

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Б. К. ВАЙНШТЕЙН

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОСОУГОЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК
В ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ**

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 6 V 1950)

Установление элементарной ячейки по электронограммам не составляет трудности в случае наличия точечных электронограмм, которые являются плоским сечением обратной решетки данного кристалла в масштабе $L\lambda$ (L — расстояние препарат — фотопластинка, λ — длина волны). На точечных электронограммах можно непосредственно измерять углы, а расстояния от центрального пятна r , а также расстояния между рефлексами дают прямо векторные значения расстояний в обратной решетке h и межплоскостных расстояний d :

$$h = \frac{1}{d} = r \frac{1}{L\lambda}. \quad (1)$$

Одним из основных видов снимков в электронографии являются электронограммы типа косых текстур⁽¹⁾. Кристаллики здесь образуют пластинчатую текстуру, лежа на подкладку какой-либо важной гранью, но имея беспорядочный разброс по азимуту. При этом узлы обратной решетки располагаются по вертикалям, перпендикулярным данной грани, а расстояние между ними определяется соответствующим периодом c^* . Непрерывный набор азимутальных ориентаций порождает из каждого узла кольца (см. рис. 1), которые принадлежат одному цилиндру. Электронограмма косой текстуры является сечением таких цилиндров под углом φ к горизонту в масштабе $L\lambda$.

Наличие вращения узлов обратной решетки позволяет провести здесь аналогию с рентгенограммами вращения. Следует, однако, иметь в виду, что в случае рентгенограмм осью вращения является ось прямой решетки, а в случае электронограмм — ось обратной решетки*.

Б. Б. Звягин и З. Г. Пинскер⁽²⁾ нашли, что для текстур триклинных кристаллов высота D рефлекса над нулевой линией m дается формулой:

$$D = \frac{L\lambda (ha^* \cos \beta^* + kb^* \cos \alpha^* + lc^*)}{\sin \varphi} = hp + ks + lq. \quad (2)$$

Пользование этой формулой для нахождения ячейки предполагает предварительное индентифицирование электронограммы. Далее, зная hkl , можно найти величины p , s , q , по которым затем вычисляются константы ячейки. Отметим, что измерение высот не может быть прове-

* Для ортогональных решеток направления прямых и обратных осей совпадают.

дено с достаточной точностью вследствие вытянутости рефлексов именно по высоте.

На рис. 1 изображена схема образования одного эллипса, соответствующего косоугольной сетке узлов обратной решетки (белые кружки).

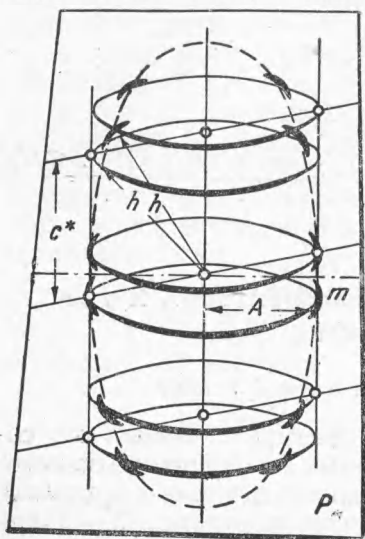


Рис. 1. Образование одного эллипса электронограммы от косоугольной решетки

Электронограмма косой текстуры всегда обладает⁽³⁾ плоскостью симметрии m , что удваивает число рефлексов. Поэтому, как это видно из рис. 1, для выделения периодичности c^* следует рассматривать рефлексы данного эллипса через один. Расстояния между рефлексами выделенной последовательности (т. е. их высоты) зависят от угла φ . В то же время измеряемые с большей точностью величины r и соответствующие им величины h и d (вычисляемые по формуле (1)) не зависят от φ , хотя концы соответствующих векторов, выходящие в обратной решетке на вертикаль, располагаются на электронограмме по эллипсам.

