

Г.С. Жданов

**Основы рентгеновского
структурного анализа**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 53
ББК 22.3
Г11

Г11 **Г.С. Жданов**
Основаы рентгеновского структурного анализа / Г.С. Жданов – М.: Книга
по Требованию, 2014. – 448 с.

ISBN 978-5-458-57797-7

ISBN 978-5-458-57797-7

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2014

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2014

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

P. Ewald, Die Erforschung des Aufbaues der Materie mit Röntgenstrahlen, Handb. d. Physik, Bd. 23, 2 Teil, I. Springer, 1933.

W. H. Bragg a. W. L. Bragg, The crystalline state, Vol. I. Bell and Sons, 1933.

A. Compton a. S. Allison, X-Rays in Theory and Experiment; D. van Nostrand Co, 1935.

Таблица классов симметрии (добавление III) дано по Эвальду. Таблица пространственных групп заимствована из Zs. f. Krist. (79, 495, 1931). В связи с введением новых символов для обозначения кристаллических классов и пространственных групп (см. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin 1935, Verlag Gebr. Borntraeger) в данной книге используются как классические символы Шенфлиса, так и новые обозначения; последние применяются главным образом в теории пространственных групп.

Большая помощь в создании данной книги оказана мне А. И. Китайгородским, которым написаны такие важные главы, как метод вращения кристалла (гл. XII и XIII), метод Лауэ (гл. XIV), ход структурного анализа (гл. XXIII, § 92, 93), отдельные параграфы (40, 97, 98 — F^2 -ряд) и добавление VI, а также внесены дополнения в некоторые параграфы гл. XIX и В. И. Ивероновой, которой написан § 100 и просмотрены также решения задач, за что выражаю ей глубокую благодарность.

Г. Жданов.

Февраль 1938

ОГЛАВЛЕНИЕ.

Предисловие	3
Перечень важнейших обозначений	11
Введение	13

ЧАСТЬ I. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Отдел I. Основные понятия и формулы геометрической кристаллографии. Способы изображения кристаллов

<i>Глава I.</i> Эмпирические законы кристаллографии	19
§ 1. Мозаичная структура реальных кристаллов и идеальный кристалл	19
§ 2. Анизотропия и однородность кристаллов	21
§ 3. Закон плоскогранности граней и прямолинейности ребер кристалла	22
§ 4. Закон постоянства углов в кристаллах (закон Стенона и Ромэ-де-л'Иля)	23
§ 5. Закон рациональных индексов	24
§ 6. Определение понятия симметрии. Простейшие элементы симметрии	29
§ 7. Закон симметрии кристаллов	30
§ 8. Кристаллографические системы, или сингонии	30
<i>Глава II.</i> Кристалл, как пространственная решетка	33
§ 9. Определение пространственной решетки. Линейная форма	33
§ 10. Вывод эмпирических законов кристаллографии на основании теории пространственных решеток	39
§ 11. Кристаллографические символы	42
§ 12. Прimitивные и сложные решетки	47
§ 13. Решетки Бравэ	49
<i>Глава III.</i> Важнейшие формулы структурной кристаллографии	55
§ 14. Период идентичности	55
§ 15. Угол между двумя прямыми	56
§ 16. Объем элементарной ячейки	57
§ 17. Кристаллографическая зона	58
§ 18. Обратная решетка	59
§ 19. Квадратичная форма примитивной пространственной решетки	63
§ 20. Преобразование кристаллографических символов при перемещении осей координат	65
<i>Глава IV.</i> Кристаллографические проекции	67
§ 21. Линейная проекция	68
§ 22. Сферическая проекция	69
§ 23. Стереографическая проекция	70

<i>Глава V. Геометрия простейших кристаллических структур</i>	76
§ 24. Общая характеристика сил связей между частицами в кристаллах	76
§ 25. Решетки как компактные упаковки. Решетки металлов	78
§ 26. Геометрические закономерности нонных решеток. Координационные решетки	82

Отдел II. Учение о симметрии кристаллов

<i>Глава VI. Кристаллический класс и пространственная группа</i>	88
§ 27. Элементы симметрии анизотропной сплошной среды (континуума) и однородного дисконтинуума	88
§ 28. Симметрия континуума и дисконтинуума. Класс симметрии и пространственная группа	92
§ 29. Соотношение между пространственной группой и классом симметрии кристалла	95
§ 30. Геометрические способы изображения симметрии кристаллических классов. Кристаллическая форма	97
§ 31. Изображение групп симметрии в аналитической форме. Кратность группы	100
<i>Глава VII. Симметрия анизотропного континуума</i>	104
§ 32. Ограниченность числа классов и групп симметрии кристаллов	104
§ 33. Аксиальные классы симметрии	106
§ 34. Классы симметрии с плоскостями	109
§ 35. Распределение кристаллических классов по сингониям	111
§ 36. Обозначения классов симметрии, принятые международной комиссией (Германа-Могена)	112
§ 37. Голоэдриа и гемиздриа	113
<i>Глава VIII. Симметрия однородного дисконтинуума</i>	117
§ 38. Элементы симметрии дисконтинуума	117
§ 39. Пространственные группы кристаллических классов C_2 и C_3	121
§ 40. Некоторые важные характеристики пространственных групп	127

