

А. И. Китайгородский

Рентгеноструктурный анализ

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 53
ББК 22.3
А11

А11 **А. И. Китайгородский**
Рентгеноструктурный анализ / А. И. Китайгородский – М.: Книга по Требова-
нию, 2012. – 652 с.

ISBN 978-5-458-30773-4

В книге излагаются основные проблемы современного рентгеноструктур-
ного анализа: кристаллографические основы структурного анализа, получе-
ние рентгеновских лучей и взаимодействие их с веществом.

ISBN 978-5-458-30773-4

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2012

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2012

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.

Глава III. Диффракция рентгеновских лучей в кристалле	203
§ 1. Направление рентгеновских лучей, диффрагированных кристаллом	203
§ 2. Рассеяние рентгеновских лучей электроном	209
§ 3. Атомный фактор	214
а) Атомный фактор и распределение электронов	214
б) Расчёт атомного фактора для свободных атомов	219
в) Температурная поправка	222
§ 4. Структурный фактор	223
а) Основные формулы	223
б) Частные случаи формул структурного фактора	228
§ 5. Рассеяние рентгеновских лучей малым кристаллом (абсорбция и экстинкция отсутствуют)	231
а) Условие возникновения и величина максимума интенсивности	231
б) Ширина максимума интенсивности	236
в) Перечень упрощений, сделанных при расчёте (абсорбция, экстинкция)	237
г) Некоторые представления в обратной решётке	238
§ 6. Рабочие формулы интенсивностей	240
а) Метод Лауэ	241
б) Метод вращения кристалла	244
в) Метод «порошка»	248
§ 7. Учёт поглощения	252
а) Сечение луча меньше сечения кристалла	252
б) Сечение луча больше сечения кристалла	255
§ 8. Учёт экстинкции (вторичной)	262
§ 9. Идеальный кристалл. Первичная экстинкция	266
а) Интегральное отражение идеального кристалла	266
б) Учёт первичной экстинкции. Условия идеальной мозаичной структуры	269
§ 10. Влияние тепловых колебаний	269
§ 11. Температурный фактор	274
§ 12. Тепловые диффузные максимумы	278
а) Основные факты	278
б) Тепловые волны	280
в) Геометрические условия диффракции на тепловых волнах	284
г) Связь между картиной диффузных максимумов и структурой	291
Глава IV. Методы получения и расчёта рентгенограммы моно-кристалла	294
§ 1. Введение	294
§ 2. Метод Лауэ	295
а) Идея метода	295
б) Геометрия интерференционной картины. Зональные кривые. Геомоническая проекция лауэграммы	298
в) Индексирование лауэграмм	303
г) Нахождение и уточнение ориентировки кристалла	307
д) Некоторые замечания о симметрии рентгенограмм	312
е) Симметрия лауэграммы	314
ж) Астеризм	318
з) Исследование формы узлов обратной решётки	322
§ 3. Методы вращения и качания кристалла	323
а) Идея метода. Слоевые линии. Измерение периода вдоль оси вращения	323
б) Интерференционные кривые	330

