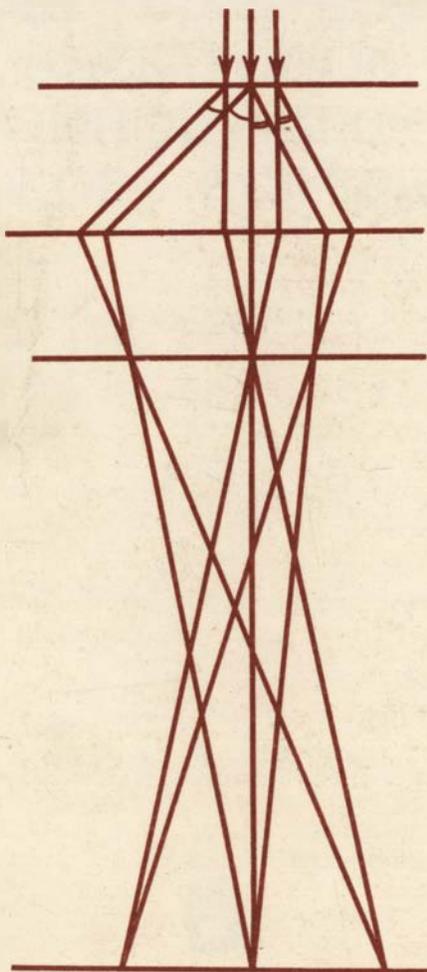


В. А. ДРИЦ

**СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
МИНЕРАЛОВ  
МЕТОДАМИ МИКРОДИФРАКЦИИ  
И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ  
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В.А. ДРИЦ

СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
МИНЕРАЛОВ  
МЕТОДАМИ МИКРОДИФРАКЦИИ  
ЭЛЕКТРОНОВ  
И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ  
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

*Труды, вып. 352*



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"

МОСКВА

1981

Academy of Sciences of the USSR  
Order of Red Banner of Labour Geological Institute  
V.A. Drits  
STRUCTURAL STUDY OF MINERALS BY SELECTED  
AREA ELECTRON DIFFRACTION AND HIGH RESOLUTION  
ELECTRON MICROSCOPY

*Transactions, vol. 352*

---

Структурное исследование минералов методами микродифракции электронов и электронной микроскопии высокого разрешения. Д р и ц В. А. (Труды ГИН, вып. 352). М.: "Наука", 1981.

В монографии излагаются теоретические основы дифракции электронов и электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР), обсуждаются возможности и ограничения этих методов при использовании современных электронных микроскопов. Во второй части работы обобщен опыт структурных исследований минералов методами микродифракции электронов и ЭМВР. Книга предназначена для специалистов в области электронной микроскопии минералов, а также для широкого круга кристаллохимиков и минералогов, интересующихся структурными исследованиями минералов. Табл. 6. Илл. 88 + XXI табл. Библ. 191 назв.

Редакционная коллегия:

академик *А. В. Пейве* (главный редактор), *В. Г. Гербова*,  
*В. А. Крашенинников*, чл.-корр. АН СССР *П. П. Тимофеев*

Ответственный редактор

доктор физ.-мат. наук *Б. Б. Звягин*

Editorial Board:

Academician *A. V. Peive* (Editor-in-Chief), *V. G. Gerbova*,  
*V. A. Krashennnikov*, Corresponding member Academy  
of Sciences of the USSR *P. P. Timofeev*

Responsible editor

Prof. *B. B. Zvyagin*

## ВВЕДЕНИЕ

Среди природных кристаллических образований широко распространены тонкодисперсные, нередко плохо окристаллизованные минералы. Структурное изучение подобных объектов обычно основывается лишь на порошковых дифрактограммах, которые из-за скудности дифракционных данных практически используются лишь для определения параметров ячеек и диагностики минерального состава исследуемых образцов. Электронографические методы и прежде всего электронографический метод косых текстур — эффективное средство структурного анализа тонкодисперсных минералов, однако их возможности также ограничены из-за определенных требований к морфологическим особенностям микрокристаллов. В таких условиях часто единственным методом, с помощью которого можно получить структурную информацию об исследуемом объекте, является метод микродифракции электронов, позволяющий получать точечные электронограммы от микромонокристаллов площадью порядка нескольких микрон. Но в большинстве случаев применение метода микродифракции ограничено чисто геометрическим анализом точечных электронограмм, что позволяет решать лишь задачи, связанные с идентификацией фаз, индентификацией электронограмм и определением размеров элементарных ячеек, установлением векторов Бюргерса и т.д. С другой стороны, дифракционные картины от микромонокристаллов содержат прежде всего информацию об их кристаллической структуре. В то же время именно этот структурный аспект использования микродифракции электронов не привлек пока должного внимания исследователей, занимающихся структурно-кристаллохимическим изучением минералов.

Сложившаяся ситуация не случайна, поскольку проведение структурного анализа кристаллических веществ с использованием микродифракции электронов наталкивается на ряд трудностей, некоторые из которых объективно трудно преодолимы. Прежде всего для коррективного учета зависимости интенсивностей  $I(hkl)$  отражений от соответствующих структурных амплитуд  $\Phi(hkl)$  требуется установить характер взаимодействия (кинетический, динамический, промежуточный) электронов с веществом, который из-за влияния разнообразных факторов (толщина и степень совершенства объекта, сложность структуры, соотношение легких и тяжелых атомов и т.д.) не всегда поддается однозначному определению. Расчеты дифракционных эффектов, выполненные разными авторами на основе так называемой многоволновой динамической теории, показали, что для кристаллов, содержащих умеренно тяжелые атомы, кинематическая аппроксимация зависимости  $I$  от  $|\Phi|$  выполняется только для толщин порядка 20–50 Å, а фазовые соотношения нарушаются при еще меньших толщинах.

По этой причине у многих исследователей создалось впечатление о непригодности микродифракции электронов как средства структурного анализа [96]. Не случайно даже в монографиях последних лет (см., например, [112]) роль метода микродифракции ограничена геометрическим анализом электронограмм. С другой стороны, как уже отмечалось, метод дифракции электронов — часто единственный, с помощью которого можно получить сведения о структуре дисперсных или плохо кристаллизованных объектов. Именно это явилось побудительным стимулом для того, чтобы попытаться на практике оценить возможности данного метода для определения кристаллических структур новых или плохо изученных минералов,

анализ которых недоступен никаким другим дифракционным методам.