Для вычисления периода c^* обратимся к рис. 2. Взяв какой-либо рефлекс выделенной последовательности с h_i и два соседних рефлекса, имеем для двух треугольников

$$h_{i+1}^2 = h_i^2 + c^{*2} + 2c^*h_i \cos \beta_{h_i}, \quad (3a)$$

$$h_{i-1}^2 = h_i^2 + c^{*2} - 2c^*h_i \cos \beta_{h_i}. \quad (3б)$$

Складывая эти равенства, получим формулу для определения c^* , в которую входят три непосредственно находимые величины h любого эллипса:

$$c^{*2} = \frac{h_{i+1}^2 + h_{i-1}^2}{2} - h_i^2 \quad (4a)$$

или

$$c^* = \frac{1}{2d_{i+1}^2} + \frac{1}{2d_{i-1}^2} - \frac{1}{d_i^2}. \quad (4б)$$

Большой точности можно достигнуть, если имеются рефлексы $l \pm 2$ или $l \pm 3$. Вычисленная по (4) величина будет, соответственно, $2c^*$, $3c^*$.

Вычитая равенства (3), получим формулу для косинуса угла любого вектора h_i с осью c^* .

$$\cos \beta_{h_i} = \frac{h_{i+1}^2 - h_{i-1}^2}{4c^*h_i} \quad (5a)$$

или

$$\cos \beta_{h_i} = \frac{1}{4c^*} \left(\frac{1}{d_{i+1}^2} - \frac{1}{d_{i-1}^2} \right) d_i. \quad (5б)$$

Для вычисления угла также удобно использовать рефлексы не только $l \pm 1$, но и последующие.

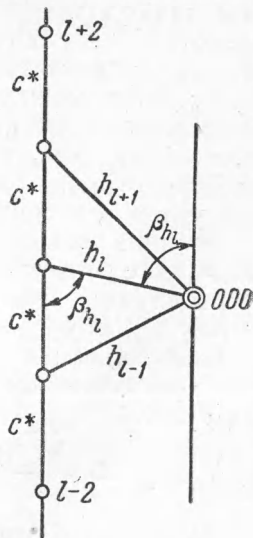


Рис. 2. Схема к вычислению периода c^*

Формула (5) дает прямо значения косинусов моноклинных (и триклинных) углов β^* и α^* , если h_i выбран, соответственно, как период a^* и b^* . В случае моноклинной решетки $\beta = 180^\circ - \beta^*$.

Если по точечным электронограммам найдены периоды a^* и b^* , или они известны заранее, то на этом определение ячейки заканчивается. Следует отметить, что возможны случаи (например, псевдогексагональные решетки глинистых минералов), когда в одном эллипсе налагаются рефлексy, происходящие от двух косоугольных сеток типа рис. 1. Здесь для выделения спериодичности c^* следует брать каждый четвертый рефлекс.

Если a^* и b^* неизвестны, то выбор их среди имеющегося набора h_i производится следующим образом.

Вертикали обратной решетки отвечают (попарно) эллипсам на электронограмме (рис. 1). Пересечение вертикалей с нулевой плоскостью образует сетку проекций (черные кружки рис. 3 и 4). Электронограмма косой текстуры дает расстояния узлов сетки проекций от узла 000. Эти расстояния A_{hk} являются малыми полуосями эллипсов и

могут быть вычислены из любого рефлекса данного эллипса по формуле $A_{hk} = h_i \sin \beta_{hi}$. Для того чтобы задать сетку проекций (а значит, и всю обратную решетку, так как распределение узлов на вертикалях известно), достаточно среди имеющегося набора A_{hk} выбрать какие-то в качестве координатных осей A_{10} и A_{01} и определить угол между ними.

В случае моноклинных решеток, имеющих прямоугольную сетку проекций, выбор A_{01} определяется тем, что вектор $b^* = A_{01}$ выходит на нулевую слоевую линию, так как $\beta_h = \alpha^* = 90^\circ$. Вторым периодом является наименьшее из $A = A_{01}^*$.

Далее переходим к $a^* = A_{10} / \sin \beta^*$ и периоду прямой решетки, непосредственно отве-

чающему малой полуоси, $a = 1 / a^* \sin \beta^* = 1 / A_{10}$.