в) Индифференцирование рентгенограммы качания	336
§ 4. Практические замечания	345
а) Камеры	345
б) Выбор спектра и образца	350
§ 5. Методы уточнённого определения периодов идентичности по рентгенограммам качания и вращения	352
§ 6. Рентгенгонометры с цилиндрической плёнкой	355
а) Общие замечания. Классификация	355
б) Цилиндрический гониометр (прямая съёмка)	356
в) Получение рентгенограмм по эквивалентному методу и их расшифровка	366
§ 7. Рентгенгонометры с плоской плёнкой	371
а) Метод фотографирования обратной решётки	371
б) Круговой гониометр	380
§ 8. Рентгенспектрограф	383
 Глава V. Структурный анализ без оценки интенсивностей	389
А. Теория плотной упаковки	389
§ 1. Введение	389
§ 2. Топологическая характеристика кристаллов	390
а) Классификация	390
б) Атомные и межмолекулярные радиусы	392
в) Координационное число	394
§ 3. Теория плотнейшей шаровой упаковки	405
а) Симметрия упаковки	405
б) Пустоты в шаровых упаковках	409
в) Правила строения ионных кристаллов	412
г) Область применения	413
§ 4. Теория плотной упаковки молекул	414
Б. Определение размера и симметрии ячейки кристалла и заключения, которые могут быть сделаны из этих данных	420
§ 1. Определение размеров элементарной ячейки кристалла и трансляционной группы	420
§ 2. Размеры ячейки и заключения о структуре кристалла	429
а) Вычисление коэффициента упаковки	429
б) Тожественные и подобные ячейки	435
в) Определение молекулярного веса и плотности	437
§ 3. Определение пространственной группы	438
§ 4. Пространственная группа, симметрия расположения атомов и молекул в ячейке и химическая формула	457
В. Геометрический анализ	460
§ 1. Учёт конечного размера атомов при размещении их в ячейке	460
§ 2. Геометрический анализ ионных кристаллов на основе теории плотной упаковки	462
§ 3. Геометрический анализ молекулярных кристаллов	463
 Глава VI. Структурный анализ с оценкой интенсивностей	468
§ 1. Сравнение с опытом возможных моделей структуры	468
а) Измерение интегрального отражения и вычисление $F_{изм.}$	468
б) «Испытание» модели. Метод проб	470

§ 2.	Метод рядов электронной плотности	474
а)	Формула ряда для общего случая. Область применения метода	474
б)	Трёхмерные ряды и их сечения	477
в)	Проекция ряда электронной плотности	481
§ 3.	Техника подсчёта двумерных рядов Фурье	484
§ 4.	Симметрия двумерного ряда электронной плотности	493
а)	Центросимметричные плоские группы	493
б)	Симметрия ряда	510
§ 5.	Точность F -рядов и возможности их применения	512
а)	Заключения о строении молекулы	512
б)	f -кривая и атомная функция. Влияние обрыва ряда на вид атомной функции	515
§ 6.	Ошибка ряда электронной плотности	523
а)	Значения электронной плотности	523
б)	Значения координат максимумов	525
в)	Разрешающая способность ряда электронной плотности	530
§ 7.	Ряды межatomных векторов — F^2 -ряды	533
а)	Основная формула	533
б)	Частные случаи F^2 -рядов	535
§ 8.	Анализ проекций F^2 -рядов	538
§ 9.	Методы уточнения структуры, основывающиеся на идее максимального сближения $F_{\text{набл.}}$ и $F_{\text{выч.}}$	547
§ 10.	Определение знаков F_{hkl} по данным об их величине	549
§ 11.	Автоматизация расчётов в структурном анализе	556

Глава VII. Исследование поликристаллических веществ 561

§ 1.	Сущность и цели исследования	561
§ 2.	Обычный метод исследования поликристаллических веществ	563
а)	Вид рентгенограммы	563
б)	Индексирование	565
в)	Точность определения межплоскостных расстояний и меры к её увеличению	567
§ 3.	Фазовый анализ	572
а)	Общие замечания	572
б)	Химический анализ по рентгенограммам	574
§ 4.	Съёмка в фокусирующих камерах	577
а)	Принципы фокусировки и схемы камер	577
б)	Определение диаграмм состояния	580
в)	Контроль термической обработки стали	582
§ 5.	Исследование текстуры	583
а)	Сущность метода исследования	583
б)	Построение полисных фигур по рентгенограммам	584
в)	Плоская и аксиальная камеры	585
г)	Текстуркамера	586
§ 6.	Определение размера частиц по рентгенограммам	588
§ 7.	Измерение напряжений	596
§ 8.	Определение радиального распределения плотности вещества в кристалле	600
§ 9.	Структурный анализ газов, жидкостей и аморфных тел	602
а)	Введение	602
б)	Структурный анализ газообразного вещества	603
в)	Структурный анализ одноатомной жидкости	605
§ 10.	Исследования строения решёток с элементами беспорядка и сверхструктурой	608
§ 11.	Исследование строения волокнистых веществ	611