Первые шаги в этом направлении сделали Г. Л. Платонов и Ю. Я. Томашпольский с соавторами [48, 53], которые с помощью метода микродифракции успешно провели уточнение координат атомов кислорода в соединениях перовскитового типа и обнаружили вполне удовлетворительное соответствие полученных результатов с данными рентгеноструктурного анализа. И хотя в этих работах структурный мотив исследованных соединений был заранее известен и не отличался большой сложностью, полученные результаты позволяли надеяться на успешное применение метода микродифракции и при исследовании более сложных кристаллических структур.

Сравнивая интенсивности, рассчитанные для всех возможных политипных модификаций с двухслойной моноклинной ячейкой, с экспериментальными данными, Ф. В. Чухров и Б. Б. Звягин [91] смогли однозначно определить структуру галлуазита, оказавшегося новым политипом в семействе каолинитовых минералов.

Применительно к расшифровке структур новых минералов метод микродифракции впервые был использован Н. И. Органовой, А. Л. Дмитриком и автором данной работы при изучении весьма своеобразных в структурном и кристаллохимическом отношении так называемых гибридных минералов. Ведущая роль в этой работе принадлежала Н. И. Органовой [42]. Полученные результаты опубликованы в серии статей [42–47]. В дальнейшем анализ интенсивностей точечных электронограмм использовался при определении других сложных структур.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал свидетельствует о том, что при определенных условиях интенсивности точечных электронограмм, полученных от тонких кристаллов, могут успешно использоваться для прямых структурных определений. Согласно опытным данным, приемлемые в кинематическом приближении результаты получаются при использовании кристаллов толщиной порядка 100–150 Å. По-видимому, модели кристаллов, использованные для расчетов и наделенные идеальными свойствами однородности и периодичности, не соответствуют в каких-то своих существенных особенностях реальному строению объектов. Уже простой факт повторяемости распределения интенсивностей рефлексов на точечных электронограммах, полученных от разных микрокристаллов одного и того же минерала, свидетельствует о сравнительно низком вкладе динамических эффектов в формирование дифракционных картин. Тем не менее во всех случаях необходимое условие успешного применения метода микродифракции для структурного анализа — использование достаточно тонких микромонокристаллов. Относительно невысокая степень структурного совершенства микрокристаллов также может оказаться благоприятной для выполнения кинематического приближения. Отметим, что при использовании интенсивностей отражений, зарегистрированных на точечных электронограммах, следует ожидать установления лишь идеальной структурной модели при достаточно низкой точности в оценке координат атомов. Однако даже такое определение взаимного расположения атомов в кристаллических структурах тонкодисперсных плохо окристаллизованных минералов имеет важнейшее познавательное значение. Вместе с тем следует иметь в виду, что возможны и такие случаи, когда применение микродифракции электронов для определения кристаллической структуры того или иного минерала окажется не эффективным.

Сложный характер взаимодействия электронов с кристаллическими телами обуславливает необходимость при переходе от  $I(hkl)$  к  $|\Phi(hkl)|$  осуществлять всесторонний учет всех факторов, влияющих на интенсивность дифракционных отражений. Это послужило поводом последовательно изложить в данной монографии кинематическую и динамическую теории взаимодействия электронов с веществом и на этой основе рассмотреть методические аспекты использования метода микродифракции для структурных определений. В работе даны также общие представления об основных методах структурного анализа, что может облегчить их практическое освоение.

С появлением электронных микроскопов с высокой разрешающей способностью, снабженных гониометрическими устройствами, арсенал современных методов структурного анализа существенно обогатился благодаря развитию электронной

микроскопии высокого разрешения (ЭМВР). С. Ииджима [133] впервые экспериментально показал, что при определенных условиях можно получить электронномикроскопическое изображение объекта, непосредственно отображающее его кристаллическую структуру. Фактически с этой работы и началось бурное развитие ЭМВР, с помощью которой стало возможным исследовать принципиально новый "мир" явлений и фактов, изучение которых недоступно никакому другому методу.

Появление электронной микроскопии высокого разрешения ознаменовало качественно новый этап в изучении реальной структуры кристаллических и квазикристаллических веществ. Основной вклад ЭМВР в физику твердого тела, кристаллографию и структурную минералогия определяется тем, что с ее помощью можно получить такое прямое соответствие между изображением и структурой объекта, при котором "не работает" эффект усреднения структурных параметров по дифрагируемому объему. Поскольку в формировании изображения участвуют не только брегговские отражения, но все когерентно рассеянные электроны, при достаточно тонком кристалле, когда "работает" колонковое приближение с шириной колонки, равной разрешающей способности прибора, вариации контраста на наблюдаемом изображении "один к одному" отражают реальные особенности распределения зарядовой плотности или потенциала в исследуемых кристаллах, включая распределение точечных, одно- и двухмерных дефектов разного типа.

В настоящее время с помощью ЭМВР решаются задачи, связанные с прямым определением структурного мотива ранее неизвестных кристаллических соединений, и задачи по выявлению тончайших отклонений реальной структуры кристалла от его идеализированной дифракционной модели. Успешное решение подобных задач связано с получением высокоразрешающих электронномикроскопических изображений в оптимальных условиях. В этой связи в монографии на основе динамической природы взаимодействия электронов с веществом детально рассматриваются основные факторы, контролирующие процесс формирования высокоразрешающих изображений, а также те экспериментальные условия и требования к объекту, при соблюдении которых возможно получение структурной информации.

Возможности электронной микроскопии высокого разрешения иллюстрируются в этой книге на примере изучения кристаллических структур ленточно-цепочечных силикатов. По инициативе И. П. Хаджи и автора данной работы экспериментальные исследования были выполнены сотрудником Института кристаллографии АН СССР Н. Д. Захаровым. Анализ полученных экспериментальных данных позволил сформулировать ряд общих закономерностей, которым должно подчиняться распределение контраста при прямой визуализации кристаллических структур ленточно-цепочечных силикатов.

