

Московский Государственный университет им.М.В.Ломоносова
Химический факультет
Кафедра неорганической химии

УТВЕРЖДЕНО
Методической комиссией
кафедры неорганической химии

Р.В.Шпанченко и М.Г.Розова

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Методическая разработка для спецпрактикума к курсу лекций
“Практические аспекты рентгеновской дифрактометрии”

Москва - 1998

Данная разработка является лишь вспомогательным пособием, позволяющим более осознанно подойти к выполнению задач практикума по рентгенографии, и не включает основной материал курса “Практические аспекты рентгеновской дифрактометрии”. Часть дополнительной литературы, приведённой в конце разработки, отсутствует в библиотеке, и материал по ней даётся только в курсе лекций.

Рецензенты:

доц. А.В.Шевельков

доц. Ф.М.Спиридонов

Авторы признательны коллективу лаборатории неорганической кристаллохимии за помощь при подготовке пособия.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

1

ВВЕДЕНИЕ.	4
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.	4
1. Промер рентгенограммы.	4
2. Уточнение параметров элементарных ячеек методом МНК.	5
3. Критерии правильности индицирования рентгенограмм.	7
4. Программное обеспечение для работы с рентгенографическими данными.	8
5. Обратная решётка и её изображение.	9
ПРАКТИКУМ.	11
Задача №1. Рентгенофазовый анализ.	11
Задача №2. Кубическая сингония.	13
Задача №3. Средние сингонии: тетрагональная и гексагональная.	14
Задача №4. Индицирование рентгенограммы методом гомологии.	17
Задача №5. Расчёт теоретической рентгенограммы.	21
Задача №6. Индицирование изображений обратной решётки, полученных на просвечивающем электронном микроскопе.	23
Задача №7. Изображение кристаллической структуры соединения с использованием графических программ (ATOMS).	25
ЛИТЕРАТУРА.	25

ВВЕДЕНИЕ.

Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в смеси кристаллических веществ на основе создаваемой ими дифракционной картины. Наиболее часто применяемый практический метод рентгенофазового анализа - метод порошка. Он является одним из основных в химии твёрдого тела в силу его простоты и универсальности.

В данной разработке приводятся задачи, показывающие возможности метода при исследовании кристаллических веществ: определение состава смеси нескольких соединений; три задачи - определение параметров элементарных ячеек; построение теоретической рентгенограммы по известным структурным данным; использование графических программ для изображения кристаллических структур и индцирование изображений обратной решётки, полученных при помощи просвечивающего электронного микроскопа. Причём, последняя задача показывает единство законов дифракции для различных источников излучения и тесную связь между разными дифракционными методами.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.

1. Промер рентгенограммы.

1.1. Промер рентгенограмм, полученных в камере Гинье.

Общий вид рентгенограммы, снятой в камере Гинье показан на рисунке 1. Для промера рентгенограммы используют компаратор ИЗА-2. Промер начинают с горизонтального выравнивания плёнки, помещённой между двумя стёклами. Для этого перекрестие нитей в левом микроскопе должно находиться на середине ширины кадра в начале и конце плёнки, как это показано на Рис. 1.

Для определения положения линии используют правый микроскоп со шкалой. На Рис. 2 показаны шкала компаратора и последовательность определения

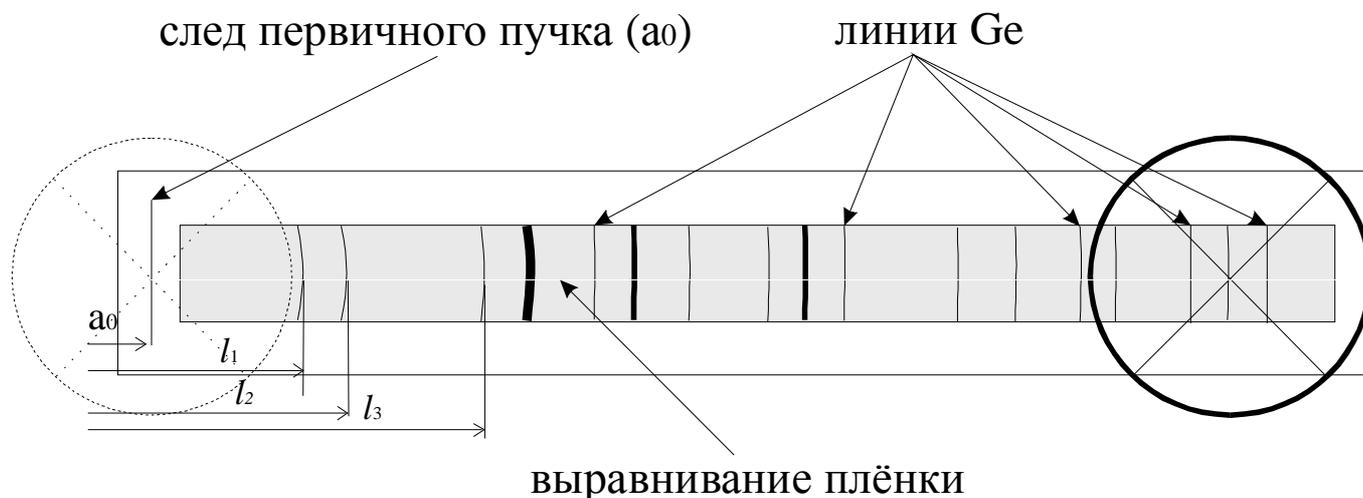


Рис. 1. Промер плёнки, полученной в камере Гинье.

значений l_i . Сначала промеряют положение нулевой линии a_0 (след первичного пучка). Её положение не обязательно должно совпадать с “0” шкалы, так как дальнейшие расчёты проводят относительно a_0 . Затем определяют положение остальных линий (включая линии стандарта): l_1, l_2, l_3 и т.д. Интенсивности оценивают визуально по 100-бальной шкале, линии стандарта отмечают как “Ge”.

Для каждой линии стандарта (Ge) находят коэффициенты K_n для расчёта углов θ , пользуясь формулой:

$$K_n = \frac{\theta_{i,Ge}}{l_{i,Ge}}$$

Значение коэффициентов по всем линиям германия уточняют методом МНК и полученную зависимость $K(l)$ используют для расчёта положения линий вещества: $\theta_i = K(l)l_i$. Найденные углы θ_i пересчитывают в межплоскостные расстояния d_i , используя уравнение Брэгга-Вульфа:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

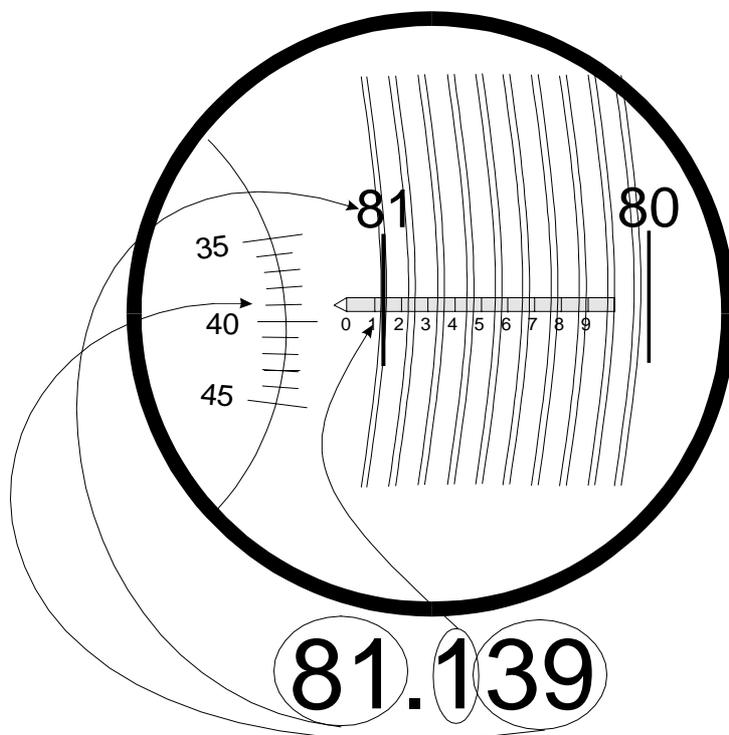


Рис. 2. Определение положения линии на компараторе.