Глава VIII. Примеры рентгеноструктурного анализа кристаллов	614
§ 1. Исследование структуры по рентгенограмме порошка. Кубический кристалл $Zn(CN)_2$	615
§ 2. Определение структуры метил- и этилхлоридов ртути CH_3HgCl и C_2H_5HgCl	617
§ 3. Исследование структуры карбида кремния на основе теории плотной упаковки	622
§ 4. Исследование структуры карбида бора	625
§ 5. Структурный анализ органического соединения, проведенный количественно геометрическим методом (2,6-дифенилнафталин)	631
§ 6. Исследование структуры $C_2H_2HgClBr$ методом F^2 -рядов	634
§ 7. Кристаллическая структура «глобулярных» протенинов	637
Алфавитный указатель	646

ПРЕДИСЛОВИЕ

За сравнительно небольшой промежуток времени применение рентгеноструктурного анализа в физике, химии, биологии, технике стало таким же обычным, как использование микроскопа. Без данных, полученных на основании наблюдения дифракционных картин, создаваемых рентгеновскими лучами, не существовало бы стройного здания учения о строении кристаллов из молекул, молекул из атомов, поликристаллических тел из кристаллитов, полимеров из молекул.

В течение первых 20—25 лет существования рентгеноструктурного анализа применение его ограничивалось относительно простыми случаями. За последние 10 лет были развёрнуты мощные методы исследования, позволившие включить в качестве объектов молекулы, содержащие многие десятки атомов; удалось приступить к изучению строения белковой молекулы; усовершенствовались методы исследования поликристаллических веществ.

Определение взаимного расположения атомов удаётся в некоторых случаях проводить у аморфных и поликристаллических тел. Однако основными объектами, на которых изучаются закономерности атомной структуры молекулы и кристалла, являются монокристаллы. Поликристаллическое вещество даёт значительно менее богатый экспериментальный материал, обработка которого исключительно проста в принципе и в то же время в редких случаях практически выполняема.

Поэтому вполне понятно, что центром тяжести учения о рентгеноструктурном анализе является рентгеновское исследование монокристалла.

В подавляющем большинстве случаев рентгеновский анализ поликристаллов и не используется для определения атомной структуры. Обычно его применяют тогда, когда хотят провести фазовый анализ вещества, исследовать текстуру образца, уточнить параметры сплава.

Цель предлагаемой книги дать описание хода рентгеноструктурного анализа во всех его стадиях для всевозможных объектов. Естественно, что большее внимание уделено изучению монокристалла.

Рентгеноструктурный анализ основывается на трёх больших главах физики: кристаллографии, физике рентгеновских лучей и

учении о диффракции волн. Эти три вспомогательных вопроса изложены в нашей книге. При этом мы ставили перед собой задачу изложить лишь тот минимум знаний, который необходим для практической деятельности работников в области рентгеноструктурного анализа. В совершенно конспективном виде изложена глава, посвящённая физике рентгеновских лучей; по нашей мысли она должна носить скорее справочный характер. Кристаллография не является, конечно, частью курса рентгеноструктурного анализа. Мы изложили подробно лишь вопросы теории симметрии пространственной решётки, мало или совсем не освещённые в существующих курсах кристаллографии. Остальные кристаллографические вопросы изложены лишь в том объёме, который потребуется при изучении рентгеноструктурного анализа. Мы тем более могли не излагать чисто кристаллографических и кристаллофизических вопросов, имея в виду наличие на книжном рынке превосходного курса трёх авторов *).

С такой же точки зрения мы подходим и к главе о теории диффракции рентгеновских лучей. Например, мы не излагали математических основ динамической теории интерференции рентгеновских лучей.

В то же время мы старались не вводить в книгу без достаточно строгого обоснования такие положения или формулы, которые практически важны и находят своё применение в дальнейших частях курса.

