

262
462455

Известия Академии наук СССР

ISSN 0367-6755



серия физическая

LSU
DEC 7 1984
LIBRARY

Том 48

1984 9

УДК 621.385.833

В. А. ДРИЦ, С. И. ЦИПУРСКИЙ и А. М. ПЛАНСОН

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ РАСЧЕТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ИНТЕНСИВНОСТИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОГО
СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

Для определения и уточнения кристаллических структур тонкодисперсных соединений с пластинчатой формой частиц широко используется электронографический метод косых текстур [1, 2]. Основы электронографического структурного анализа были разработаны Вайнштейном [3], который вывел формулы для локальных и интегральных интенсивностей рефлексов. До последнего времени большинство структурных уточнений проводилось при фотографической регистрации дифракционных картин, что существенно ограничивало точность как в измерении интенсивностей рефлексов, так и в определении структурных параметров.

Применение кристаллов-сцинтилляторов в качестве детекторов для прямой регистрации интенсивностей рефлексов и фильтров, исключающих влияние некогерентно рассеянных электронов, значительно повысило точность измерения интенсивностей [4]. В частности, стало возможным получение профиля рефлексов в заданном направлении, надежная оценка их максимальной интенсивности и т. п.

В данной работе иллюстрируется применение методики расчета интенсивности дифрагированных электронов в любой точке дифракционной картины для электронографического уточнения кристаллических структур. Расчет распределения интенсивности проводится в рамках кинематического приближения с учетом степени ориентации микрокристаллов в текстурированном препарате и размеров областей когерентного рассеяния.

В [5] предложен метод расчета распределения интенсивности рентгеновских лучей, дифрагированных частично ориентированными порошковыми образцами, состоящими из плоских кристаллов. Рассматривается случай дифракции «на просвет», когда первичный пучок под углом φ падает на неподвижный плоский образец, а дифракционная картина одновременно регистрируется линейным детектором. Особенность геометрии такого эксперимента в том, что первичный пучок, нормаль к поверхности образца n_0 и вектор обратной решетки или вектор дифракции s лежат в одной плоскости.

Формула, описывающая интенсивность дифрагированных рентгеновских лучей, в этом случае имеет вид [5]

$$I_{hk}(s) = \frac{1}{s\Omega\sigma} \int N(s, \delta) i_{hk}(Z) T(X) d\delta, \quad (1)$$

где Ω — площадь элементарной ячейки; σ — площадь области когерентного рассеяния; δ — угол между s и его проекцией на проходящую через начало координат плоскость (001) рассматриваемого микрокристалла; $z = s \sin \delta$ — координата вектора дифракции вдоль узлового ряда или стержня hk в обратном пространстве этого микрокристалла; X — координата, перпендикулярная оси Z , с началом отсчета в центре стержня hk , равная $X = \cos \delta - s_0$; s_0 — расстояние между центром обратной решетки и центром рассматриваемого стержня hk , которые расположены в плоскости (001), проходящей через начало координат; $i_{hk}(Z)$ характеризует распре-

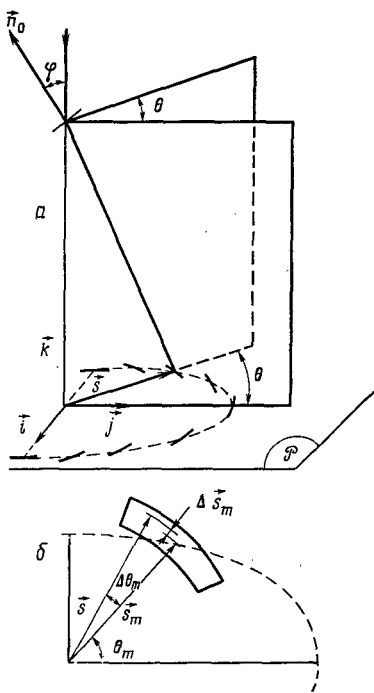


Рис. 1

Рис. 1. *a* – Положение вектора s на электрограмме косой текстуры, *b* – определение положения любой точки внутри рефлекса

