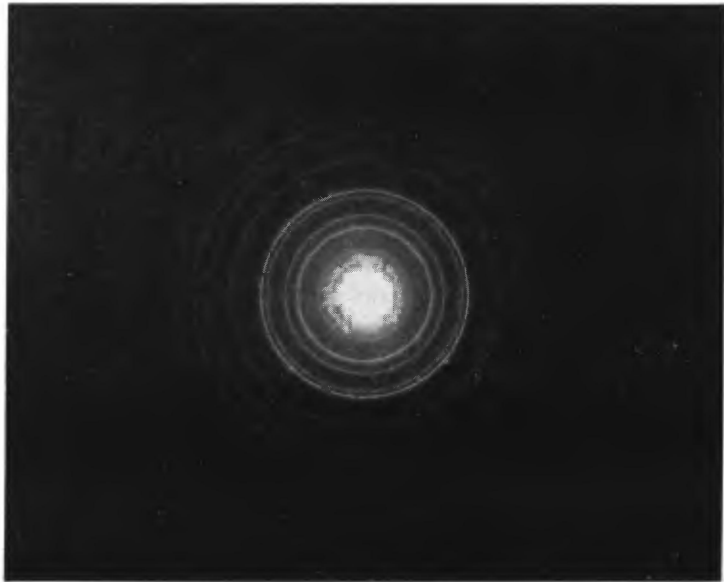
XXXIII. Электронограмма от текстуры  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
Угол съёмки  $60^\circ$  (см. также электронограмму XXXII).



XXXIV. Электронограмма от нитрида железа  $\text{Fe}_2\text{N}$   
Перпендикулярная съемка.



XXXV. Электронограмма от текстуры  $\text{Bi}_3\text{Se}_4$ .  
Ось текстуры  $c^*$ . Угол съемки  $61^\circ$ .



XXVI. Электронограмма поликристалла  $\text{CsNiCl}_3$ .