Таким образом, предлагаемая читателю работа состоит из двух основных частей. В первой рассматриваются теоретические основы методов микродифракции электронов и электронной микроскопии высокого разрешения и наиболее существенные методические вопросы, связанные с их наиболее эффективным практическим применением. Во второй части работы демонстрируются результаты применения этих методов к широкому кругу тонкодисперсных минералов.

Считаю своим долгом выразить глубокую благодарность Н. И. Органовой, А. Л. Дмитрику, И. П. Хаджи, Н. Д. Захарову, материалы которых использовались при написании глав о гибридных и ленточно-цепочечных минералах. Неоценимую помощь при подготовке и оформлении рукописи мне оказали коллеги по работе А. Л. Соколова, Е. В. Покровская, Г. В. Карпова, Н. Д. Серебренникова, Б. И. Воронин, Б. А. Сахаров, А. С. Букин, М. В. Слонимская, Л. Г. Дайняк. Всем им моя искренняя признательность и благодарность.

## ОСНОВНЫЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ОБРАТНОЙ РЕШЕТОК

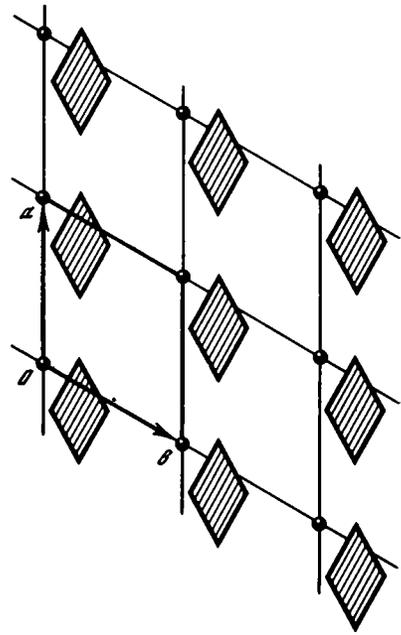
### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА

Общим для всех кристаллических веществ является свойство периодичности. Оно обусловлено характерным для внутреннего строения кристаллов пространственным расположением материальных частиц (атомов, ионов, молекул и др.), особенность которого в том, что определенный узор взаимного расположения атомов периодически повторяется в трехмерном объеме объекта. Таким образом, распределение вещества в кристаллических телах можно описать трехмерной периодической функцией. Структура кристалла или кристаллическая структура — это конкретное распределение материальных частиц в пространстве объекта. Вследствие тройной периодичности каждой точке кристаллического объекта соответствует бесчисленное множество других точек, для которых реализуется идентичное окружение материальных частиц, т.е. вокруг них расположены те же атомы, на тех же расстояниях и по тем же направлениям, что и у исходной точки. Эта характерная особенность кристаллических веществ наиболее просто и ясно может быть описана с помощью представления о кристаллической решетке.

На рис. 1 изображен некоторый элемент, повторяющийся в двух измерениях. Выберем любую точку  $O$  и назовем ее узлом. Найдем все гомологические узлы, т.е. точки с окружением, идентичным исходной. Проведем через узлы две системы параллельных прямых, получим двумерную решетку. Элемент повторяемости, с помощью которого можно воспроизвести рисунок, заключается в ячейке, образованной векторами  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$ . Естественно, что мы могли бы выбрать в качестве исходной другую точку рисунка и найти ей гомологические, однако мотив двумерной сетки при этом остался бы прежним. Уже из этого простого рассмотрения видно, что решетка — удобный инструмент, позволяющий легко выявлять в объекте эквивалентные точки. Примечательная особенность решетки состоит в том, что при ее параллельных переносах вдоль векторов, связывающих любую пару узлов, она совмещается сама с собой. Операция параллельного переноса решетки из одного узла в другой называется трансляцией. Трансляциями называют также векторы, вдоль которых можно производить параллельный перенос. Решетка обладает бесчисленным множеством трансляций. В частности, трансляциями являются векторы  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$  ячейки, изображенной на рис. 1. Структура кристаллов образована, как уже отмечено, совокупностью атомов, периодически повторяющихся в трехмерном пространстве его объема.

Элементарная ячейка, построенная на векторах  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  с фиксированным началом координат, содержит определенный узор атомов, положение каждого из которых задано координатами относительно выбранных основных векторов. Если поместить начало координат в другую точку структуры, то узор взаимного расположения атомов в ячейке изменится, но воспроизводимость структуры сохранится. Очевидно, что если конкретные координаты атомов в пределах ячейки зависят от выбора начала координат, то характер взаимного расположения узлов решетки для любой данной структуры кристалла остается одним и тем же при любом выборе начала координат. Таким образом, кристаллическая решетка — это некий геометрический образ, который можно рассматривать как элемент симметрии, размножающий эквивалентные точки и помогающий описывать трехмерную периодичность кристаллической структуры объекта.

Рис. 1. Узор плоских ромбов, периодически повторяющихся в двух измерениях



Если начало координат решетки совмещать с каждым атомом, расположенным в пределах ячейки, сохраняя параллельность одноименных векторов, то кристаллическую структуру можно трактовать и как совокупность нескольких вставленных одна в другую решеток. Хотя такое представление удобно при рассмотрении некоторых задач, тем не менее его следует расценивать как весьма упрощенное, так как оно игнорирует внутреннюю симметрию кристаллических тел. Ясно, что с узлами решетки могут быть связаны атомы структуры, но нет необходимости требовать, чтобы в узлах решетки обязательно располагались те или иные материальные частицы.

Очевидно, что одной и той же решетке может соответствовать бесчисленное множество конкретных кристаллических структур, т.е. конкретных атомных конфигураций в пределах элементарной ячейки. Более того, на фоне огромного разнообразия реальных кристаллических структур возможны только 14 типов кристаллических решеток. Это еще раз подчеркивает разницу в понятиях "структура" и "решетка" кристалла.