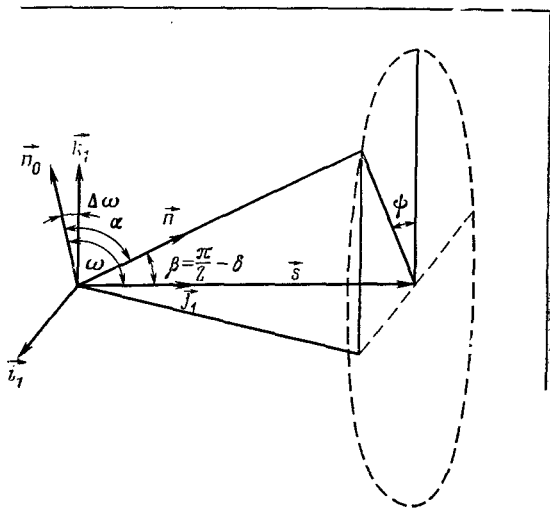


Рис. 2

Рис. 2. Углы, характеризующие распределение нормалей частиц в текстуре

деление интенсивности вдоль узлового ряда hk одного микрокристалла и в кинематическом приближении равна произведению структурного фактора $\Phi^2(Z)$ на интерференционную функцию; $T(X)$ – табулированная функция, зависящая от размера и формы области когерентного рассеяния:

$$N(s, \delta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} N(\alpha) d\psi$$

($N(\alpha)$ – функция распределения ориентировок микрокристаллов, которая определяет часть частиц, чьи нормали образуют угол α с нормалью к поверхности образца n_0). Угол ψ определяет отклонение нормали n микрокристалла от плоскости (n_0, s) и может изменяться от 0 до 2π .

Формула (1) может быть использована для расчета интенсивностей и в случае электрографического метода косых текстур, если учесть, что вектор s , как это видно из рис. 1, не лежит в плоскости первичного пучка и нормали к поверхности образца n_0 , а сфера Эвальда из-за малой длины волны электронов может быть аппроксимирована плоскостью, которую мы назовем плоскостью \mathcal{P} . Тогда формула (1) модифицируется следующим образом:

$$I_{hk}(s, \theta) = \frac{1}{s\Omega\sigma} \int N(s, \theta, \delta) i_{hk}(Z) T(X) d\delta, \quad (2)$$

где

$$N(s, \theta, \delta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} N(\alpha) d\psi, \quad (3)$$

а θ – угол, измеряемый в плоскости \mathcal{P} между вектором s и плоскостью, содержащей первичный пучок и n_0 (см. рис. 1).

Таким образом, для расчета $I(s, \theta)$ в случае кристаллов с известной структурой нам необходимо знать функцию $N(\alpha)$ и зависимость угла α

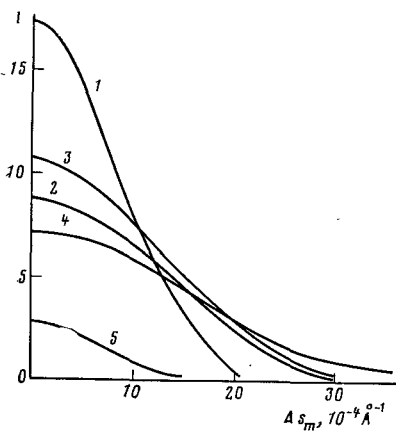


Рис. 3

Рис. 3. Теоретические профили линий при $\Delta\theta_m=0$: 1 - $R=1000 \text{ \AA}$, $S_0=0,22 \text{ \AA}^{-1}$, $Z=0,1 \text{ \AA}^{-1}$; 2 - $R=1000 \text{ \AA}$, $S_0=0,22 \text{ \AA}^{-1}$, $Z=0,2 \text{ \AA}^{-1}$; 3 - $R=200 \text{ \AA}$, $S_0=0,22 \text{ \AA}^{-1}$, $Z=0,1 \text{ \AA}^{-1}$; 4 - $R=200 \text{ \AA}$, $S_0=0,22 \text{ \AA}^{-1}$, $Z=0,2 \text{ \AA}^{-1}$; 5 - $R=200 \text{ \AA}$, $S_0=0,22 \text{ \AA}^{-1}$, $Z=0,5 \text{ \AA}^{-1}$