1.2. Промер дифрактограмм. В данном случае задача значительно упрощается, так как дифрактограмма записывается в линейных координатах $I-2\theta$. Положение дифракционного максимума в $^\circ 2\theta$ определяют измерением при помощи линейки с максимально возможной точностью. Отсчёт интенсивности ведут от линии фона и, затем, нормируют к интенсивности максимального пика. Расчёт значений d_{hkl} (и, затем, Q_{hkl}) проводят по уравнению Брэгга-Вульфа или при помощи соответствующей программы.

2. Уточнение параметров элементарных ячеек методом МНК.

Уточнение найденных в процессе индирования параметров элементарных ячеек методом МНК позволяет минимизировать случайные ошибки и рассчитать стандартные отклонения в определении параметров. В общем случае (для триклинной сингонии), зависимость между межплоскостным расстоянием для набора плоскостей (hkl) и параметрами обратной ячейки выражается формулой:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2lhc^*a^*\cos\beta^*, \text{ или}$$

$$Q_{hkl} = h^2A + k^2B + l^2C + hkD + klE + lhF.$$

Чтобы найти эти параметры, необходимо и достаточно при индцировании рентгенограммы выбрать шесть независимых линий с известными индексами и позволяющих решить систему уравнений, которая будет определена и иметь единственное решение. На практике число измерений больше шести, что даёт возможность контролировать достоверность результатов. В этом случае, вместо однозначно решаемой системы получается переопределённая система, которая в общем случае не имеет решения. Метод МНК позволяет перейти от m условных уравнений к n нормальных путём минимизации суммы квадратов ошибок (невязок) условных уравнений. Получаемая система нормальных уравнений даёт единственное решение, которое и является наиболее вероятным для системы условных уравнений.

Таким образом, в общем случае (для триклинной сингонии) получаем систему уравнений для m измеренных линий:

$$\left\{ \begin{array}{l} Ah_1^2 + Bk_1^2 + Cl_1^2 + Dh_1k_1 + Ek_1l_1 + Fh_1l_1 = Q_1 + \varepsilon_1 \\ Ah_2^2 + Bk_2^2 + Cl_2^2 + Dh_2k_2 + Ek_2l_2 + Fh_2l_2 = Q_2 + \varepsilon_2 \\ \dots\dots\dots \\ Ah_m^2 + Bk_m^2 + Cl_m^2 + Dh_mk_m + Ek_ml_m + Fh_ml_m = Q_m + \varepsilon_m \end{array} \right.$$

где A, B, C, D, E, F - параметры индцирования; $Q_m = 1/d_m^2$; ε_m - невязки для каждого значения $1/d_m^2$.

Данную систему уравнений можно представить в виде произведения матрицы размерностью $6 \times m$ на столбец 1×6 :

$$\begin{pmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & h_1k_1 & k_1l_1 & h_1l_1 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 & h_2k_2 & k_2l_2 & h_2l_2 \\ \dots\dots\dots \\ h_m^2 & k_m^2 & l_m^2 & h_mk_m & k_ml_m & h_ml_m \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \\ F \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_1 + \varepsilon_1 \\ Q_2 + \varepsilon_2 \\ \dots\dots\dots \\ Q_m + \varepsilon_m \end{pmatrix}, \text{ или}$$

$$\mathbf{A} \times \mathbf{X} = \mathbf{Q}$$

Чтобы решить данную систему домножим слева обе части равенства на транспонированную матрицу \mathbf{A}^T :

$$\mathbf{A}^T \times \mathbf{A} \times \mathbf{X} = \mathbf{A}^T \times \mathbf{Q},$$

а затем, на $(\mathbf{A}^T \times \mathbf{A})^{-1}$:

$$(\mathbf{A}^T \times \mathbf{A})^{-1} \times (\mathbf{A}^T \times \mathbf{A}) \times \mathbf{X} = (\mathbf{A}^T \times \mathbf{A})^{-1} \times (\mathbf{A}^T \times \mathbf{Q}).$$

Поскольку произведение $(\mathbf{A}^T \times \mathbf{A})^{-1} \times (\mathbf{A}^T \times \mathbf{A})$ по определению равно единичной матрице, получим:

$$\mathbf{X} = (\mathbf{A}^T \times \mathbf{A})^{-1} \times (\mathbf{A}^T \times \mathbf{Q}).$$

Найденные значения параметров индирования A, B, C, D, E и F будут учитывать случайные ошибки, различные для каждого измерения. Ошибка в определении параметров вычисляется при помощи обычных статистических методов. Для учёта систематических ошибок (например, “zero shift” при промере дифрактограмм) должна быть введена дополнительная переменная.

Поскольку математические расчёты при уточнении параметров методом МНК достаточно громоздки, для их проведения используют ЭВМ.

3. Критерии правильности индирования рентгенограмм.

Индирование рентгенограммы можно считать достаточно однозначным, если точно определены параметры решётки и межплоскостные расстояния. Критерием правильности приписания индексов и определения параметров является хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных значений d_{hkl} . Считается, что линия на рентгенограмме является проиндированной, если отклонение $2\theta_{расч.}$ от $2\theta_{эксп.}$ не превышает 0.05° для $\text{CuK}\alpha$ -излучения и соотношение числа найденных на рентгенограмме линий к числу теоретически возможных близко к 1.

В качестве критерия правильности индирования рентгенограммы обычно используют критерии Де-Вольфа M_{20} и Смита-Снайдера F_N .

Критерий M_{20} рассчитывается для значений $1/d^2$ (или, что то же, для $Q=10^4/d^2$):

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2 \bar{\varepsilon} N_{poss.}}, \text{ где } Q_{20} - \text{значение } Q_{эксп.} \text{ для 20-й линии; } N_{poss.} - \text{число теоретически}$$

возможных линий, включая полученную 20-ю; $\bar{\varepsilon}$ - среднее расхождение между $Q_{расч.}$ и $Q_{эксп.}$ для всех линий с $Q \leq Q_{20}$. Индирование проведено корректно, если $M_{20} > 10$. Если число линий на рентгенограмме меньше 20, то рассчитывается значение M_N для всех N линий.

Критерий F_N (Figure-of-Merit) используется в настоящее время наиболее часто: $F_N = \left(\frac{1}{|\Delta 2\theta|} \right) \left(\frac{N}{N_{poss.}} \right)$, где N - количество наблюдаемых линий; $N_{poss.}$ - число

теоретически возможных линий; $|\Delta 2\theta|$ - средняя абсолютная разница между $2\theta_{расч.}$ и $2\theta_{эксп.}$. В общем случае, индирование может считаться корректным при $F_N > 15$. Если число экспериментально промеренных отражений превышает 30, то в качестве критерия используют величину F_{30} , так как уменьшение интенсивностей рефлексов с увеличением угла θ будет приводить к значительному уменьшению

числа $N_{\text{эксп.}}$.

