

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. Ф. ИЕВИНЬШ и Я. К. ОЗОЛ

**ПРЕЦИЗИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ
ЯЧЕЙКИ КРИСТАЛЛОВ ТРИКЛИННОЙ СИСТЕМЫ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 10 V 1954)

В триклинной системе по приблизительным подсчетам кристаллизуется около 9% всех кристаллических веществ⁽¹⁾. В литературе имеется чрезвычайно мало данных по вопросу о точном определении постоянных триклинных кристаллов. Предложенный в свое время Бургером⁽²⁾ метод прецизионного определения параметров элементарной ячейки кристаллов всех систем с его дальнейшими измерениями⁽³⁾ не нашел широкого распространения, повидимому, из-за сложности необходимой прецизионной аппаратуры и не вполне безукоризненных результатов, даваемых этим методом.

Используя преимущества асимметрического метода для снимков вращающегося кристалла⁽⁴⁾, мы в настоящей работе покажем возможность его применения для прецизионного определения всех параметров элементарной ячейки кристаллов триклинной системы, исходя только из рентгенографических данных, как это раньше было сделано для кристаллов моноклинной системы⁽⁵⁾.

Элементарная ячейка триклинных кристаллов характеризуется шестью параметрами: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. Формулы для вычисления этих постоянных выводятся из представлений об обратной решетке.

Для вычисления обратных постоянных $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*$ и γ^* можно использовать следующую зависимость, получаемую из формулы Вульфа — Брегга⁽⁶⁾:

$$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + \\ + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^*, \quad (1)$$

а затем вычислить и постоянные прямой решетки.

В общем случае для определения шести постоянных необходимо иметь отражения от шести плоскостей с индексами $hkl, h_1k_1l_1, h_2k_2l_2, h_3k_3l_3, h_4k_4l_4, h_5k_5l_5$ и углами отражения $\vartheta, \vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3, \vartheta_4, \vartheta_5$, пользуясь одним или разными излучениями. Приравняв $\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = Q$ и вставив соответствующие индексы и углы отражения в выражение (1), получаем следующую систему из шести уравнений:

$$Q = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* \\ Q_1 = h_1^2 a^{*2} + k_1^2 b^{*2} + l_1^2 c^{*2} + 2h_1k_1a^*b^* \cos \gamma^* + 2k_1l_1b^*c^* \cos \alpha^* + 2l_1h_1c^*a^* \cos \beta^* \\ \dots \dots \dots (2) \\ Q_5 = h_5^2 a^{*2} + k_5^2 b^{*2} + l_5^2 c^{*2} + 2h_5k_5a^*b^* \cos \gamma^* + 2k_5l_5b^*c^* \cos \alpha^* + 2l_5h_5c^*a^* \cos \beta^*.$$

Эти уравнения линейны в отношении $a^*, \dots, a^* b^* \cos \gamma^*, \dots$ и их легко решить относительно $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*$ и γ^* . Полученные таким образом формулы пригодны для самого общего случая определения обратных параметров элементарной ячейки триклинных кристаллов. Вращая кристалл вокруг кристаллографических осей получаем отражения с индексами $0kl$, $h0l$ и $hk0$. Соответствующие этому случаю формулы выводятся подобным же образом, пользуясь двухмерной обратной решеткой. Например, для определения a^*, b^* и γ^* имеем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} Q &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + 2hk b^* c^* \cos \gamma^*, \\ Q_1 &= h_1^2 a^{*2} + k_1^2 b^{*2} + 2h_1 k_1 b^* c^* \cos \gamma^*, \\ Q_2 &= h_2^2 a^{*2} + k_2^2 b^{*2} + 2h_2 k_2 b^* c^* \cos \gamma^*. \end{aligned} \quad (3)$$

Аналогичные системы уравнений можно составить для определения c^*, α^* и β^* , используя отражения от плоскости $0kl$ и $h0k$.

В качестве примера нами взят сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Для полного определения параметров элементарной ячейки кристаллов сульфата меди сняты рентгенограммы вращения вокруг $[100]$, $[010]$ и $[001]$ в прецизионной камере нашей конструкции при температуре 25° . Для получения достаточного количества рефлексов в области больших углов отражения нами применено 5 излучений.

