

Б. К. ВАЙНШТЕЙН

ШКАЛА ДЛЯ РАСЧЕТА МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ И  
РАСШИФРОВКИ РЕНТГЕНОГРАММ ПОРОШКА

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 10 IV 1953)

Межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$  связаны с размерами элементарной ячейки квадратичной формой. Например, для ромбических кристаллов эта форма имеет вид

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

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

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

и построим соответствующую шкалу обратных квадратов (рис. 1а), но против отложенных значений  $(d)$  напишем исходные значения  $d$

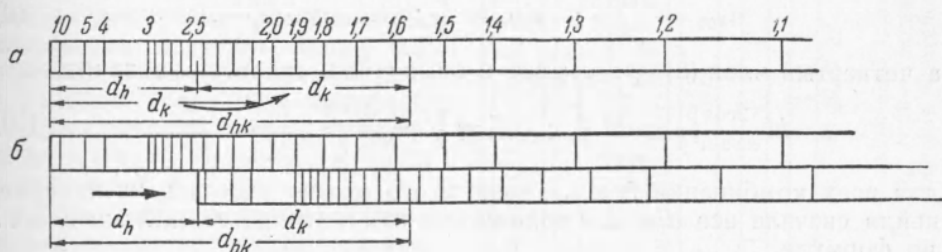


Рис. 1. а — схема шкалы обратных квадратов и нахождения  $d_{hkl}$ ; б — нахождение  $d_{hkl}$  путем применения подвижной шкалы

(так же, как на логарифмической линейке против отложенного логарифма имеется само число). Тогда операция

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{1}{d_h^2} + \frac{1}{d_k^2}, \quad (3)$$

включающая в себя возведение в квадрат, деление, суммирование и извлечение квадратного корня, заменяется по (2) простым суммированием величин

$$(d_h) + (d_k) = (d_{hk}). \quad (4)$$

Схема этого суммирования дана на рис. 1а. Действие (4) проще всего производить, имея две одинаковые шкалы, но одну из них — нижнюю — подвижную. Тогда сложение (4) осуществляется просто сдвигом нижней шкалы, что показано на рис. 1б. Эти шкалы удобно оформить в виде специальной линейки с движком (типа логарифмической). На рис. 2а, а' представлены две шкалы в совмещенном положении. Удобный масштаб  $(d) = (1\text{Å}) = 50$  см.

Суммирование трех членов проводится аналогично (4), причем имеет место распределительный закон

$$(d_{hkl}) = (d_h) + (d_k) + (d_l) = (d_{hk}) + (d_l) \quad (5)$$

и аналогичные соотношения с перестановкой индексов.

Таким образом, для ортогональных решеток расчет всех  $d_{hkl}$  сводится к следующему. Находим сначала делением данных  $a$ ,  $b$  и  $c$

$$d_{h00} = \frac{a}{h}; \quad d_{0k0} = \frac{b}{k}; \quad d_{00l} = \frac{c}{l}$$

до предельных необходимых значений  $h$ ,  $k$  и  $l$ .

Сначала удобно рассчитать, например, все  $d_{hk0}$ :

$$(d_{hk0}) = (d_{h00}) + (d_{0k0}), \quad (6)$$

фиксируя  $h=1$  и находя при одной установке подвижной шкалы на  $d_{100}$  все  $d_{1k0}$ , затем фиксируя  $d_{200}$  и находя  $d_{2k0}$  и т. д.

Затем находим все  $d_{hkl}$ :

$$(d_{hkl}) = (d_{00l}) + (d_{hk0}) \quad (7)$$

фиксируя сначала  $l=1$  (одна установка подвижной шкалы) и находя движением движка все  $d_{hkl}$ , затем  $l=2$  и т. д.

Квадратичная форма для моноклинной решетки имеет вид

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}. \quad (8)$$

Находим также сначала простым делением

$$d_{h00} = \frac{a \sin \beta}{h}; \quad d_{0k0} = \frac{b}{k}; \quad d_{00l} = \frac{c \sin \beta}{l}, \quad (9)$$

а четвертый член (8) представим в виде (10) и заготовим величины  $d'_{hl}$

$$hl \frac{2 \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} = hl \frac{1}{a'^2}; \quad d' = \sqrt{\frac{ac \sin^2 \beta}{2 \cos \beta}}; \quad d'_{hl} = \frac{d'}{\sqrt{hl}} \quad (10)$$

для всех комбинаций  $h$  и  $l$ . После этого можно работать на линейке, найдя сначала все  $d_{hol}$  для положительных и отрицательных значений  $l$  по формуле

$$(d_{hol}) = (d_{h00}) + (d_{00l}) \mp (d'_{hl}). \quad (11)$$

«Вычитание» достигается сдвигом подвижной шкалы в обратную сторону. Далее по формуле (7) находим  $d_{hkl}$ .

В принципе аналогичным путем можно рассчитывать и триклинные решетки, но процедура сильно усложняется.

Сильное сжатие шкалы для больших  $d$  дает меньшую точность их расчета. Поэтому для этого случая и решеток с большими периодами может оказаться целесообразным построить отдельную шкалу для больших  $d$ , растянув начальный участок шкалы рис. 2.