Если в решетке начало координат помещено в один из ее узлов и выбраны векторы  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  элементарного параллелепипеда, то положение любого узла можно охарактеризовать тройкой целых чисел  $[[mnp]]$ , называемых индексами узла. Это следует из того, что радиус-вектор любого узла

$$\vec{r}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad (1.1)$$

характеризуется компонентами, которые в долях соответствующих периодов повторяемости равны простым целым числам  $m$ ,  $n$ ,  $p$ .

В математической форме кристаллическую решетку удобно описывать решеточной функцией  $R(\vec{r})$ . Вначале рассмотрим одномерный ряд равноотстоящих точек с периодом повторяемости  $a$ . Введем  $\delta$ -функцию, которая в зависимости от аргумента может принимать только два значения:

$$\delta(x) = \begin{cases} 1, & \text{если } x = 0, \\ 0, & \text{если } x \neq 0. \end{cases} \quad (1.2)$$

Тогда положение всей совокупности узлов одномерного ряда может быть задано функцией

$$R(x) = \sum_n \delta(x - x_n),$$

где  $x_n = na$ . Действительно, при  $x = x_n$  (т.е. в точках  $a, 2a \dots$ )  $\delta$ -функция равна единице, а в остальных точках прямой ее значения равны нулю.

Если каждому узлу кристаллической решетки приписать условно единичный "вес", то положение всех узлов в трехмерном пространстве можно охарактеризовать решетчатой функцией типа

$$R(\vec{r}) = \sum_{m, n, p} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{mnp}), \quad (1.3)$$

где возможные значения  $\vec{r}_{mnp}$  определяются выражением (1.1).

В решетке можно провести бесчисленное множество прямых и плоскостей, проходящих через ее узлы. Эти узловые прямые и узловые плоскости удобно представлять как множество совокупностей параллельных прямых и плоскостей.

Для описания каждого семейства параллельных узловых прямых надо знать их ориентировку по отношению к выбранной системе координат и период идентичности, т.е. расстояние между ближайшими соседними узлами вдоль прямых. Для характеристики этих параметров достаточно из всей серии параллельных прямых выбрать прямую, проходящую через начало координат, и найти на ней индексы узла, ближайшего к началу координат. Эти индексы, естественно, представляют тройку простых целых чисел и записываются в одиночных квадратных скобках  $[mnp]$ .

Каждая совокупность параллельных и равноотстоящих друг от друга плоскостей отличается от другой их совокупности пространственной ориентацией относительно выбранной системы координат и расстоянием по нормали между ближайшими плоскостями. Длина этой нормали называется межплоскостным расстоянием  $d$ . Для того чтобы охарактеризовать ориентацию данной совокупности параллельных плоскостей, достаточно знать ориентацию той плоскости, которая наиболее близко расположена к началу выбранной системы координат. Эта плоскость отсекает на осях решетки доли параметров  $a/h$ ,  $b/k$  и  $c/l$ , где  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — целые числа, называемые индексами сеток и записываемые в форме  $(hkl)$ .

Для решения многих кристаллографических задач необходимо знать уравнение той или иной плоскости в пространстве. Из аналитической геометрии известно, что если плоскость отсекает на координатных осях отрезки  $A$ ,  $B$  и  $C$  соответственно, то ее уравнение имеет вид:

$$X/A + Y/B + Z/C = 1. \quad (1.4)$$

Рассмотрим совокупность плоскостей  $(hkl)$ .  $n$ -я от начала координат плоскость отсекает отрезки  $A = na/h$ ,  $B = nb/k$  и  $C = nc/l$ . Если текущие координаты плоскости выразить в долях периодов ячейки, то уравнение рассматриваемой плоскости имеет вид:

$$hx + ky + lz = n. \quad (1.5)$$

Для того чтобы не описывать совокупности параллельных плоскостей, в ряде случаев бывает удобно характеризовать их ориентацию векторами, перпендикулярными каждой рассматриваемой серии плоскостей. Найдем взаимосвязь между индексами  $(hkl)$  плоскостей и индексами  $[mnp]$  перпендикулярной им прямой [54]. Соединим точки пересечения ближайшей к началу координат плоскости  $(hkl)$  с координатными осями таким образом, чтобы получить векторы (рис. 2, а).  $\vec{A} = \vec{c}/l - \vec{b}/k$ ,  $\vec{B} = \vec{c}/l - \vec{a}/h$ ,  $\vec{C} = \vec{b}/k - \vec{a}/h$ . Поскольку векторы  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$ ,  $\vec{C}$  лежат в плоскости  $(hkl)$ , нормаль  $\vec{N}$  должна быть перпендикулярна каждому из них. Скалярное произведение взаимно перпендикулярных векторов равно нулю, поэтому

$$\begin{aligned} (\vec{A}\vec{N}) &= (\vec{c}/l - \vec{b}/k)(m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) = \\ &= m(\vec{a}\vec{c}/l - \vec{a}\vec{b}/k) + n(\vec{c}\vec{b}/l - b^2/k) + p(c^2/l - \vec{c}\vec{b}/k) = 0, \\ (\vec{B}\vec{N}) &= (\vec{c}/l - \vec{a}/h)(m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) = \\ &= m(\vec{a}\vec{c}/l - \vec{a}^2/h) + n(\vec{b}\vec{c}/l - \vec{a}\vec{b}/h) + p(c^2/l - \vec{a}\vec{c}/h) = 0. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Так как индексы направления задаются отношением  $m : n : p$  или  $1 : n/m : p/m$ , для решения задачи достаточно приведенных двух уравнений (1.6).