ЧАСТЬ II. ТЕОРИЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ, РАССЕИВАЕМЫХ МАТЕРИАЛЬНЫМИ ТЕЛАМИ

Отдел I. Геометрия интерференции рентгеновских лучей в кристаллах

<i>Глава IX. Интерференция рентгеновских лучей в примитивной пространственной решетке</i>	133
§ 41. Интерференция в одномерной решетке	133
§ 42. Интерференция в двумерной решетке	141
§ 43. Лауэвская теория интерференции рентгеновских лучей в кристаллах	143
§ 44. Брэгговская теория отражения рентгеновских лучей в кристаллах	147
§ 45. Интерференционное уравнение трехмерной решетки	150
<i>Глава X. Интерференция рентгеновских лучей в сложной пространственной решетке</i>	153
§ 46. Структурный фактор	153
§ 47. Теорема Фриделя. Лауэвские классы симметрии	163

ЧАСТЬ III. МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОГО СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Отдел I. Деление методов рентгеноанализа и принципы
конструкции рентгеновских камер

<i>Глава XI.</i> Деление методов рентгеноанализа и принципы конструкции рентгеновских камер	169
§ 48. Общее деление методов структурного анализа	169
§ 49. Способы получения рентгенограмм и принципы устройства рентгеновских камер	170

Отдел II. Методы исследования монокристаллов

<i>Глава XII.</i> Метод вращения кристалла	174
§ 50. Определение. Геометрия интерференционной картины. Слойные линии	174
§ 51. Разновидности, цели и практическое осуществление метода вращения	179
§ 52. Задачи, разрешаемые методом вращения без индирования пятен рентгенограммы	186
§ 53. Направление интерференционного луча	187
§ 54. Интерференционные кривые	191
§ 55. Определение индексов интерференции	197
§ 56. Определение ориентировки монокристалла методом вращения	201
<i>Глава XIII.</i> Метод рентгеновского гониометра	202
§ 57. Общие замечания	202
§ 58. Метод Вейссенберга	203
§ 59. Метод Шибольда-Саутера	207
<i>Глава XIV.</i> Метод Лауэ	208
§ 60. Определения. Геометрия интерференционной картины	208
§ 61. Расположение интерференционных пятен на рентгенограмме	211
§ 62. Определение лауэвского класса симметрии	216
§ 63. Аппаратура и излучение, а также применения метода Лауэ	218
§ 64. Расчет лауэграммы кристалла, снятого по кристаллографической оси	221
§ 65. Поле индексов по Гроссу	227
§ 66. Лауэграммы плохо ориентированных кристаллов	228
§ 67. Задняя съемка в методе Лауэ	231

Отдел III. Метод исследования поликристаллов

<i>Глава XV.</i> Метод Дебая-Шеррера-Хэлла	232
§ 68. Геометрия интерференции в поликристалле	232
§ 69. Типы съемок в методе Дебая	234
§ 70. Съемка по способу Болин-Зеемана	237
§ 71. Определение брэгговских углов	238
§ 72. Индирование дебайграмм	241
<i>Глава XVI.</i> Задачи, разрешаемые по методу Дебая	245
§ 73. Прецизионное определение периодов кристалла	245
§ 74. Определение кристаллических ориентировок	250
§ 75. Определение числа кристаллов размером от 10 до 100 м	255

ЧАСТЬ IV. ТЕОРИЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

Отдел I. Формулы интенсивности для мозаичного и идеального кристаллов

<i>Глава XVII.</i> Интегральное отражение	263
§ 76. Интегральное отражение	263
<i>Глава XVIII.</i> Упрощенный подсчет интегрального отражения мозаичного кристалла	268
§ 77. Вывод формулы интегрального отражения для мозаичного кристалла методом „лауэвского суммирования“. Фактор Лоренца	269
§ 78. Вывод формулы интегрального отражения мозаичного кристалла методом „бragговского суммирования“	274
<i>Глава XIX.</i> Строгий подсчет интегрального отражения для прозрачных и идеальных, идеально-мозаичных и неидеальных кристаллов	277
§ 79. Формула интегрального отражения для идеального кристаллического полупространства	278
§ 80. Интенсивность идеального кристалла конечных размеров. Первичная экстинкция	287
§ 81. Формула интенсивности неидеального и идеально-мозаичного кристаллов. Вторичная экстинкция	290
§ 82. Экспериментальная проверка динамической теории и сравнение формул интенсивности с опытом	293