При вычислении числа теоретически возможных линий необходимо учитывать все погасания, найденные на рентгенограмме, и не включать их в значение $N_{\text{poss.}}$. Систематические наложения рефлексов учитываются следующим образом: а). Только один набор индексов для плоскости (без учёта фактора повторяемости) принимается во внимание: например, (100) для кубической сингонии, а не все шесть возможных. б). Некоторым различным наборам hkl могут соответствовать одинаковые межплоскостные расстояния (например, (333) и (511) для кубической сингонии). Такой рефлекс в значении $N_{\text{poss.}}$ также учитывается как один возможный. Для случайно налагающихся рефлексов, имеющих примерно одинаковые значения d (которые не могут быть экспериментально разделены), все различные индексы считаются в N и $N_{\text{poss.}}$ как отдельные линии.

4. Программное обеспечение для работы с рентгенографическими данными.

Поскольку обработка рентгенографических данных связана с большим объёмом рутинных вычислений, существует большое количество программ, значительно облегчающих расчёты. Программы, написанные разными авторами, различаются по способу ввода данных, но построены по одному принципу. В таблице 1 приведены программы для обработки рентгенографических данных, имеющиеся на кафедре неорганической химии химического факультета. Для выполнения задач практикума используют программы, написанные для PC (первая колонка). Расчёт теоретической рентгенограммы проводят в программе THEO.

Программы в колонке "PC", отмеченные *, включены в пакет POWDER. Для удобства работы при индцировании рентгенограмм и уточнении параметров ячеек используется программа gentg.exe. Диалог в пакете POWDER ведётся на русском языке, а все создаваемые в нём файлы записаны в текстовом виде (ASCII).

Программы, входящие в пакет к автоматическому дифрактометру STADI/P,

Таблица 1.

Программы, используемые на кафедре неорганической химии.

	PC	STOE	CSD (PC)
Промер рентгенограммы (поиск пиков)	promer*	pks	profan
Уточнение параметров ячейки методом МНК	mnk*	lar	latic
Расчёт положений возможных рефлексов для соединения	karta*	hkl	karta
Работа с базой JCPDS	pc-pdf	sem,prn,pr d	-
Расчёт теоретической рентгенограммы	cell	theo	-
Профильный анализ	-	fit	profan
Уточнение структуры методом Ритвельда	rietan97	-	ls

предназначены для обработки дифрактограмм на управляющей ЭВМ microVAXII. Они доступны лишь с ограниченного числа терминалов этой ЭВМ или РС, связанной с этой ЭВМ (за исключением программы ТНЕО, для которой существует РС-версия).

5. Обратная решётка и её изображение.

Ориентация семейства параллельных плоскостей кристалла в пространстве относительно кристаллографической системы координат и расстояния между ними могут быть заданы индексами плоскости. Индексы семейства плоскостей равны числу долей на которое данное семейство плоскостей делит периоды элементарной ячейки. Величины отрезков, отсекаемых семейством плоскостей по осям решётки, равны a/h , b/k , c/l (где h, k, l -целые числа).

Совокупность узлов, задаваемых векторами, величины которых равны обратным межплоскостным расстояниям, а направления перпендикулярны данному семейству плоскостей, образует новую пространственную решётку, которая называется обратной по отношению к исходной. Эта решётка будет построена на векторах \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* , перпендикулярных координатным плоскостям исходной решётки и равных по величине $1/d_{100}$, $1/d_{010}$, $1/d_{001}$, где d - соответствующие межплоскостные расстояния. Индексы узлов обратной решётки равны индексам плоскостей в прямой решётке (Рис. 3). Соотношения между векторами прямой и обратной ячеек следующие:

1) скалярные произведения одноимённых векторов прямой и обратной ячеек равны единице, а разноимённых - нулю.

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

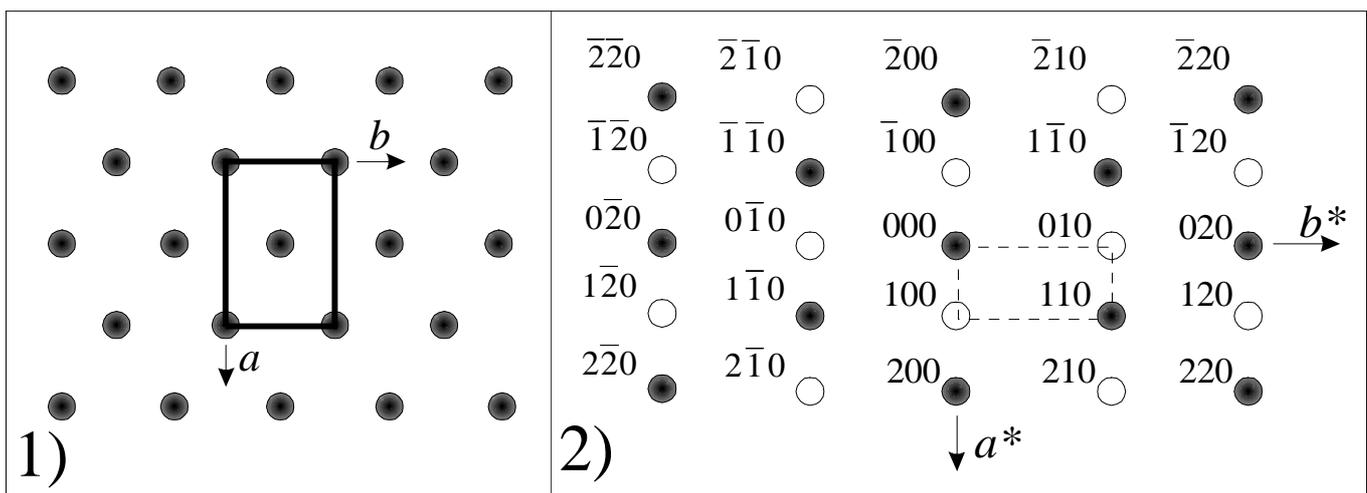


Рис. 3. Прямая 1) и соответствующая обратная 2) решётки. Незакрашенные кружки обозначают отсутствующие узлы в обратной решётке.

Если углы между векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} прямые, то углы между векторами \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^*

и \mathbf{c}^* тоже прямые, а направления векторов совпадают. Их величины: $a^* = \frac{1}{a}$, $b^* = \frac{1}{b}$, $c^* = \frac{1}{c}$. Поскольку индексы узлов обратной и прямой решёток равны, то рассмотрение обратной решётки значительно облегчает рассмотрение дифракционной картины.

Таким образом, каждое семейство плоскостей кристаллической решётки будет отображаться в точку в обратной решётке, а все семейства плоскостей будут создавать трёхмерную обратную решётку. Нетрудно видеть, что узлы этой решётки вдоль каждого направления будут находиться на одинаковом расстоянии.

Например, $d_{002} = \frac{1}{2}d_{001}$, и узел 002 будет удалён от начала координат на расстояние в два раза большее, чем узел 001. Индексы узлов могут быть как положительными, так и отрицательными.

Монокристалльные рентгеновские методы, а также просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяют получать неискажённые изображения узловых сеток обратной решётки. Изучение изображений сечений обратной решётки, полученных тем или иным методом значительно облегчает процесс индцирования. Так, любой узел на фотографии обратной решётки может быть представлен как сумма базисных векторов, присутствующих на данном сечении.