Решение линейной системы двух уравнений имеет вид:

$$\frac{n}{m} = \frac{\begin{vmatrix} (l\vec{a}\vec{b} - k\vec{a}\vec{c})(kc^2 - l\vec{b}\vec{c}) \\ (la^2 - h\vec{a}\vec{c})(hc^2 - l\vec{a}\vec{c}) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (k\vec{b}\vec{c} - lb^2)(kc^2 - l\vec{b}\vec{c}) \\ (h\vec{b}\vec{c} - l\vec{a}\vec{b})(hc^2 - l\vec{a}\vec{c}) \end{vmatrix}}; \quad \frac{p}{m} = \frac{\begin{vmatrix} (k\vec{b}\vec{c} - lb^2)(l\vec{a}\vec{b} - k\vec{a}\vec{c}) \\ (h\vec{b}\vec{c} - l\vec{a}\vec{b})(la^2 - h\vec{a}\vec{c}) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (k\vec{b}\vec{c} - lb^2)(kc^2 - l\vec{b}\vec{c}) \\ (h\vec{b}\vec{c} - l\vec{a}\vec{b})(hc^2 - l\vec{a}\vec{c}) \end{vmatrix}}. \quad (1.7)$$

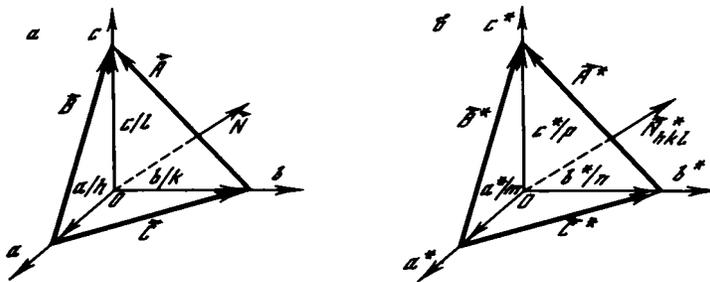


Рис. 2. Ближайшая к началу координат плоскость и нормаль к ней  
 а – прямая решетка, б – обратная решетка

Таким образом, если известны параметры ячейки и индексы плоскости  $(hkl)$ , то с помощью уравнений (1.7) нетрудно найти индексы  $[mnp]$  соответствующей нормали.

Найдем теперь индексы плоскости  $(hkl)$ , если известны индексы  $[mnp]$  нормали. Преобразуем уравнения (1.6) к виду:

$$k(m\vec{a}\vec{c} + n\vec{b}\vec{c} + pc^2) = l(m\vec{a}\vec{b} + nb^2 + p\vec{b}\vec{c}),$$

$$h(m\vec{a}\vec{c} + n\vec{b}\vec{c} + pc^2) = l(ma^2 + n\vec{a}\vec{b} + p\vec{a}\vec{c}).$$

Отсюда с точностью до постоянного множителя

$$\begin{aligned} h &= ma^2 + n\vec{a}\vec{b} + p\vec{a}\vec{c}, \\ k &= m\vec{a}\vec{b} + nb^2 + p\vec{b}\vec{c}, \\ l &= m\vec{a}\vec{c} + n\vec{b}\vec{c} + pc^2. \end{aligned} \tag{1.8}$$

Векторы  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  называются основными векторами, а их длины – периодами повторяемости. В общем случае элементарный параллелепипед косоугольный, и для характеристики элементарной ячейки используются шесть величин:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , которые называют параметрами ячейки. Для одной и той же решетки возможны разные способы выбора основных векторов элементарных ячеек. Вполне естественно, что из бесконечно разнообразных по форме и размерам параллелепипедов, характеризующих одну и ту же пространственную решетку, целесообразно выбрать только один, наиболее удобный в работе. Соответственно и каждую кристаллическую структуру следует описывать с помощью вполне определенной элементарной ячейки. Успешное решение этой задачи стало возможным на основе учения о симметрии и симметричных преобразованиях. Симметричные преобразования – это такие операции, в результате действия которых объект совмещается с самим собой. Геометрический образ симметричной операции называется элементом симметрии.

Все возможные совокупности операций симметрии условно делятся на две группы. Одна из них объединяет все симметричные преобразования, при действии которых хотя бы одна точка остается неподвижной. К элементам симметрии этой группы относятся: поворотные оси, зеркальные плоскости симметрии, центры симметрии, инверсионные оси, которым эквивалентны по результату зеркально-поворотные оси. Особенность другой группы симметричных операций в том, что она включает в себя трансляционные преобразования, т.е. параллельные переносы одних частей структуры относительно других. При этом появляются такие своеобразные элементы симметрии, как плоскости скользящего отражения и винтовые оси.

С учетом ограничений, налагаемых решетчатым составом кристаллических веществ, возможны лишь 32 различные комбинации элементов симметрии по крайней мере с одной особой точкой в пространстве, которая не изменяется при всех симметричных операциях. Такие комбинации называют точечными группами симметрии.

Возможное разнообразие симметричных операций, включающих трансляционные преобразования и связанные с ними элементы симметрии, ограничено 230 пространственными группами симметрии. Подробное обсуждение вопросов симметрии и симметричных преобразований, включая выход точечных и пространственных групп, содержится в работах Н. В. Белова [4, 5]. Необходимые справочные данные приведены в Интернациональных таблицах [142].

### ЛИНЕЙНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВЕКТОРОВ РЕШЕТКИ

Как отмечалось, одну и ту же кристаллическую решетку можно описать с помощью различного набора троек некопланарных векторов  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ . В случае общего начала координат при переходе от описания решетки в осях  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  к ее описанию в каких-то новых осях  $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}'$ , следует использовать соотношения:

$$\begin{aligned} \vec{a}' &= \alpha_{11}\vec{a} + \alpha_{12}\vec{b} + \alpha_{13}\vec{c}, \\ \vec{b}' &= \alpha_{21}\vec{a} + \alpha_{22}\vec{b} + \alpha_{23}\vec{c}, \\ \vec{c}' &= \alpha_{31}\vec{a} + \alpha_{32}\vec{b} + \alpha_{33}\vec{c}. \end{aligned} \tag{1.9}$$

В матричной форме уравнения (1.9) имеют вид:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \\ \vec{c}' \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix}, \tag{1.10}$$

где у квадратной матрицы

$$M = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

индексы коэффициентов  $\alpha_{ik}$  определяют их положение:  $i$  — номер строки,  $k$  — номер столбца.