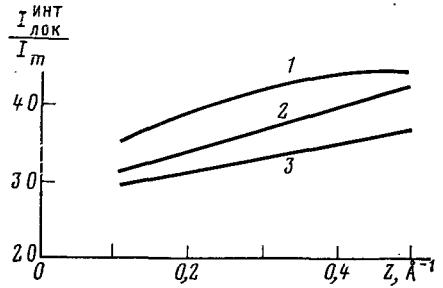


Рис. 4

Рис. 4. Кривые поправок к максимальным значениям I_m : 1 - $s_0=0,22 \text{ \AA}^{-1}$, 2 - $s_0=0,38 \text{ \AA}^{-1}$, 3 - $s_0=0,67 \text{ \AA}^{-1}$

от угловых параметров δ , ψ , $\Delta\omega$ (рис. 2), задающих ориентировку микрокристалла, чья нормаль \mathbf{n} образует угол α с нормалью \mathbf{n}_0 , относительно заданного вектора \mathbf{s} . Из рис. 1 и 2 нетрудно получить

$$\begin{aligned} \alpha &= \arccos(\mathbf{nn}_0) = \arccos(-\cos\beta \sin\Delta\omega \cos\varphi + \sin\beta \cos\psi \cos\Delta\omega) = \\ &= \arccos(-\sin\delta \sin\Delta\omega \cos\varphi + \cos\delta \cos\psi \cos\Delta\omega), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \omega - \frac{\pi}{2} = \arccos\left(\frac{(\mathbf{n}_0\mathbf{s})}{s}\right) - \frac{\pi}{2} = \arccos[\cos\theta \sin\varphi] - \frac{\pi}{2} = \\ &= \varphi - \arcsin\left(\frac{\lambda s}{2}\right). \end{aligned} \quad (5)$$

Тогда выражение (3) с учетом (4) и (5) может быть записано в виде

$$N(s, \theta, \delta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} N(s, \theta, \delta, \psi) d\psi,$$

что позволяет с помощью (2) рассчитать значение интенсивности в любой фиксированной точке дифракционной картины с координатами s , θ .

Известно, что рефлексy на электронограммах косых текстур имеют форму дужек, чьи размеры в случае кристаллов с совершенной структурой зависят от степени дезориентации частиц в объеме образца и от размера областей когерентного рассеяния. Центр дужки может быть установлен с помощью параметров s_m и θ_m , значения которых зависят от положения центра узла обратной решетки на стержне hk и определяются параметрами s_0 и Z :

$$s_m = (s_0^2 + Z^2)^{1/2}, \quad \theta_m = \arcsin\left[\left(\frac{s_0}{s_m} \sin\varphi\right)^2 - \text{ctg}^2\varphi\right]^{1/2}.$$

Любая другая точка в пределах дужки будет определяться относительно ее центра с помощью величин Δs_m и θ_m , как показано на рис. 1, б.

Экспериментальное определение функции $N(\alpha)$ можно осуществить путем измерения распределения интенсивностей вдоль дужек, лежащих на малых осях эллипсов. В электронограммах косых текстур это распределение соответствует функции $N(\alpha/\sin\varphi)$. Если провести измерения при разных углах наклона образца φ , то путем экстраполяции можно найти истинную $N(\alpha)$.

Первоначально мы провели серию расчетов для гипотетических кри-

сталлов, у которых структурные факторы $\Phi^2(Z)=1$. Области когерентного рассеяния задавались в форме дисков разного радиуса и толщины. Использовались два типа функции $N(\alpha)$: в одной $N(\alpha)$ линейно уменьшается с ростом α от 1 до 0 при $\alpha=\alpha_{\text{макс}}$, в другой $N(\alpha)=1$ в интервале $0<\alpha<\alpha_{\text{макс}}$ и $N(\alpha)=0$ при $\alpha>\alpha_{\text{макс}}$. Рассчитывалось распределение интенсивности в пределах дужки рефлекса либо как функция Δs_m при $\Delta\theta_m=0$, либо как функция $\Delta\theta_m$ при $\Delta s_m=0$ при $\varphi=70^\circ$ и фиксированных s_0 .