Отдел II. Факторы интенсивности

<i>Глава XX.</i> Атомный фактор	300
§ 83. Атомный фактор	300
§ 84. Атомный фактор в области аномальной дисперсии	307
<i>Глава XXI.</i> Температурный фактор	309
§ 85. Представление температурного фактора по Зекеру	310
§ 86. Экспериментальная проверка температурного фактора	314

Отдел III. Практические формулы интенсивности для различных методов структурного анализа. Факторы абсорбции, повторяемости и пр.

<i>Глава XXII.</i> Практические формулы интенсивности для различных методов структурного анализа. Факторы абсорбции, повторяемости и пр.	316
§ 87. Общие сведения об абсорбционном факторе	316
§ 88. Формулы интенсивности для метода спектрометра Брэгга	317
§ 89. Формулы интегрального отражения для кристаллического порошка (метод Дебая-Шеррера)	320
§ 90. Формула интегрального отражения для метода вращения	331
§ 91. Оптимальные толщины образцов при рентгенофлуоресценции „на-просвет“	336

ЧАСТЬ V. ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Отдел I. Исследование монокристаллов

<i>Глава XXIII.</i> Определение атомной структуры кристаллов	341
§ 92. Полное определение структуры монокристалла	341
§ 93. Определение структуры SrH_2 методом вращения и гониометра	352
§ 94. Определение структуры кубического кристалла по дебайграмме (NaCl по работе Цинтля и Дулленкофа)	357
<i>Глава XXIV.</i> Ряды Фурье в структурном анализе	364
§ 95. Представление кристалла F -рядом	364
§ 96. Применение F -рядов в структурном анализе (функциональный анализ)	372
§ 97. Представление кристалла F^2 -рядом	375
§ 98. Применение F^2 -ряда в структурном анализе	380

Отдел II. Исследование поликристаллов

<i>Глава XLV.</i> Применения метода порошков (примеры)	382
§ 99. Прецизионное определение периодов решетки для непрерывного ряда твердых растворов серебро — золото	382
§ 100. Построение полюсной фигуры прокатанного алюминия	384
§ 101. Количественное исследование процесса рекристаллизации меди	388

ДОБАВЛЕНИЯ

I. Теоремы о симметрических преобразованиях	390
II. Законы образования сложной симметрии	394
III. Таблица 32 классов симметрии	401
IV. Перечень 230 пространственных групп и их распределение по сингониям	410
V. Рассеяние рентгеновских лучей	415
VI. Тепловые колебания решетки и температурный фактор	419
Указатель терминов	444

ПЕРЕЧЕНЬ ВАЖНЕЙШИХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.

- a, b, c — трансляционные векторы атомной решетки; a, b, c — их длины.
- $a^* b^* c^*$ — трансляционные векторы обратной решетки.
- v и v^* — объемы элементарных ячеек атомной и обратной решеток.
- $H = ha^* + kb^* + lc^*$ — вектор обратной решетки.
- $[[m\ n\ p]]$ — индексы узла.
- $\{u\ v\ w\}$ — индексы узловой прямой.
- (hkl) — миллеровские индексы плоскости.
- hkl — индексы интерференции.
- d — межплоскостное расстояние.
- J — период идентичности.
- I — интенсивность излучения.
- E — энергия.
- Γ — символ пространственной решетки.
- $I_e = \left(\frac{e^2}{Rmc^2}\right)^2 \frac{1 + \cos^2 \chi}{2} = \left(\frac{e^2}{Rmc^2}\right) P$ — интенсивность рассеяния одного электрона.
- λ — длина волны рентгеновских лучей.
- ω и ν ; $\omega = 2\pi\nu$ — частота рентгеновских лучей.
- $\theta = \left(\frac{\chi}{2}\right)$ — брэгговский угол.
- Z — число электронов в атоме или в элементарной ячейке
- s_0 и s — единичные векторы первичной и рассеянной волн.
- $\varphi = k \cdot 2 \sin \theta = \left(\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}\right)$.
- $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ — волновое число.
- $U(r)$ — электронная плотность в атоме.
- $\rho(xyz)$ — функция распределения плотности электронов в элементарной ячейке.
- $F(hkl)$ — структурная амплитуда.
- f — атомный фактор.
- m — масса электрона.
- e — заряд электрона.
- c — скорость света.