Например, на рисунке 3 векторы, соответствующие узлам с индексами $\bar{2}20$ и 110 , являются векторной суммой базисных векторов $2\bar{\mathbf{a}}^* + 2\mathbf{b}^*$ и $\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*$, соответственно. Кроме того, анализ распределения узлов обратной решётки в базисных плоскостях $(hk0)$, $(h0k)$, $(0kl)$ и плоскостях общего типа (hkl) позволяет сделать однозначный вывод о наличии систематических погасаний и, соответственно, выбрать подходящую пространственную группу. Приведённое на рисунке 3 сечение обратной решётки, позволяет сделать предположение о наличии центрированной ячейки. Однако, окончательный вывод о типе центрировки (или о пространственной группе) в данном случае можно сделать только при анализе других сечений.

Рентгеновские методы позволяют получать фотографии сечений обратной решётки для её различных слоёв, например, $hk0$, $hk1$, $hk2$ и т.д. Особенностью изображений электронной дифракции является то, что все сечения обратной решётки, полученные при помощи ПЭМ проходят через начало координат ячейки. Другими словами, в центре каждого такого сечения находится узел 000, что несколько усложняет процесс индцирования зон общего типа, по сравнению с рентгенографическими методами, где один из индексов задаётся условиями съёмки.

ПРАКТИКУМ.

Задача №1. Рентгенофазовый анализ.

Цель задачи: определение состава неизвестной смеси по рентгенограмме, полученной в камере Гинье или на дифрактометре; определение количественного состава смеси с использованием RIR.

Для определения состава смеси необходимо использовать базу рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2. Общий вид карточки базы приведен на Рис. 4. Для работы с базой существуют 3 указателя: алфавитный,



44-258

SbSBr	d, Å	Int.	hkl	d, Å	Int.	hkl
	6.296	26	110	1.9829	22	002
	4.876	3	020	1.8970	5	150,420
	4.195	27	120	1.8902	2	112
	4.119	9	200	1.8540	13	241,331
	3.794	16	210	1.8272	<1	401
Antimony Bromide Sulfide						
Rad. CuK α_1 λ 1.54056 Filter Mono. d-sp Diff.						
Cut off 14.7 Int. Diffractometer I/I_{cor.} 3.02						
Ref. Antipov, E., Putilin, S., Shpanchenko, R., Moscow State University, Moscow, Russia. <i>ICDD Grant-in-Aid.</i> (1993)	3.673	6	011	1.7955	12	411
	3.354	4	111	1.7616	5	250
Sys. Orthorhombic S.G. Pnam(62)	3.145	9	220	1.7115	<1	151
a 8.2370(5) b 9.7491(6) c 3.9646(3) A 0.8449 C 0.4067	3.023	1	130	1.6774	1	222
α β γ Z 4 mp 330d	2.8818	100	121	1.6562	3	431
Ref. Ibid	2.8550	15	201	1.6246	2	060,510
	2.7413	12	211	1.5935	3	160,431
D_x 4.876 D_m SS/FOM F ₃₀ =158(.005,36)	2.6430	16	310	1.5860	4	312
Color Orange	2.5507	3	230	1.5730	1	440
Pattern taken at 26 C. The sample was provided by Shevelkov, A., Dikarev, E., Moscow State University, Moscow, Russia. CAS#: 14794-85-5. Prepared by heating of stoichiometric mixture of Sb, S and SbBr ₃ in sealed silica tube at 360 C for 10 hours followed by annealing at 310 C for 6 days. SbSBr melts with decomposition. Single crystal cell: a=8.212, b=9.720, c=3.963, S.G.=Pnam, Z=4, [Inushima, T., Uchinokura, K., <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 24 600 (1985)]. Silicon used as external standard. PSC: oP12.	2.5136	16	031	1.5656	<1	232
	2.4641	4	221	1.5380	3	042
	2.4369	7	040	1.5266	3	322
	2.4037	12	131	1.5116	1	142,260
	2.3919	9	320	1.4762	<1	351
	2.3366	2	140	1.4692	2	530
	2.1992	3	311	1.4408	2	242,332
	2.0972	8	330	1.4124	<1	261
	2.0594	1	400	1.3986	<1	360
	2.0477	1	321	1.3779	1	531
	2.0131	5	141	1.3713	2	152
See following card.						

Рис. 4. Карточка JCPDS PDF2.

Ганавальта (Hanawalt) и Финка (Fink). При выполнении задачи используются два последних.

Стандарты в указателе Ганавальта группируются по величинам первого характерного (имеющего максимальную интенсивность) межплоскостного расстояния. Внутри группы вещества располагаются в порядке уменьшения второго характерного межплоскостного расстояния. Третье значение d используется для предварительного отбора веществ. Иногда один и тот же стандарт бывает указан два или три раза - при перемене порядка межплоскостных расстояний. Например, если выбрана группа d: 3.58Å, 2.97Å и 2.43Å, то стандарт может находиться в группах 3.55-3.59Å, 2.95-2.99Å и 2.40-2.44Å. Такое дублирование необходимо, т.к. межплоскостные расстояния для различных компонентов смеси могут совпадать и могут быть ошибочно отнесены только к

одному из них. Кроме того, проверка должна проводиться для всех групп, поскольку визуальное определение интенсивностей на рентгенограммах, полученных в камере Гинье, часто не позволяет однозначно выбрать наиболее яркие, а интенсивности на дифрактограммах сильно зависят от способа приготовления образца и условий съёмки. Поэтому точность приводимых значений интенсивностей не следует преувеличивать.

Можно считать, что присутствие вещества в смеси установлено достаточно надёжно, если все яркие и большинство слабых линий, приведённых в карточке стандарта, присутствуют на рентгенограмме исследуемого образца. Если часть сильных (и средних) линий отсутствует, то совпадение остальных является случайным. Точность совпадения значений d должна быть не меньше $0.02-0.005 \text{ \AA}$ в зависимости от величины межплоскостного расстояния ($<0.05^\circ 2\theta$ для Си-излучения).

При проведении фазового анализа следует иметь в виду, что часть сильных линий на рентгенограмме может относиться к одной фазе, а часть к другой. В этом случае необходимо анализировать различные комбинации ярких линий с другими, менее яркими.

После определения одной из фаз, содержащихся в смеси, её линии вычитаются из рентгенограммы, а по оставшимся проводится аналогичный поиск.

Оценку количественного состава смеси проводят с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung). Эта величина равна отношению интенсивностей 100% линий I/I_c вещества и корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в смеси, содержащей по 50 вес.% компонентов.

Если все фазы в смеси идентифицированы и для них известны величины RIR, то $\sum X_k = 1$, $k=1\dots n$, где n – число компонентов смеси, а X_k – соответствующие весовые доли. Тогда весовая доля компонента X_α из n присутствующих вычисляется по формуле:

$$X_\alpha = I_{i\alpha} / (RIR_\alpha * I_{i\alpha}^{\text{rel}}) * [\sum_k (I_{jk} / (RIR_j * I_{jk}^{\text{rel}}))]^{-1}$$

где: $I_{i\alpha}$ – измеренная интенсивность для i рефлекса; $I_{i\alpha}^{\text{rel}}$ – относительная интенсивность этого рефлекса в PDF-2 базе; RIR_α – корундовое число для определяемой фазы. I_{jk} , I_{jk}^{rel} и RIR_k соответствующие величины для всех (включая α) компонентов смеси.