На рис. 3 показаны кривые $I(\Delta s_m)$, рассчитанные при двух разных значениях радиусов областей когерентного рассеяния ($R=200$ и 1000 \AA) с толщиной, равной 200 \AA . При величине $s_0=0,22 \text{ \AA}^{-1}$ с ростом Z происходит увеличение полуширины рефлексов и уменьшение максимальной интенсивности в точках s_m, θ_m . Чем больше R , тем в пределах одного эллипса более резко изменяются полуширины рефлексов с ростом s . Существенно также, что профиль $I(\Delta s_m)$ зависит не от конкретного вида функции $N(\alpha)$, а ее полуширины. На основе полученных данных проведена оценка степени приближенности формулы для локальных интенсивностей, которая обычно используется для определения структурных амплитуд. Для этого были измерены площади кривых $I(\Delta s_m)$, а затем по формуле, приведенной в [3]:

$$\Phi(s_m, \theta_m) = k [s_0 s_m \int I(\Delta s_m) d(\Delta s_m)]^{1/2}, \quad (6)$$

вычислялись структурные амплитуды, чьи значения в соответствии с принятым выше условием должны быть одинаковыми. Относительное отклонение $\Phi(s_m, \theta_m)$, найденных по (6), от исходных не превышает 4,5% при малом s_0 и достаточно большом Z , что оправдывает применимость формулы (6), если интенсивности рефлексов оцениваются с точностью хуже 10%.

В экспериментальных условиях измерение локальных интенсивностей нередко сопряжено с трудностями, обусловленными тем, что рефлексы располагаются слишком близко друг от друга и могут частично перекрываться. Это особенно справедливо в случае объектов с малыми размерами областей когерентного рассеяния и большими параметрами элементарной ячейки, которые наиболее пригодны для структурного анализа с точки зрения выполнимости кинематического приближения. В этих условиях, как показывают наши оценки, можно использовать в качестве меры локальной интенсивности произведение максимального значения на кривой $I(\Delta s_m)$ на ее полуширину, которую легче измерить, чем весь профиль $I(\Delta s_m)$.

Более сложный, хотя и более точный способ оценки структурных факторов может быть осуществлен с использованием полученных выше формул. Вначале выбирается несколько рефлексов на электронограмме, которые не перекрываются с другими, и для них измеряются кривые $I(\Delta s_m)$. С другой стороны, по распределению интенсивностей вдоль дужек, расположенных на малой оси эллипсов, определяется полуширина функции $N(\alpha)$, конкретный вид которой не влияет на характер распределения $I(\Delta s_m)$. Этих данных достаточно, чтобы построить кривые $I(\Delta s_m)$ для выбранных рефлексов при разных размерах областей когерентного рассеяния.

После сравнения этих кривых с измеренными экспериментально можно оценить размеры областей когерентного рассеяния в изученном образце. Затем при этих параметрах, полагая $\Phi_{hh}(s_m \theta_m)=1$, нетрудно рассчитать кривые $I(\Delta s_m)$ при всех необходимых s_m и θ_m . Далее строится зависимость $I_{\text{лок}}^{\text{инт}}/I_m(\Delta s_m)$ от Z для всех рефлексов, расположенных на данном эллипсе ($s_0=\text{const}$). Здесь $I_{\text{лок}}^{\text{инт}}$ равна площади кривой $I(\Delta s_m)$ для фиксированных $s_m \theta_m$. Затем этот график используется как калибровочный для внесения поправок путем умножения максимальных значений интенсивностей в точках s_m, θ_m , измеренных экспериментально, на соответствующие значе-

$$\text{чия } \frac{I_{\text{лок}}^{\text{инт}}}{I_m(\Delta s_m)}.$$

Координаты атомов и анизотропные температурные параметры
в структуре селадонита

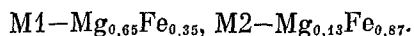
АТОМ	x/a	y/b	z/c
K	0,5	0,0	0,5
M1	0,5	0,16614(51)	0,0
M2	0,5	0,83228(49)	0,0
Si1	0,41432(69)	0,33287(54)	0,27331(50)
Si2	0,41281(65)	0,66758(57)	0,27267(52)
O1	0,18659(96)	0,25098(68)	0,33323(59)
O2	0,44305(114)	0,50052(74)	0,33074(61)
O3	0,68887(93)	0,25503(63)	0,33407(58)
O4	0,39645(95)	0,00156(79)	0,11257(62)
O5	0,37812(84)	0,33172(65)	0,11294(68)
O6	0,85604(91)	0,17902(71)	0,11419(57)
H	0,247	0,002	0,093