Основное содержание книги — описание хода рентгеноструктурного анализа — это остальные пять глав. При изложении этого материала автору не пришлось придерживаться каких-либо образцов. Со времени появления на нашем книжном рынке аналогичной книги **) прошло уже 10 лет, а предмет изложения претерпел за это время коренные изменения; за границей также не издано какой-либо книги, достойной быть рекомендованной советскому читателю. Следует отметить, что пути, по которым развивается рентгеноструктурный анализ в Советском Союзе и за границей, довольно резко расходятся. Развитие плодотворных идей плотной упаковки частиц в кристаллах советскими учёными наложило отпечаток на рентгеноструктурные исследования, проводимые в СССР. Именно поэтому за последний год было три случая опровержения нашими работниками структур, найденных, казалось, крупными западными специалистами.

Книга не претендует на охват всей области рентгеновского структурного анализа со всеми его приложениями и результатами его применения. Здесь изложена лишь теория метода. В дальнейшем предполагается выпуск в свет ещё двух книг. Одна из них

*) Шубников А. В., Флинт Е. Е. и Бокий Г. Б., Основы кристаллографии, 1940.

**) Г. С. Жданов, Основы рентгеноструктурного анализа, 1940.

должна быть посвящена технике эксперимента и конструкции приборов, а другая должна содержать развернутое обсуждение результатов применения рентгеновского структурного анализа в ряде областей. В неё должны войти:

- 1) Рентгенография неорганических веществ,
- 2) Рентгенография органических веществ,
- 3) Рентгенография металлов,
- 4) Рентгенография полимеров.

Советская школа рентгенографов имеет почётное право считать себя наследницей трудов А. В. Гадолина и в особенности Е. С. Фадорова — основателей кристаллографии, а также Ю. В. Вульфа — основоположника рентгеновского исследования кристаллов. Преемственность — одна из важнейших причин, благодаря которой в молодой области рентгеновского структурного анализа мы идём собственными путями, и притом более глубокими и совершенными, чем те, которые развиты на Западе.

Автор надеется, что это своеобразие нашло отражение в его курсе, являющемся плодом не только его собственного опыта, но и опыта всего дружного коллектива советских рентгенографов.

Эта книга предназначена для студентов старших курсов физических и химических факультетов университетов, аспирантов и начинающих научных работников. Книга написана как учебник, и автор предполагает лишь общую физическую и математическую грамотность читателя. В книгу введён целый ряд таблиц и справочных данных, это позволяет нам надеяться, что книга сможет служить и рабочим пособием.

В составлении этой книги мне оказал большую помощь Ю. Т. Стручков. Им написан ряд параграфов гл. I и II, в частности весь второй раздел гл. I. Им также выполнена большая работа по подбору и составлению большинства рисунков. В технической работе над рукописью мне помогали члены коллектива моей лаборатории Б. В. Ненарт и Т. Л. Хоцянова. Ряд ценных советов в отношении гл. VII я получил от проф. В. И. Ивероновой. Всем этим лицам — моя искренняя благодарность.

ГЛАВА I

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

А. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РЕШЁТКИ

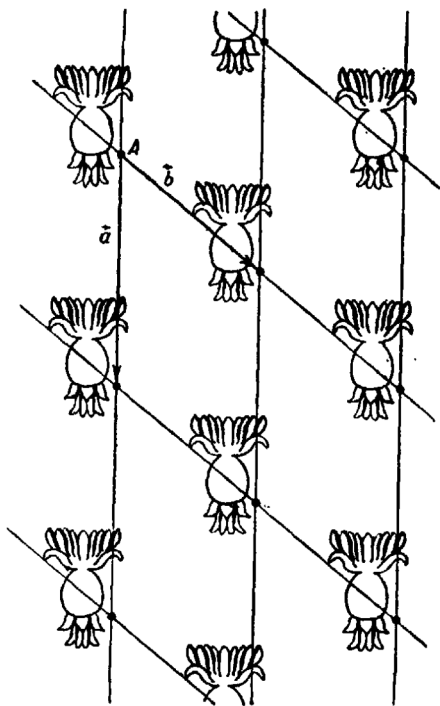
§ 1. Описание пространственной решётки

а) Понятие пространственной решётки. В основу исследований кристалла кладётся следующее фундаментальное утверждение: распределение вещества в кристалле может быть представлено трёхмерной периодической функцией.