Значения интенсивностей необходимо определять с максимально возможной точностью, поэтому обычно используются интегральные интенсивности рефлексов. Проведение расчётов для нескольких рефлексов позволяет использовать статистические методы обработки и повысить точность количественного определения компонентов смеси. При выполнении задачи берут значения высот пиков. Присутствие неидентифицированных фаз или аморфных примесей делает использование данного метода невозможным.

Результаты выполнения задачи оформляются в виде следующей таблицы:

Задача № _____

Дата сдачи:

ФИО:

Исходная рентгенограмма		Стандарт №1 Карточка №		Стандарт №2 Карточка №	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
			RIR=		RIR=
		I_{jk}	I_{jk}^{rel}	I_{jk}	I_{jk}^{rel}

Количественный фазовый состав:

Вес. %:

Мол. %:

Индексирование рентгенограмм аналитическим методом.

Задача №2. Кубическая сингония.

Цель задачи: определение параметра кубической ячейки аналитическим методом, уточнение параметра ячейки методом МНК и определение качества индексирования.

Для кубической сингонии взаимосвязь межплоскостных расстояний с параметром a элементарной ячейки выражается формулой:

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

Нетрудно видеть, что эту формулу можно записать как $Q_{hkl}=AN$, где $Q_{hkl}=10^4/d_{hkl}^2$, $A=10^4/a^2$ (определяемый параметр индексирования), N - сумма квадратов трёх простых чисел. Поэтому для индексирования достаточно найти величину A и умножить её на все возможные значения N , которые образуют ряд соответствующий $(h^2 + k^2 + l^2)$: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 и т.д. Некоторые члены ряда могут отсутствовать либо систематически, либо случайным образом. Систематические погасания указывают на наличие центрировки или других специфических элементов симметрии. Некоторые линии могут отсутствовать из-за их малой интенсивности. После того, как проиндексировано 10-15 линий на рентгенограмме, тип погасаний может быть достаточно легко установлен.

Для начала индексирования первое значение $10^4/d_{эксп.}^2$ принимают за $Q_{001}=A*1$. После этого можно рассчитать другие возможные значения $10^4/d_{расч.}^2$ и сравнить их с экспериментальными величинами. Если другие $Q_{выч.}$ не совпадают с $Q_{эксп.}$, то первое экспериментальное значение принимают за $Q_{110}=A*2$ (затем $Q_{111}=A*3$ и т.д.) и повторяют расчёт. Значение A , при котором всем (или почти

всем) линиям на рентгенограмме могут быть приписаны индексы, можно принять за исходное значение. В процессе индирования значение A должно периодически корректироваться по наиболее ярким линиям. Причём, чем больше Q_{hkl} , тем точнее определяется A . Поэтому первые линии на рентгенограмме важны для правильного индирования, тогда как параметр ячейки более точно определяется по дальним рефлексам.

После того как для всех линий на рентгенограмме найдены индексы hkl , значение a уточняют методом МНК и определяют стандартное отклонение. Данные заносят в таблицу.

Задача № _____

Дата сдачи: _____

ФИО: _____

$d, \text{Å}$	$I, \%$	$10^4/d^2_{\text{экс.}}$	$10^4/d^2_{\text{расч.}}$	ΔQ	hkl	$(h^2+k^2+l^2)$

$a = \text{_____} (\text{___}) \text{Å}$

Тип центрировки: _____

Погасания: _____

$F_{30} = \text{_____} (\overline{\Delta 2\theta}, N_{\text{poss.}})$

$M_{20} = \text{_____} (Q_{20}, \overline{\varepsilon}, N_{\text{poss.}})$

Задача №3. Средние сингонии: тетрагональная и гексагональная.

Цель задачи: определение сингонии и параметров элементарной ячейки аналитическим методом, уточнение их методом МНК и определение качества индирования.

Соотношения между параметрами решётки и межплоскостными расстояниями для тетрагональной сингонии выражается формулой:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2) + \frac{1}{c^2} l^2, \text{ или } Q_{hkl} = A(h^2 + k^2) + Cl^2 \quad (1)$$

а для гексагональной сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \times \frac{1}{a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{c^2} l^2, \text{ или } Q_{hkl} = A(h^2 + hk + k^2) + Cl^2 \quad (2)$$

Таблица 2.

Индексирование рентгенограмм средних сингоний.

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

Для индексирования рентгенограммы следует иметь в виду, что величины Q зоны $hk0$ образуют ряды (подобно рядам, получаемым для кубической сингонии). Это следует из формул (1) и (2): $Q_{hk0} = A(h^2 + k^2)$ и $Q_{hk0} = A(h^2 + hk + k^2)$ (Таблица 2). Аналогичный ряд для зоны $00l$ образован квадратами простых чисел: 1, 4, 9, 16, 25 и т.д. Первое значение $Q_{эксп.}$ не обязательно будет соответствовать первому члену ряда Q_{hk0} , так как к нему принадлежит только ряд линий на рентгенограмме. При последовательной проверке всех значений Q_{hkl} можно найти ряды, соответствующие тетрагональной или гексагональной сингонии (см. Таблицу 2) и определить приближённое значение параметра индексирования A . На основании найденного ряда делается вывод о сингонии соединения.

Следует помнить, что первое значение $Q_{эксп.}$, найденное в зоне Q_{hk0} не обязательно будет соответствовать индексу 100 (a , например, 110 или 200). В этом случае первое значение Q_{hk0} нужно разделить на соответствующий коэффициент (2 или 4 для тетрагональной сингонии; 3 и 4 для гексагональной сингонии) и, при появлении дополнительных членов ряда, повторить индексирование с увеличенным параметром a . Вычисленную величину A необходимо уточнить по нескольким значениям $Q_{эксп.}$ с наибольшими коэффициентами, найденными в ряду Q_{hk0} .

Приведённые в Таблице 2 значения для рядов $(h^2 + k^2)$ и $(h^2 + hk + k^2)$ соответствуют примитивной ячейке. В случае непримитивных ячеек (тетрагональной объёмно-центрированной или ромбоэдрической) ряды $hk0$ отвечают только индексам $(h + k)=2n$ или $(-h + k)=3n$ соответственно, тогда как $Q_{эксп.}$, не удовлетворяющие условиям погасаний, будут отсутствовать.

В качестве помощи при индцировании можно использовать более сложные соотношения между индексами h , k и l (см. Табл.2).

Оставшиеся после выделения ряда Q_{hk0} величины $Q_{эксп.}$ должны иметь индексы Q_{hkl} (в том числе и Q_{00l}). Ряд Q_{00l} можно найти достаточно легко. Найденное приближённое значение C используется для индцирования оставшихся линий, принадлежащих зоне Q_{hkl} . Для этого линии с наименьшим значением Q_{hkl} приписывают значение 101 (или 111 в зависимости от ранее найденной величины параметра A) и проверяют индцирование оставшихся линий. Если после этого индексы могут быть приписаны всем линиям, то индцирование можно закончить. В случае, когда остаются непроиндцированные линии, следует разделить найденное приближённое значение C на 4 или 9 (что соответствует увеличению параметра c элементарной ячейки в 2 или 3 раза, соответственно). Поскольку значения C обычно небольшие, то уточнение параметра нужно проводить в несколько стадий, добавляя на каждом этапе в уточнение МНК 5-6 линий с рассчитанными индексами. В противном случае, приближённое значение параметра C может привести к неправильному индцированию линий с большими величинами Q_{hkl} .