Кроме того, в этой книге принята следующая запись экспоненциальных функций: вместо e^x пишется $\exp x$.

Введение.

Все материальные тела в природе, будь то газ, жидкость или твердое тело, построены из отдельных частиц: молекул и атомов. В зависимости от расположения частиц свойства тела сильно меняются как при переходе из одного агрегатного состояния в другое, так и при превращениях в одном и том же состоянии, например, полиморфных превращениях одного и того же элемента (графит и алмаз). Одной из первых задач на пути последовательного понимания свойств материальных тел с атомистической точки зрения является определение их дискретной структуры.

Наиболее простой „структурой“ обладают газы, представляющие собой совокупности молекул, движущихся с большими скоростями. Определить структуру газа, значит найти форму, размеры и межатомные расстояния его молекулы. Структурой газа в смысле расположения частиц можно пренебречь в силу почти полной независимости свойств молекул друг от друга.

Совершенно другую картину мы имеем в жидкостях и твердых телах, представляющих собой так называемые конденсированные системы, в которых отдельные частицы сближены на минимальное возможное расстояние, для дальнейшего уменьшения которого необходимы большие внешние силы, так как сжимаемость жидкостей и твердых тел мала. В конденсированных системах силы химических связей между частицами проявляются в полной мере и играют основную роль в поведении и свойствах того или иного тела и наряду с размерами атомов и ионов определяют его внутреннюю структуру.

Всякое твердое тело в состоянии равновесия характеризуется упорядоченным расположением атомов и обладает кристаллической структурой. Это свойство твердого тела вытекает из общих законов термодинамики, так как минимумом свободной энергии будет обладать только система частиц с упорядоченной структурой. Наиболее отчетливо упорядоченность атомной структуры твердых тел проявляется как в анизотропии свойств тела, так и во внешней форме кристаллов. Но все же и в твердом теле атомная структура не является строго неизменной с неподвижно закрепленными атомами. Вследствие теплового движения атомы непрерывно совершают колебания около центров равновесия; последние собственно и образуют правильную геометрическую структуру. При изменении температуры происходит тепловое

сжатие или расширение атомной решетки¹⁾, при известных температурах наблюдается перемещение атомов в решетке путем обмена местами (диффузия), интенсивность которого возрастает с повышением температуры.

С повышением температуры происходят плавление твердого тела и переход в жидкое состояние. При плавлении атомная решетка, характерная для твердого тела, значительно видоизменяется. В жидкости, чрезвычайно легко изменяющей свою внешнюю форму, не существует строго зафиксированной атомной решетки, так как центры колебаний атомов постоянно и беспорядочно изменяют свое положение по траекториям, подобным траекториям броуновского движения микроскопически видимых частиц. В то же время в жидкости существуют группы и ассоциации частиц, сохраняющих в течение известного времени определенную конфигурацию, так что можно говорить о кристаллической или псевдокристаллической структуре жидкостей, имеющей не меньшее влияние на ее свойства, чем структура твердого тела на свойства последнего.

* Во всех случаях исследование структуры вещества сводится к определению функции распределения электронной массы $\rho(xyz)$. В случае кристалла, обладающего периодическими свойствами, речь идет об определении значения ρ в одной элементарной ячейке; в случае жидкости и газа значение ρ определяется в некотором ограниченном объеме, вне которого ρ полагается равным константе (плотность размазана). В том случае, если точность исследования невелика, экспериментальным материалом служат лишь пики кривой; таким образом в первую очередь определяются максимумы плотности, т. е. координаты центров тяжести атомов. Большей частью исследование заканчивается именно на этой стадии.

Принципиальная возможность определения функции $\rho(xyz)$ из опыта при помощи рентгеновских лучей становится ясной из следующего рассуждения: рассмотрим некоторый объем вещества, симметрично расположенного около некоторой точки; пусть на этот объем падает параллельный монохроматический пучок рентгеновского света. Малым объемом dv , находящимся на расстоянии R от центра симметрии, рассеивается в точку r волна с амплитудой $\rho dv \exp ik(R \cos \alpha + r)$ (α угол радиуса R к оси координат, по направлению которой идет волна). Измеряя в различных точках пространства интенсивность рассеянного излучения, мы и получаем искомую связь между данными опыта и функцией $\rho(xyz)$:

$$I = \left| \int \exp ik(R \cos \alpha + r) \rho dv \right|^2.$$

Однако оказалось невозможным решить чисто математическую задачу определения $\rho(xyz)$: невозможно составить такое уравне-

¹⁾ Правильная атомная структура получила название атомной или пространственной решетки. Определение пространственной решетки см. стр. 33.