В случае триклинной решетки существует бесчисленное число способов выбора примитивной ячейки. В косоугольной сетке проекций (см. рис. 4) за A_{10} и A_{01} проще всего выбрать два наименьших A , следующие по величине A будут A_{11} и $A_{1\bar{1}}$. Угол $\gamma' = 180^\circ - \gamma$ между A_{10} и A_{01} определяется формулами:

$$\cos \gamma' = \frac{A_{01}^2 + A_{10}^2 - A_{11}^2}{2A_{10}A_{01}}, \quad (6a)$$

* Следует учесть возможность погашения рефлексов hkl . Тогда наименьшее $A = A_{11}$, а следующее — A_{20} , что легко проверить по простой квадратичной форме.

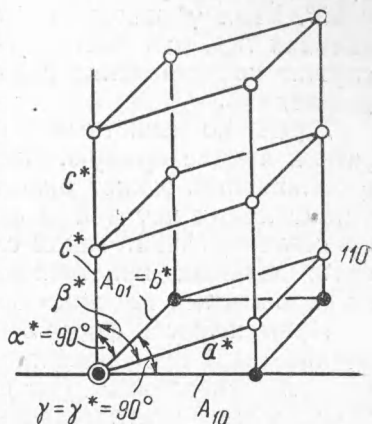


Рис. 3. Моноклинная обратная решетка (белые кружки) и ее сетка проекций (черные кружки)

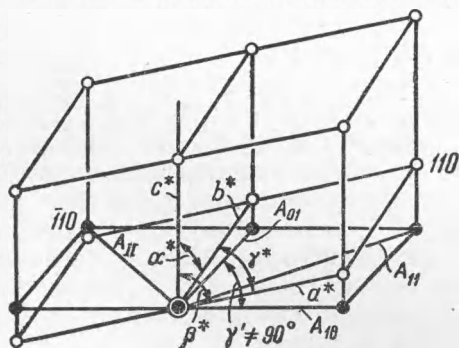


Рис. 4. То же, что рис. 3, для триклинной решетки

$$\cos \gamma' = \frac{A_{11}^2 - A_{10}^2 - A_{01}^2}{2A_{10}A_{01}}, \quad (66)$$

которые проверяют друг друга.

Выбор a^* и b^* среди h_k проектирующихся в A_{10} и A_{01} , определяется углами β^* и α^* , за которые следует принять наиболее близкие к 90° . Угол γ^* находится при подстановке в формулы (6) вместо A_{hk} величин h_{hk0} (ср. рис. 4). Проверкой правильности найденной ячейки служит сопоставление наблюдаемых и вычисленных межплоскостных расстояний.

Далее, по известным формулам (см., например (4)) находим по обратной ячейке прямую. Следует отметить, что для описания решетки в дальнейшем может оказаться более удобной иная ячейка, правила установления которой и формулы перехода даются геометрической кристаллографией. Такой случай будет иметь место, например, для тех ортогональных кристаллов, которые расположатся на подложке не координатными плоскостями, а гранями типа $\{hkl\}$.

Применимость формул (4) и (5) и данного метода определения ячейки была проверена на моноклинной структуре $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также на ячейке каолинита (5), при установлении которой был применен метод высот, а затем данный.

Получаемая точность зависит лишь от ошибок в измерении r и составляет для периодов решетки $\sim 0,01 - 0,02 \text{ \AA}$ и для углов $\sim 10'$.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность за дискуссию затронутых вопросов проф. З. Г. Пинскеру, а также Б. Б. Звягину.

Институт кристаллографии
Академия наук СССР

Поступило
28 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. Г. Пинскер, Дифракция электронов, Изд. АН СССР, 1949, стр. 100 — 105.
² Б. Б. Звягин и З. Г. Пинскер, ДАН, 68, 65 (1949). ³ Б. К. Вайнштейн, Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, в. 5 (1949). ⁴ М. Д. Бургер, Рентгеновская кристаллография, 1948, стр. 155, 325. ⁵ З. Г. Пинскер, ДАН, 73, № 1 (1950).