Выполненная задача оформляется в виде таблицы:

Задача № _____

Дата сдачи: _____

ФИО: _____

$d, \text{Å}$	$I, \%$	$10^4/d^2_{эксп}$	$10^4/d^2_{расч}$	ΔQ	hkl	(h^2+k^2)	(l^2)

Сингония: _____

$a =$ _____ () Å

$c =$ _____ () Å

$V =$ _____ () Å^3

Тип центрировки: _____

Погасания: _____

$F_{30} =$ _____ ($\overline{\Delta 2\theta}$, $N_{poss.}$)

$M_{20} =$ _____ (Q_{20} , $\overline{\varepsilon}$, $N_{poss.}$)

Задача №4. Индексирование рентгенограммы методом гомологии.

Цель задачи: определение сингонии и параметров элементарной ячейки методом гомологии: установление типа исходной субъячейки, типа её искажения и матрицы перехода; уточнение найденных параметров ячейки методом МНК и определение качества индексирования.

Сложные структуры соединений, кристаллизующихся в низших сингониях - ромбической (orthorhombic), моноклинной (monoclinic) или триклинной (triclinic или anorthic) - часто можно рассматривать как искажение более простых структур с высокой симметрией. При искажении решётки исходной субъячейки, на рентгенограмме вместо одиночных линий, соответствующих неискажённой ячейке, появляется группа линий (расщепление линий на рентгенограмме). В зависимости от типа исходной решётки и индекса линии, число дополнительных рефлексов может быть различным. Этот факт позволяет определить тип искажения исходной структуры и провести индексирование рентгенограммы соединения. Тип искажения решётки можно определить по таблицам для исходных кубических ячеек (Таблицы 3,4,5).

Таблица 3.

Кубическая гранецентрированная решётка

№ типа искаж.	Сингония	Число линий на рентгенограмме					
		111	200	220	311	222	400
1	тетрагон.	1	2	2	2	1	2
2	тригон.	2	1	2	3	2	1
3	ромбич.	2	2	3	4	2	2
4	ромбич.	1	3	3	3	1	3
5	моноклин.	2	3	4	6	2	3
6	моноклин.	3	2	4	7	3	2
7	триклин.	4	3	6	12	4	3

Таблица 4.

Кубическая объёмно-центрированная решётка

№ типа искаж.	Сингония	Число линий на рентгенограмме					
		110	200	211	220	310	222
1	тетрагон.	2	2	2	2	3	1
2	тригон.	2	1	3	2	2	2
3	ромбич.	3	3	3	3	6	1
4	ромбич.	3	2	4	3	4	2
5	моноклин.	4	3	6	4	8	2
6	моноклин.	4	2	7	4	6	3
7	триклин.	6	3	12	6	12	4

Таблица 5.

Кубическая примитивная решётка

№ типа искаж.	Сингония	Число линий на рентгенограмме					
		100	110	111	200	210	211
1	тетрагон.	2	2	1	2	3	2
2	тригон.	1	2	2	1	2	3
3	ромбич.	3	3	1	3	6	3
4	ромбич.	2	3	2	2	4	4
5	моноклин.	3	4	2	3	8	6
6	моноклин.	2	4	3	2	6	7
7	триклин.	3	6	4	3	12	12

Индексирование рентгенограммы методом гомологии состоит из нескольких этапов.

1. Подбор исходной субъячейки.

Визуально выделяют на рентгенограмме группы близкорасположенных линий (обычно ярких), соответствующих субъячейным рефлексам. Отмечают эти группы на промере рентгенограммы, учитывая близость величин межплоскостных расстояний в пределах каждой группы. Рассчитывают средние значения Q_{hkl} для каждой группы рефлексов. Эти значения примерно соответствуют значениям Q_{hkl} для исходной неискажённой ячейки и образуют соответствующий ряд для одной из кубических или гексагональной сингоний. В конечную таблицу записывают индексы hkl для исходной решётки.

2. Определение типа искажения исходной субъячейки.

Зная количество линий в каждой выделенной группе рефлексов и индексы исходной решётки, соответствующие этой группе, определяют тип искажения решётки по Таблицам 3,4,5. При этом следует иметь в виду, что возможно случайное совпадение линий (например, из-за близости параметров), и их число может быть меньше, чем указано в таблицах.

3. Проверка типа искажения и индексирование рентгенограммы.

Для проверки правильности выбранного типа искажения используют матрицу перехода от исходной субъячейки к новой ячейке. Матрицы перехода, а также индексы линий в новой установке и их относительная интенсивность (соотношение множителей повторяемости) приведены в Таблицах 23-26 в работе [1]. Исходя из количества линий и их интенсивностей в каждой из выделенных групп, проверяют правильность выбранного типа искажения. Приписанные индексы позволяют рассчитать приближённые значения параметров решётки для данного соединения. Для расчетов параметров необходимо использовать только те линии, для которых индексы определены однозначно и надёжно.

Для ромбической сингонии формулу для расчёта межплоскостных расстояний можно записать следующим образом:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \text{ или } Q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2$$

Соответственно, для моноклинной сингонии (в β установке):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hl}{ac} \cos\beta, \text{ или } Q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Ehl$$

Если вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии, для вычисления

значения F используют разности Q_{hkl} для линий hkl и $\bar{h}kl$: $1/d_{hkl}^2 - 1/d_{\bar{h}kl}^2 = 2hlE$. С найденными величинами A , B , C и E индицируют всю рентгенограмму, периодически уточняя приближённые параметры индицирования аналогично задачам №№2, 3. Возможные комбинации индексов искажённой решётки в процессе индицирования проверяют при помощи матрицы перехода. После приписания индексов всем линиям на рентгенограмме проводят уточнение параметров элементарной ячейки методом МНК.

4. Индицирование рентгенограммы при наличии сверхструктуры.

Расщепление линий на рентгенограммах соединений при искажении исходной субъячейки может сопровождаться появлением дополнительных (сверхструктурных) рефлексов, возникающих при увеличении объёма элементарной ячейки. Индицирование сверхструктурных отражений можно проводить только после корректного индицирования субъячеечных линий. Для этого необходимо проверить увеличение одного или нескольких параметров ячейки (a , b , c) в целое число раз¹. Наиболее информативные в этом случае рефлексy находятся в малоугловой области (наименьшие значения Q_{hkl}) и индицирование сверхструктуры следует начинать именно с них. Следует также помнить, что как и в случае высших и средних сингоний, новая элементарная ячейка может иметь элементы симметрии, приводящие к систематическим погасаниям рефлексов на рентгенограмме.

Результаты выполнения задачи заносят в таблицу.

Задача № _____

Дата сдачи: _____

ФИО: _____

$d, \text{Å}$	$I, \%$	$10^4/d_{\text{эксп.}}^2$	$10^4/d_{\text{расч.}}^2$	ΔQ	hkl	Субъяч. рефл.	Сверхстр. рефл.