Если положить  $\vec{A} = \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix}$  и  $\vec{A}' = \begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \\ \vec{c}' \end{pmatrix}$ , то вместо уравнений (1.9) можно

записать:

$$\vec{A}' = M\vec{A}. \tag{1.11}$$

Обратная зависимость  $\vec{A}$  от  $\vec{A}'$  выражается соотношением  $\vec{A} = M^{-1}\vec{A}'$  или

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \\ \vec{c}' \end{pmatrix}. \tag{1.12}$$

Здесь  $M^{-1}$  — матрица, обратная  $M$ , коэффициенты которой находятся по формуле

$$\beta_{ik} = (-1)^{i+k} \delta_{ki}^M / D(M), \tag{1.13}$$

где

$$D(M) = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{vmatrix}$$

— определитель, составленный из элементов матрицы  $M$ , а  $\delta_{ki}^M$  — минор определителя  $D(M)$ , полученный из него вычеркиванием  $k$ -строки и  $i$ -го столбца.

Найдем теперь связь между координатами одного и того же вектора  $\vec{X}$  в различных ячейках  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  и  $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}'$ . Очевидно, что

$$\vec{X} = x_1\vec{a} + x_2\vec{b} + x_3\vec{c} = x_1'\vec{a}' + x_2'\vec{b}' + x_3'\vec{c}'.$$

Выразим  $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}'$  через  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  с помощью выражений (1.9). Тогда

$$\begin{aligned} \vec{X} = & \vec{a}(\alpha_{11}x_1' + \alpha_{21}x_2' + \alpha_{31}x_3') + \\ & + b(\alpha_{12}x_1' + \alpha_{22}x_2' + \alpha_{32}x_3') + \vec{c}(\alpha_{13}x_1' + \alpha_{23}x_2' + \alpha_{33}x_3'). \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{21} & \alpha_{31} \\ \alpha_{12} & \alpha_{22} & \alpha_{32} \\ \alpha_{13} & \alpha_{23} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{pmatrix} \quad \text{или} \quad \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = M' \begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{pmatrix}. \quad (1.14)$$

Итак, если  $\vec{A}' = M\vec{A}$ , то  $\vec{X} = M'\vec{X}'$ , где  $M'$  – матрица, транспонированная к  $M$ , т.е. матрица, в которой столбцы и строки поменялись местами.

Совершенно аналогично тому, что, если  $\vec{A}' = M\vec{A}$ , то  $\vec{A} = M^{-1}\vec{A}'$ , можно записать формулу, преобразующую координаты вектора из старой системы в новую, т.е.

$$\vec{X}' = (M')^{-1}\vec{X}. \quad (1.15)$$

В выражении (1.15)  $(M')^{-1}$  – матрица, обратная транспонированной матрице  $M'$ . Матрица  $(M')^{-1}$  называется контргradientной матрице  $M$ . Если известны коэффициенты  $\alpha_{ik}$  матрицы  $M$ , то коэффициенты  $\beta_{ik}$  матрицы  $(M')^{-1}$  находятся по формуле

$$\beta_{ik} = [\delta_{ik}^M / D(M)] (-1)^{i+k}, \quad (1.16)$$

где, как и в выражении (1.13),  $\delta_{ik}^M$  – минор определителя  $D(M)$ , получаемый вычеркиванием из него  $i$ -й строки и  $k$ -го столбца.

С помощью формул (1.14) и (1.16) можно устанавливать, в частности, как преобразуются индексы узлов и узловых рядов. Отметим, что формулы (1.11), (1.12) и другие выражают соотношения между векторами и не могут использоваться для определения абсолютных величин  $a, a', b$  и т.д. Для этого надо находить скалярные произведения соответствующих векторов.

#### УРАВНЕНИЕ ВУЛЬФА–БРЕГГОВ, ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА, ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ИНДЕКСАМИ ПРЯМЫХ И ПЛОСКОСТЕЙ В ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ РЕШЕТКАХ

Взаимодействие электронов с кристаллом подробно обсуждается в следующей главе. Здесь мы проведем элементарную трактовку явления дифракции волн, необходимую для анализа геометрии дифрагированных пучков. В данном случае природа падающих на кристалл волн (рентгеновские лучи, электроны и пр.) не существенна, важно лишь, чтобы длина их волны была соизмерима с расстояниями между атомами в кристаллических структурах.

В разделе, где дано описание решетки, отмечено, что каждому ее узлу можно соотнести определенную конфигурацию атомов, характерную для той или иной кристаллической структуры. Поэтому вместо взаимодействия волн с кристаллом можно рассматривать их взаимодействие с соответствующей кристаллической решеткой, если придать всем ее узлам некую материальность, т.е. способность рассеивать падающую волну. Кристаллическую решетку можно представить состоящей из серии параллельных узловых плоскостей, каждая из которых в зависимости от ориентировки характеризуется определенными индексами  $(hkl)$  и величиной  $d(hkl)$ .

Пусть решетка ориентирована так, что следы какой-то одной серии плоскостей  $(hkl)$  с межплоскостным расстоянием  $d$  видны на рис. 3 в виде системы горизонталь-

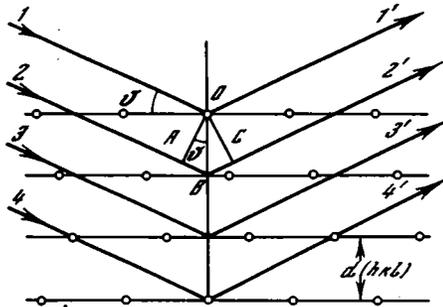


Рис. 3. Условия возникновения дифракционного эффекта как результат "отражения" от системы параллельных плоскостей ( $hkl$ )

ных параллельных равноотстоящих линий. Если пучок падающего излучения направлять под разными углами к поверхности рассматриваемой серии плоскостей, то окажется, что при определенных углах возникнут как зеркальное отражение (см. рисунок) дифрагированные лучи заметной интенсивности. Во всех остальных

направлениях, кроме зеркального по отношению к падающему пучку, рассеянные волны в процессе интерференции взаимно гасят друг друга, и их интенсивность равна нулю.