АТОМ	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{12}	u_{13}	u_{23}
K	0,0537	0,0509	0,0458	0,0	0,0054	0,0
M1	0,0478	0,0116	0,0482	0,0	0,0087	0,0
M2	0,0306	0,0103	0,0612	0,0	0,0231	0,0
Si1	0,0563	0,0483	0,0485	-0,0002	0,0214	0,0121
Si2	0,0628	0,0287	0,0488	0,0059	0,0193	0,0071
O1	0,0338	0,0493	0,0298	0,0039	0,0193	0,0187
O2	0,0530	0,0424	0,0608	-0,0029	0,0101	0,0047
O3	0,0576	0,0451	0,0637	0,0004	0,0238	-0,0039
O4	0,0463	0,0713	0,0516	0,0061	0,0186	0,0192
O5	0,0710	0,0485	0,0488	0,0027	0,0235	0,0095
O6	0,0699	0,0445	0,0490	0,0090	0,0130	0,0026

Такой способ использовался нами при уточнении кристаллической структуры тонкодисперсной слюды — селадонита с параметрами $a=5,223$; $b=9,047$; $c=10,197$ Å, $\beta=100,43^\circ$ и составом ячейки $K_{0,86}Ga_{0,10}(Al_{0,05}Fe_{0,90}^{3+} \times Fe_{0,32}^{2+}Mg_{0,73}) (Si_{3,96}Al_{0,04})O_{10}(OH)_2$. Измерение интенсивностей 112 сильных и средних рефлексов проводилось в электронографе ЭР-100 при прямой регистрации интенсивностей с точностью 15–20% по методике, описанной в [4]. Перед детектором вводилась круглая щель диаметром 0,05 мм, размеры которой, как показали расчеты, не искажают профиль регистрируемых рефлексов. Анализ кривых $I(\Delta s_m)$, измеренных для изолированных рефлексов, позволил оценить размеры областей когерентного рассеяния ($t=150$ Å и $R=200$ Å), а распределение интенсивности на рефлексе малого эллипса полуширину функции $N(\alpha)$, равную 5° .

На рис. 4 приведены поправочные кривые, полученные с помощью формулы (2), которые использовались для получения локальных интенсивностей по экспериментально измеренным максимальным значениям $J_m^{эксп}(s_m\theta_m)$. Отметим, что интенсивность 94 слабых и очень слабых рефлексов оценивалась визуально по электронограммам, снятым с кратными экспозициями. Уточнение проводилось по стандартной программе в пространственной группе $C2$ в анизотропном приближении. Окончательное значение R -фактора равно 5%, ошибки в определении координат атомов оказались меньше 0,009 Å. Уточненные координаты атомов со стандартными отклонениями и анизотропными тепловыми параметрами приведены в таблице.

Уточнение рассеивающих особенностей октаэдрических катионов позволило установить катионные составы неэквивалентных октаэдров:



Таким образом, установлена высокая степень упорядочения двух- и трехвалентных катионов по неэквивалентным *цис*-октаэдрическим позициям в 2:1 слое селадонита при вакантных *транс*-октаэдрах. Межатомные

расстояния, вычисленные на основе уточнения координат атомов, хорошо согласуются с результатами структурных уточнений слюд разного состава и политипных модификаций, выполненных с помощью дифракции рентгеновских лучей и электронов.

После завершения УМНК рассчитывался разностный синтез Фурье, когда из распределения электростатического потенциала вычитался вклад атомов, за исключением протона. При этом на карте синтеза в области атома кислорода, с которым протон образует гидроксильную связь, выявился пик, интенсивность которого в 8 раз превышает интенсивности трех других. Положение этого максимума было отождествлено с позицией протона. В этих условиях оказывается, что внутри каждого *транс*-октаэдра находятся два протона, которые можно рассматривать как некий эффективный двухвалентный катион, способствующий локальной компенсации заряда 2 : 1 слоя.

Геологический институт
Академии наук СССР

Литература

1. Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М.: Наука, 1964.
2. Звягин Б. Б., Врублевская З. В., Соболева С. В. Высоковольтная электронография в исследовании слоистых минералов. М.: Наука, 1979.
3. Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. М.: Наука, 1956.
4. Авилов А. С., Имамов Р. М., Семилетов С. А. ПТЭ, 1976, № 3, с. 214.
5. Plançon A. J. Appl. Crist., 1981, v. 14, p. 300.