Сингония: _____

$a = \text{_____} (\text{____}) \text{Å}$

$\alpha = \text{_____} (\text{____})^\circ$

$b = \text{_____} (\text{____}) \text{Å}$

$\beta = \text{_____} (\text{____})^\circ$

¹ Часто встречаются более сложные варианты сверхструктур, которые не могут быть описаны кратным увеличением параметров.

$$c = \text{_____} (\text{---}) \text{\AA}$$

$$V = \text{_____} (\text{---}) \text{\AA}^3$$

$$\gamma = \text{_____} (\text{---})^\circ$$

Тип центрировки: _____

Погасания: _____

Исходная ячейка: _____ $a = \text{_____} (\text{---}) \text{\AA}$

Матрица перехода к реальной ячейке:

$$F_{30} = \text{_____} (\overline{\Delta 2\theta}, N_{\text{poss.}})$$

$$M_{20} = \text{_____} (Q_{20}, \overline{\varepsilon}, N_{\text{poss.}})$$

В качестве примера рассмотрим индцирование рентгенограммы соединения $\text{Ba}_3\text{YAl}_2\text{O}_{7.5}$ (таблица 6).

Таблица 6.

d, \AA	I, %	Q	Q _{суб.}	hkl _{суб.}	hkl _{яч.}	hkl _{сверхстр.}
9.19	5	118				200
6.05	8	273				-201
5.88	1	289				201
4.60	8	473				400
4.55	5	483				111
4.25	80	554	602	100	110	310
3.92	40	651			001	002
3.704	1	729				311
3.563	1	788				202
3.058	100	1069				600
2.952	100	1148	1157	110		020
2.909	100	1182				-312
2.853	100	1229				312
2.531	3	1561				-203
2.494	5	1608				203
2.482	3	1623				420
2.444	30	1674			20-1	-602
2.378	20	1768	1747	111	201	602
2.358	50	1799			021	022
2.271	1	1939				222
2.242	1	1989				403
2.217	1	2035				-801
2.123	90	2219	2412	200	220	620
1.9594	40	2605			002	004
1.9254	10	2698				910

Средние значения Q для выделенных на рентгенограмме групп наиболее ярких линий образуют ряд характерный для кубической примитивной ячейки. Характер расщепления субъячеечных линий указывает на моноклинное искажение типа 6 (таблица 5). Матрица перехода от кубической субъячейки к моноклинной

C-центрированной ячейке (работа [1]) в данном случае будет следующей:

$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$. Однозначное приписание индексов, соответствующих новой ячейке, можно

сделать (с учётом факторов повторяемости) только для трёх групп линий из четырёх. Это позволяет рассчитать приближённые параметры новой ячейки: $a_{\text{яч.}}=6.117\text{Å}$, $b_{\text{яч.}}=5.902\text{Å}$, $c_{\text{яч.}}=3.920\text{Å}$, $\beta=91.61^\circ$. Оставшиеся непроиндексированные линии указывают на наличие сверхструктуры. Увеличение параметров новой ячейки в целое число раз в различных комбинациях приводит к наилучшему результату при $a_{\text{сверхстр.}}=3a_{\text{яч.}}$, $b_{\text{сверхстр.}}=b_{\text{яч.}}$ и $c_{\text{сверхстр.}}=2c_{\text{яч.}}$. Таким образом, окончательные уточненные параметры новой ячейки с учётом сверхструктуры равны $a=18.344(2)\text{Å}$, $b=5.903(3)\text{Å}$, $c=7.840(3)\text{Å}$, $\beta=91.61^\circ$, а матрица перехода:

$$\begin{pmatrix} 3 & 3 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Задача №5. Расчёт теоретической рентгенограммы.

Цель задачи: построение теоретической рентгенограммы с использованием структурных данных, определение зависимости вида рентгенограммы от геометрии съёмки, типа излучения и других параметров.

Построение теоретической рентгенограммы по известным структурным данным - задача обратная расшифровке кристаллической структуры. В данном случае положение дифракционных максимумов однозначно определены размерами элементарной ячейки, а интенсивность - расположением и типом атомов в ней. Сравнение теоретической и экспериментально полученной рентгенограмм позволяет делать выводы о соответствии или несоответствии выбранной модели структуры реальной структуре соединения.

Интенсивность линии на порошкограмме можно рассчитать по формуле:

$$I/I_0 = k \times L \times p \times A \times |F|^2$$

где: k - коэффициент, учитывающий геометрию съёмки; L - фактор поляризации, зависящий от типа первичного пучка; p - фактор повторяемости; A - фактор поглощения; $|F|^2$ - структурный фактор.

Чтобы воспроизвести рентгенограмму, близкую к реальной, необходимо ввести функцию профиля рентгеновской линии. Тогда интенсивность в каждой точке будет выражаться формулой:

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 F_{\text{Prof.}}(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi}$$

где: L_{hkl} - PLG фактор;
 $F_{\text{Prof.}}$ - функция профиля;
 P_{hkl} - текстурный параметр;
 A - фактор поглощения;

u_{bi} - интенсивность фона;

s - шкальный фактор.

В функцию профиля входит также угловая зависимость полуширины пика:
 $H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$.

Для выполнения задачи используют программы пакета STADI/P: THEO.EXE и GRAPH.EXE. Перед расчётами создают в редакторе текстовый (ASCII) файл *.TIN, содержащий данные о кристаллической структуре соединения. Формат файла (за исключением ключевых слов) свободный и приведён в Таблице 7. Вычисления проводят в программе THEO, следуя инструкциям и сохраняя необходимые файлы с результатами расчётов. Файлы выдачи имеют расширения: *.PTH (ASCII) - содержит рассчитанные значения d , 2θ , hkl и интенсивностей; .RTH (binary) - содержит рассчитанную рентгенограмму для графического просмотра; .LTH (ASCII) - полная выдача расчётов. Просмотр рентгенограммы и сравнение различных изменений осуществляют в программе GRAPH.

Таблица 7.

Содержание файла USER.TIN с исходными данными для расчёта теоретической рентгенограммы.

TITL	BaHgO2						Название соединения
CELL	4.1099	4.1099	19.386	90	90	120	Параметры ячейки
WAVE	CU A1						Излучение
SYMM	R -3 m						Пространственная группа ^{a)}
SFAC	BA HG O						Набор элементов
UNIT	3 3 6						Число атомов в ячейке ^{b)}
ATOM	3						Количество независимых атомов
BA	1	0	0	0.5	0.0833	0.01	Атомные параметры ^{b)}
HG	2	0	0	0	0.0833	0.01	
O1	3	0	0	0.107	0.167	0.05	

^{a)} Пространственная группа задаётся символами типа центрировки и элементов симметрии, разделёнными пробелами, например: P 4/m m m; P 63/m m c; P 1 21/c 1 (для указания ортогональной оси) и т.д.

^{b)} Число атомов различных типов (указанных в списке SFAC) в том же порядке: в примере - 3 Ba; 3 Hg; 6 O.

^{b)} Последовательность в строке: номер атома в списке SFAC; x ; y ; z ; занятость позиции ((кратность данной позиции \times заселённость позиции атомом, в относительных единицах) делить на кратность общей позиции в группе); тепловой параметр (U_{iso}).

В качестве отчёта о выполнении задачи преподавателю представляются графические файлы (в скобках указано количество необходимых теоретических рентгенограмм), дающие ответы на приведённые ниже вопросы.