На рис. 2 б против неподвижной шкалы  $d$  отложена прямо шкала  $\sin \theta / \lambda$  по формуле Вульфа—Брегга  $\sin \theta / \lambda = 1 / 2d$ , (12) так что можно вместе с  $d_{hkl}$  сразу читать значение соответствующего  $\sin \theta / \lambda$ .

Если фиксирована длина волны, то можно нанести сверху шкалу углового фактора  $L = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$  и прямо читать  $L$  отражения  $hkl$  или шкалу атомных факторов  $f$  данной структуры. В качестве примера на рис. 2 шкала  $v$  есть атомный фактор углерода. Аналогично можно составить шкалы температурного фактора и т. п. и получать для данной тройки индексов  $hkl$  многие необходимые в структурном



систематических (обязанных симметрии структуры) или случайных погасаний и слабости ряда линий. Рассмотрим первое обстоятельство (структурные погасания) и допустим, что погашены нечетные порядки всех отражений типа  $00l$ . Легко видеть, что условие (7) — совпадение целого ряда линий — от этого не страдает, и это совпадение осуществится при положении начала подвижной полосы на том месте, которое отвечало бы линии  $00l$  ( $l$  нечетное), если бы она присутствовала, причем это значение можно прочесть по неподвижной шкале. Таким образом, следует искать совпадения целой серии линий не только при совмещении начала подвижной полосы с линиями неподвижной, но и в «пустых» местах, постепенно проходя все значения  $d$ .

Второе обстоятельство — отсутствие целого ряда линий — гораздо существеннее. Если на снимках от монокристаллов мы получаем несколько сотен отражений, то число линий на рентгенограммах порошка составляет два-три десятка или, в лучшем случае, несколько десятков. В идеальном случае число совпадающих линий по (7) равно числу узлов в плоскости обратной решетки — т. е. порядка 50—100. Поэтому условие (7) очень сильно и будет действовать и при отсутствии большого количества линий. Практически надо рассчитывать на совпадение нескольких линий. Возможны и случайные совпадения. В качестве примера на рис. 2  $g, g'$  отложены все  $d$  стандартной рентгенограммы поликристалла  $BaSO_4$  — 25 линий (см. (1)). Сдвиг нижней полосы дал совпадения при следующих значениях  $d$  (в скобках число совпадений):  $\sim 9,0\text{Å}$  (5);  $\sim 7,0\text{Å}$  (5);  $6,4\text{Å}$  (3);  $5,4\text{Å}$  (4);  $4,4\text{Å}$  (6);  $3,75\text{Å}$  (3);  $3,44\text{Å}$  (6);  $2,72\text{Å}$  (7) и т. д. На рис. 2  $g'$  сдвинутая полоса дана в положении совпадения, отвечающем  $d = 5,4\text{Å}$ . Таким образом, периодами являются (они уточняются по вторым порядкам)  $8,8\text{Å}$  (второй порядок 4,4),  $5,44\text{Å}$  (второй порядок 2,72) и  $\sim 7\text{Å}$  (второй порядок 3,57 или 3,44). Окончательный выбор третьего периода можно сделать, рассчитывая все  $d_{hkl}$  по найденным периодам с помощью той же линейки.

Совпадения  $6,4$  и  $3,7\text{Å}$ , очевидно, случайные. Табличные данные для  $BaSO_4$ :  $a = 8,85$ ;  $b = 5,44$ ;  $c = 7,13\text{Å}$ . Другие пробы по стандартным  $d$  различных веществ (см. (1)) показали, что иногда, ввиду бедности рентгенограммы, удается выявить только два или даже один период. Если решетка моноклинная, то условие (7) действует только для одной оси  $b$ , т. е. выделяет все  $d_{0k0}$ . Таким образом, здесь мы можем найти лишь один период. В этом случае (и в упомянутом только что случае более симметричных решеток, где проявился, например, только один период) мы имеем возможность разделить все линии на серии  $h0l$ ,  $h1l$ ,  $h2l$  и т. д. и, зная  $b$ , пересчитать все имеющиеся  $d_{hkl}$  на отвечающие им  $d_{h0l}$ , пополнив и уточнив таким образом набор  $d_{h0l}$ . Но нахождение  $a$ ,  $c$  и  $\beta$  по такому набору есть двумерная задача, которая решается довольно просто путем нескольких проб (см. (2)).

Известно, что кубические ячейки определяются по рентгенограммам порошка проще всего. Определение  $a_{\text{куб}}$  и индцирование с помощью описываемой методики сводит время работы к нескольким минутам, причем наглядно вскрываются свойства шкалы обратных квадратов. На рис. 2  $d$  отложены согласно шкале рис. 2  $a$   $d$  стандартной рентгенограммы  $FeS_2$  (1). Минимальный отрезок между линиями (ему кратны все другие расстояния) есть период  $a = 5,40\text{Å}$ . Номер данной линии  $p$ , измеренный числом этих отрезков от начала координат, есть  $p = \Sigma h^2$  данного отражения.

Поступило  
6 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, 1952, стр. 421 и далее. <sup>2</sup> Б. К. Вайнштейн, Тр. Ин-та кристаллографии, в. 6, 188 (1951).