Вычисленные для сульфата меди обратные постоянные элементарной ячейки показаны в табл. 1.

Таблица 1

Обратные постоянные сульфата меди

Индекс	θ°	a^*	b^*	c^*	α^{**}	β^{**}	γ^{**}
5. 7.0	82,758	0,17449	0,095910	—	—	—	100,843
4.10.0	82,775						
1.13.0	83,965						
1.13.0	83,965	0,17450	0,095912	—	—	—	100,838
5. 7.0	82,758						
6. 4.0	78,187						
4.10.0	82,775	0,17449	0,095911	—	—	—	100,841
1.13.0	83,965						
6. 4.0	78,187						
7. 7.0	79,723	0,17440	0,095912	—	—	—	100,870
4.10.0	82,775						
1.11.0	80,086						
7. 7.0	79,723	0,17440	0,095906	—	—	—	100,873
4.10.0	82,775						
1.13.0	83,965						
0. 6.5	79,797	—	0,095889	0,17627	85,814	—	—
0. 8.2	83,172						
0. 4.6	79,246						
0. 6.5	80,448	—	0,095888	0,17626	85,811	—	—
0. 8.2	83,172						
0. 4.6	79,909						
0. 6.5	79,797	—	0,095896	0,17625	86,820	—	—
0. 8.2	83,172						
0. 4.6	79,909						
0. 6.5	80,448	—	0,95882	0,17628	85,805	—	—
0. 8.2	83,172						
0. 4.6	79,246						
6. 0.1	82,584	—	—	—	—	73,887	—
6. 0.1	83,992	—	—	—	—	73,900	—
		$0,17445 \pm$ $\pm 0,00003$	$0,095901 \pm$ $\pm 0,000005$	$0,17627 \pm$ $\pm 0,00001$	$85,813 \pm$ $\pm 0,005$	$73,894 \pm$ $\pm 0,010$	$100,853 \pm$ $\pm 0,010$

Для вычисления постоянных a , b , c , α , β и γ взяты из табл. 1 средние значения обратных постоянных; при этом получены следующие результаты:

$$\begin{array}{ll} a = 6,1130 \pm 0,0015 \text{ \AA} & \alpha = 97,628^\circ \pm 0,010^\circ \\ b = 10,7121 \pm 0,0010 \text{ \AA} & \beta = 117,293^\circ \pm 0,012^\circ \\ c = 5,9576 \pm 0,0010 \text{ \AA} & \gamma = 77,429^\circ \pm 0,012^\circ \end{array}$$

Максимальная ошибка для линейных постоянных $\pm 0,0015 \text{ \AA}$, а для угловых $0,012^\circ$.

Сульфат меди исследовался многими авторами (⁷, ⁸, ⁹). При сравнении полученных ими данных мы наблюдаем колебания уже в первом десятичном знаке линейных постоянных, и даже самые точные данные о величине постоянных сульфата меди, полученные в последнее время Д. Ж. Фишером (¹⁰), даны лишь с точностью до второго десятичного знака. Точность определения угловых постоянных еще ниже.

Как видно из представленных данных, асимметрический метод дает возможность определить линейные параметры элементарной ячейки триклинных кристаллов с точностью до 1—2 единиц в третьем десятичном знаке, а угловых — до сотых долей градуса.

Институт химии
Академии наук Латв.ССР

Поступило
17 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Бургер, Рентгеновская кристаллография, М., 1948, стр. 480.
² M. J. Buerger, Zs. Krystallogr., 97, 433 (1937). ³ Olga Weisz, W. Cochran, N. F. Cole, Acta Cryst., 1, 83 (1948). ⁴ А. Ф. Иевиньш, Изв. АН Латв.ССР, № 3 (13), 35 (1948). ⁵ А. Иевиньш, Я. Озол, ДАН, 91, 527 (1953).
⁶ Н. В. Белов, Структурная кристаллография, М., 1951, стр. 33. ⁷ B. Gossner, K. Bruckl, Zs. Krystallogr., 69, 422 (1929). ⁸ T. F. W. Barth, G. Tunell, Am. Mineral., 18, 187 (1933). ⁹ C. A. Beevers, H. Lipson, Proc. Roy. Soc., 146A, 570 (1934). ¹⁰ D. Jerome Fisher, Am. Mineral., 37, 95 (1952).