На фиг. I, 1 изображён рисунок обоев. Имеется некоторый элемент этого рисунка, повторяющийся в двух направлениях. Выберем любую точку рисунка *A*, назовём её узлом. Мы можем провести на рисунке систему линий, проходящих через выбранные узлы. Элемент, повторением которого строится весь рисунок, заключается в ячейке возникшей сетки. Очевидно, что, зная ячейку, можно построить весь рисунок при помощи параллельных переносов на величину векторов ячейки *a* и *b*.

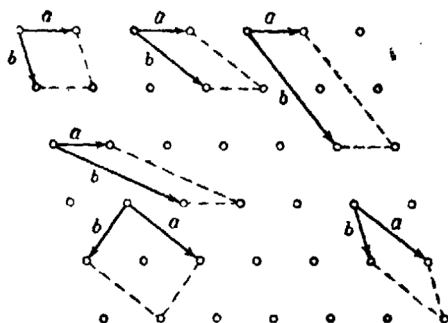
Кристалл представляет собой пространственную решётку. Неповторимым элементом — «атомом кристалла» является параллелепипед, построенный на трёх векторах переноса или трансляции *a*, *b*, *c*,

которые, вообще говоря, могут быть выбраны бесчисленным количеством способов. Этот параллелепипед мы будем называть элемен-



Фиг. I, 1. Обои, как пример двумерной решётки.

тарной ячейкой, векторы a , b , c — основными векторами или основными трансляциями, а их длины a , b , c — основными периодами повторяемости или идентичности решётки. Решётка описывается в системе координат, за оси которой приняты направления основных векторов. Различные способы выбора основных векторов, т. е. элементарной ячейки, иллюстрируются для двумерного случая фиг. 1, 2. Элементарная ячейка в общем случае представляет собой косоугольный параллелепипед с рёбрами a , b , c и углами $\alpha = \widehat{b, c}$; $\beta = \widehat{c, a}$; $\gamma = \widehat{a, b}$. Шесть величин a , b , c , α , β , γ , однозначно характеризующие элементарную ячейку, называются её параметрами. Поскольку задание элементарной ячейки определяет всю решётку, эти величины иногда называют параметрами решётки.



Фиг. 1, 2. Различные способы выбора элементарной ячейки (двумерный случай).

Если один из узлов выбран за начало отсчёта, то радиус-вектор любого другого узла может быть представлен формулой

$$R_{mnp} = ma + nb + pc, \quad (I, 1)$$

где m , n , p — целые числа, нумерующие узлы и называемые индексами узлов. Совокупность трёх индексов, характеризующих узел, называется символом узла и записывается в виде $\{[mnp]\}$.

Принцип пространственной решётки утверждает, что распределение вещества в решётке, скажем электронная плотность, определяется формулой

$$\rho(r) = \rho(r + R), \quad (I, 2)$$

где r — радиус-вектор любой точки решётки. Следовательно, электронная плотность есть трёхмерная периодическая функция с периодами a , b , c .

б) Узловая прямая. Существует бесчисленное количество узловых плоскостей и узловых прямых. Прежде всего несомненно, что как узловые прямые, так и узловые плоскости представлены в решётке бесконечными параллельными семействами. Переход от одной прямой к другой прямой того же семейства, или от одной плоскости к другой происходит параллельным переносом (трансляцией) вдоль любого вектора, соединяющего два узла этих прямых или плоскостей.

Каждое семейство узловых прямых характеризуется периодом идентичности вдоль узловой прямой и направлением, т. е. накло-