Таким образом, каждый дифракционный луч в дифракционной картине формально можно рассматривать как отраженный от соответствующей серии узловых сеток. Чтобы определить те углы наклона, при которых происходит дифракция, учтем результаты волновой оптики, согласно которым лучи рассеивают в фазе и взаимно усиливают друг друга, если разность хода этих лучей равна целому числу длин волн  $\lambda$ . На рис. 3 видно, что путь луча 2 длиннее пути, пройденного лучом 1, на отрезок  $AB + BC = 2d \sin \nu$  ( $AB = BC = d \sin \nu$ ), где  $\nu$  — угол скольжения или угол между направлением падающего (или отраженного) пучка и его проекцией на плоскость ( $hkl$ ). Следовательно, чтобы лучи 1 и 2, отраженные первой и второй сетками (и всеми остальными), взаимно усиливались в результате сложения их амплитуд, необходимо выполнение условия

$$2d(hkl) \sin \nu = n\lambda. \quad (1.17)$$

Это знаменитое уравнение Вульфа—Бреггов. Оно показывает, как надо ориентировать кристалл, чтобы получить дифракционное отражение от определенной совокупности параллельных плоскостей с данным  $d(hkl)$  и длиной волны  $\lambda$ . Важно подчеркнуть, что от одной и той же серии плоскостей ( $hkl$ ) можно получить дифракционные максимумы не при одном, а при нескольких вполне определенных углах  $\nu$ , величина которых при прочих равных условиях ( $d, \lambda = \text{const}$ ) определяется значением так называемого порядка отражения  $n$ . Это естественно, так как разность хода увеличивается с увеличением угла  $\nu$  и может равняться не только  $\lambda$ , но и  $2\lambda, 3\lambda$  и т.д. С другой стороны, можно условно считать, что разность хода всегда равна  $\lambda$ , но отражение происходит от серий плоскостей с межплоскостными расстояниями  $d(hkl)/2, d(hkl)/3$  и так далее, т.е. в промежутки между исходными плоскостями как бы вставлены дополнительно по одной, двум, трем и более параллельным и равноотстоящим плоскостям. Очевидно, что величина  $n$  должна иметь ограниченный набор значений, так как  $\sin \nu \leq 1$  и, следовательно,  $n \leq 2d/\lambda$ . С другой стороны, несмотря на бесконечно большой набор серий плоскостей с разными  $d(hkl)$ , ограничено и общее число дифракционных отражений. Действительно, даже при  $n = 1$  величина  $d \geq \lambda/2$ , что и определяет конечное число максимумов в дифракционной картине.

Если отражение  $n$ -го порядка от плоскостей ( $hkl$ ) условно рассматривать как результат отражения первого порядка от серии плоскостей, параллельных исходным, но с  $d(hkl)/n$ , то очевидно, что эти "отражающие" плоскости должны иметь индексы  $nh \ nk \ nl$ , которые естественно приписать рассматриваемому дифракционному максимуму.

Уравнение Вульфа—Бреггов сыграло исключительно важную роль в теории и практике изучения кристаллических веществ дифракционными методами, поскольку с его помощью была установлена тесная зависимость между геометрией дифракционной картины и кристаллической решеткой.

Исходя из представлений Бреггов о семействах отражающих плоскостей, можно ввести представление о так называемой обратной решетке, которая наиболее есте-

ственно позволяет анализировать взаимосвязи между кристаллографическими характеристиками объекта и его дифракционной картиной. Сразу же отметим, что при описании свойств обратной решетки мы вначале будем основываться на рассмотрении кристаллических решеток с примитивной ячейкой Браве. Построение обратной решетки можно произвести следующим образом. Каждую совокупность параллельных плоскостей  $(hkl)$  характеризуют вектором, перпендикулярным этим плоскостям, с длиной, обратно пропорциональной  $d(hkl)$ . Замена двумерных плоскостей на одномерные линии дает очевидные преимущества при изображении на чертежах и различных аналитических расчетах. Все векторы откладываются из общего начала координат, причем каждой серии плоскостей соответствуют две нормали, проведенные по обе стороны от начала координат. Чтобы получить решетку, концы построенных описанным выше способом векторов примем за узлы и вдоль каждой нормали отложим бесконечный ряд точек на расстояниях  $2 [1/d(hkl)]$ ,  $3 [1/d(hkl)]$  и т.д.

Последовательность операций по переходу от прямой к обратной решетке наглядно иллюстрирует рис. 4. Поскольку расстояния от начала координат обратной решетки до первой точки обратно пропорционально  $d(hkl)$ , до второй —  $d(hkl)/2$ , до  $n$ -й —  $d(hkl)/n$ , очевидно целесообразно связать эти узлы с соответствующими порядками дифракционных отражений и приписать им индексы  $hkl$ ,  $2h$   $2k$   $2l$ ,  $3h$   $3k$   $3l$ ,  $nh$   $nk$   $nl$ . Другими словами каждому узлу  $nh$   $nk$   $nl$  обратной решетки соответствует воображаемая серия плоскостей прямой решетки, параллельных плоскости  $(hkl)$ , с межплоскостными расстояниями  $d(hkl)/n$ , от которых при разности хода в одну длину волны возникает дифракционный луч с индексами  $nh$   $nk$   $nl$ . В отличие от прямой решетки, узлы обратной решетки обозначаются тройкой чисел без квадратных и круглых скобок.

Если имеется совокупность точек, которым приписаны определенные индексы, то тем самым фактически оказывается predetermined и выбор координатной системы. Действительно, для того чтобы сохранить за узлами обратной решетки приписанные им целочисленные индексы, необходимо за координатные оси выбрать направления, перпендикулярные плоскостям  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ , и основные векторы принять равными:

$$\vec{a}^* = \vec{1}/d(100), \quad \vec{b}^* = \vec{1}/d(010), \quad \vec{c}^* = \vec{1}/d(001).$$

Звездочки обычно используют для обозначения любых параметров (индексов узлов, плоскостей и т.п.) обратной решетки. Условимся, кроме того, через  $\vec{H}_{HKL}$  обозначать векторы, проведенные из начала координат в узел обратной решетки с целочисленными координатами. Тогда

$$\vec{H}_{hkl} = h \frac{\vec{1}}{d(001)} + k \frac{\vec{1}}{d(010)} + l \frac{\vec{1}}{d(001)} = \frac{\vec{1}}{d(hkl)},$$

$$\vec{H}_{HKL} = H \frac{\vec{1}}{d(001)} + K \frac{\vec{1}}{d(010)} + L \frac{\vec{1}}{d(001)} = n \frac{\vec{1}}{d(hkl)}.$$