1. Сравнение различных функций профиля: Гаусса, Лоренца, “псевдо-Войта”

- ($L/G=0.5$) (на одном пике) (3).
2. Влияние выбранной геометрии (на отражение, на пропускание, Дебая-Шеррера) на интенсивности линий (3).
 3. Влияние полуширины пика (для $30, 60, 90^\circ 2\theta$: .12 .18 .25; .28 .43 .67; .05 .13 .17) на вид рефлексов с близкими значениями 2θ (3). Рассчитать параметры U, V, W для предложенного набора полуширин.
 4. Влияние поглощения ($\mu t=5$) на вид рентгенограммы при различной геометрии съёмки (3 - рассматривать совместно с п.2).
 5. Влияние длины волны ($W\text{K}_\alpha$, MoK_α , AgK_α , CoK_α , FeK_α или CrK_α) используемого излучения на вид рентгенограммы и разрешение пиков (2).
 6. Изменение вида рентгенограммы при использовании изогнутого или плоского монохроматора на первичном или дифрагированном пучке (2 - совместно с п.2).
 7. Влияние уровня шума фона на возможность идентификации рефлексов (1 - совместно с п.2).

Задача №6. Индексирование изображений обратной решётки, полученных на просвечивающем электронном микроскопе.

Цель задачи: Индексирование изображений обратной решётки, полученных на ПЭМ, по известным параметрам элементарной ячейки. Определение типа погасаний и вероятной пространственной группы.

Для выполнения задачи сначала рассчитывают теоретически возможные рефлексы для данной элементарной ячейки в соответствующей программе (см. Таблицу 1). Найденный набор межплоскостных расстояний используют в дальнейшем для индексирования.

Промер изображения электронной дифракции проводят при помощи линейки, определяя расстояние от начала координат до соответствующего отражения с максимально возможной точностью. Поскольку центральное пятно имеет обычно значительные размеры, рекомендуется измерять расстояния между несколькими рефлексами и делить полученную величину на соответствующее число, как это показано на рисунке 4. Например, измеренные расстояния l_1 и l_2 делят, соответственно, на 8 и 9, что даст длины (в мм) векторов $01\bar{1}$ и 101 . Полученные значения пересчитывают в межплоскостные расстояния по формуле:

$$\frac{1}{d} = \frac{l_i}{K}$$

где K - константа камеры, для данного масштаба изображения, а l_i - расстояние в мм от центрального пятна до соответствующего отражения.

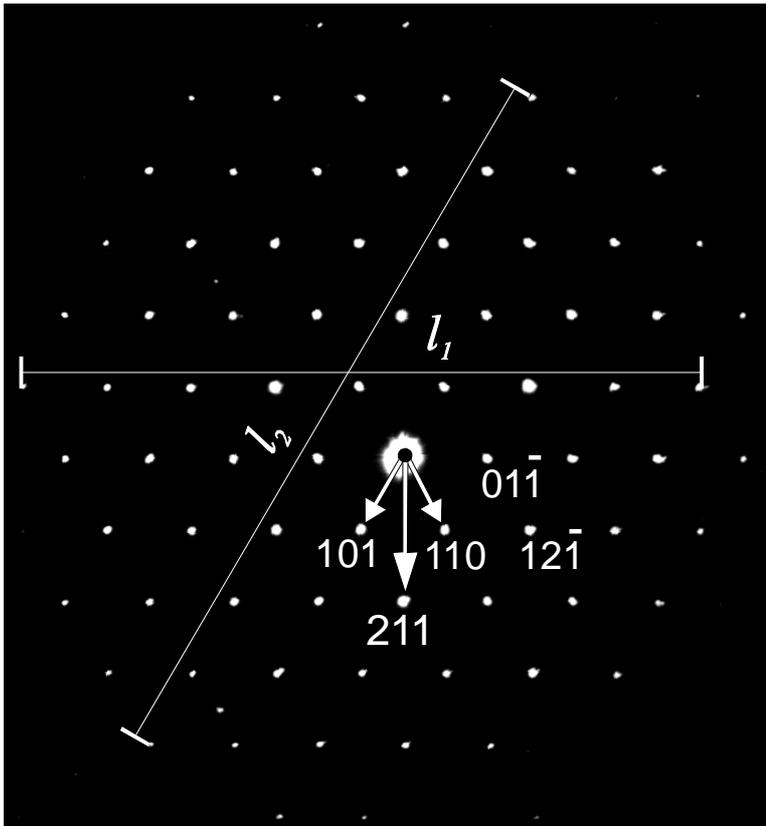


Рис. 5. Промер изображения электронной дифракции для зоны $[\bar{1}11]^*$.

данной элементарной ячейки. В случае ортогональной ячейки все углы между основными векторами в этих зонах должны быть прямыми. Для других сингоний на одной из зон будет присутствовать соответствующий угол. Используя вычисленные возможные межплоскостные расстояния, находят базисные векторы и индицируют оставшиеся рефлексы. При наличии систематических погасаний рефлексы, соответствующие базисным векторам, могут отсутствовать (см. Рис. 3).

После того как найдены и проиндицированы основные зоны, приступают к индицированию общих зон, содержащих узловые точки hkl , используя описанные выше правила.

Результаты индицирования представляют преподавателю в виде схематического изображения дифракции с приписанными индексами.

Любой рефлекс на сечении обратной решётки является векторной суммой базисных векторов для данного сечения. На рисунке 5 такими векторами являются 110 и 101 . Их суммой будет вектор 211 , а разностью - $01\bar{1}$.

Следует иметь в виду, что точность найденных из промера электронограмм величин межплоскостных расстояний ниже, чем при определении их рентгенографическими методами. Однако, она достаточна для однозначного индицирования.

В первую очередь, необходимо выявить основные зоны, в которых присутствуют базисные векторы $(100, 010$ и

Задача №7. Изображение кристаллической структуры соединения с использованием графических программ (ATOMS).

Цель задачи: Изображение кристаллической структуры соединения в полиэдрическом виде с использованием программы ATOMS.

Графическое изображение полученных структурных данных является неотъемлемой частью структурного исследования. Представление структуры в полиэдрическом или ином виде позволяет наглядно показывать основные структурные особенности соединений, выделяя необходимые структурные фрагменты. Существует несколько распространённых программ для изображения структур, написанных для различных типов компьютеров. Однако, независимо от программы, общие принципы их работы очень схожи.

Программа ATOMS имеет удобный интерфейс, снабжённый необходимыми подсказками во всех разделах. Поэтому для выполнения задачи достаточно наличия структурной информации о соединении: пространственной группы, параметров ячейки и координат атомов. Для выделения координационного окружения необходимо также знать основные межатомные расстояния, которые обычно приводятся в литературе.

В качестве отчёта о выполнении задачи делается распечатка изображения структуры.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Л.М.Ковба “Рентгенография в неорганической химии”, Изд.-во МГУ, 1991.
2. А.Вест “Химия твёрдого тела”, тт.1,2, Москва, Изд.-во Мир 1988.
3. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ, тт.1,2, Изд.-во МГУ 1964
4. “International Tables for X-ray Crystallography”, England, Birmingham: The Kynoch Press, 1974, v.1.
5. “Use of the Powder Diffraction File”, JCPDS - International Centre for Diffraction Data, Edited by R.Jenkins, R.Anderson and G.J.McCarthy, 1991.
6. Васильев В.К., Нахмансон М.С., “Качественный рентгенофазовый анализ”, Новосибирск, 1986.
7. Chung F.H., J.Appl.Cryst. v.7, pp.5129-525, pp.526-531 (1974)
8. Chung F.H., J.Appl.Cryst. v.8, pp.17-19 (1975)
9. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм, М., 1972
10. STADI/P User Manual, Stoe&GmbH, 1992
11. P.J.Goodhew, F.J.Humphreys “Electron Microscopy and Analysis”, 2nd ed., London, Taylor&Francis, 1988.
12. ATOMS User Manual