$\vec{H}_{hkl}$  и  $\vec{H}_{HKL}$  — векторы вдоль одного и того же направления, концы которых соответствуют первому и  $n$ -ному узлу от начала координат, т.е.  $H = nh$ ,  $K = nk$ ,  $L = nl$ . Таким образом, узлы обратной решетки можно охарактеризовать индексами  $HKL$ , которые могут принимать в рассматриваемых условиях все возможные целочисленные значения, поскольку для примитивных ячеек  $hkl$  — любые, не содержащие общего множителя, целые числа. В тех случаях, когда исследуются взаимосвязи между обратной решеткой и дифракционными картинами (например, при индентировании), в качестве индексов узлов вместо  $HKL$  используются символы  $hkl$ , значения которых могут содержать общие множители.

Теперь обратим внимание на то, что для описания расположения точек в обратном пространстве пришлось выбрать иную координатную систему, чем в случае исходной кристаллической решетки. Найдем связь между основными векторами прямой

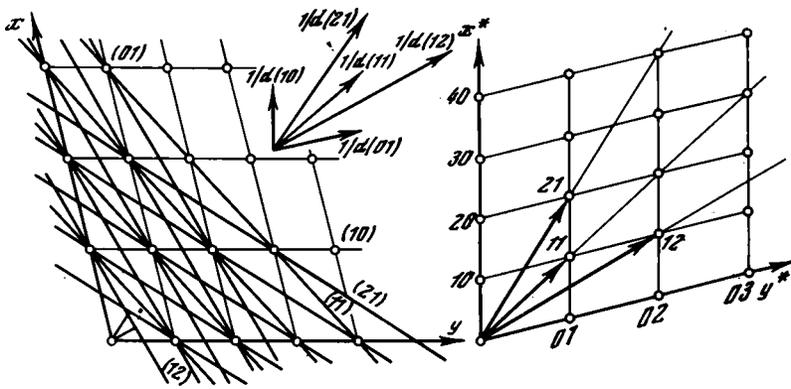


Рис. 4. Последовательность операций при построении обратной решетки

и обратной решеток. Так как  $d(100)$  – расстояние между параллельными гранями элементарной ячейки  $bc$ , равное объему  $V$  ячейки, деленному на площадь грани  $S = |[\vec{b} \vec{c}]|$ , то

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{1}}{d(100)} = \frac{[\vec{b} \vec{c}]}{V} = \frac{[\vec{b} \vec{c}]}{(\vec{a}[\vec{b} \vec{c}])} \quad (1.18)$$

Аналогично

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{1}}{d(010)} = \frac{[\vec{c} \vec{a}]}{(\vec{b}[\vec{c} \vec{a}])}, \quad \vec{c}^* = \frac{1}{d(001)} = \frac{[\vec{a} \vec{b}]}{(\vec{c}[\vec{a} \vec{b}])} \quad (1.18)$$

Из полученных уравнений следует, что

$$\begin{aligned} (\vec{a} \vec{a}^*) &= (\vec{b} \vec{b}^*) = (\vec{c} \vec{c}^*) = 1, \\ (\vec{a}^* \vec{b}) &= (\vec{a} \vec{b}^*) = (\vec{a} \vec{c}^*) = (\vec{a}^* \vec{c}) = (\vec{b} \vec{c}^*) = (b^* c) = 0. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Из уравнений (1.18) легко вывести соотношения, устанавливающие зависимость между параметрами ячеек в обратной и прямой решетках:

$$a^* = \frac{bc}{V} \sin \alpha, \quad b^* = \frac{ac}{V} \sin \beta, \quad c^* = \frac{ab}{V} \sin \gamma;$$

$$\begin{aligned} \cos \alpha^* &= \frac{(\vec{b}^* \vec{c}^*)}{b^* c^*} = \frac{1}{b^* c^*} \frac{[\vec{c} \vec{a}][\vec{a} \vec{b}]}{V^2} = \\ &= \frac{(\vec{c} \vec{a}) \cdot (\vec{a} \vec{b}) - (\vec{c} \vec{b}) a^2}{ac \sin \beta \ ab \sin \gamma} = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}; \end{aligned}$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}, \quad \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta};$$

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix}.$$

Таким образом, если известны параметры прямой решетки, то по приведенным выше формулам нетрудно вычислить параметры обратной решетки, которые затем можно использовать, в частности, для геометрических построений аналогично тому, как это делается в случае кристаллической решетки. Для кубических, тетрагональных и ромбических кристаллов одноименные векторы прямой и обратной

решеток параллельны, так как  $\alpha = \beta = \gamma = \alpha^* = \beta^* = \gamma^* = \pi/2$ . Во всех случаях обратная решетка имеет ту же сингонию, что и прямая. Конечно, представление об обратной решетке можно было бы ввести, воспользовавшись прежде уравнениями (1.19), а затем доказать, что векторы обратной решетки  $\vec{H}_{hkl}$  перпендикулярны плоскостям  $(hkl)$  прямой решетки, а их модуль обратно пропорционален  $d(hkl)$ .

Отметим некоторые важные взаимосвязи между индексами прямых и плоскостей в прямой и обратной решетках, имея в виду, что точечные электронограммы, как показано ниже, можно аппроксимировать плоскими сечениями обратной решетки, проходящими через начало координат. Поскольку вектор  $\vec{H}_{hkl}$  перпендикулярен семейству плоскостей  $(hkl)$ , он будет также перпендикулярен любому вектору, который расположен в этих плоскостях. Например, если взять плоскость  $(hkl)$ , ближайшую к началу координат, и соединить точки пересечения этой плоскости с координатными прямыми как концы векторов  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  и  $\vec{C}$  (см. рис. 2, а), то  $\vec{H}_{hkl} \vec{A} = \vec{H}_{hkl} \vec{B} = \vec{H}_{hkl} \vec{C} = 0$ . Действительно, учитывая условия, определяющие скалярное произведение векторов разных решеток, получим

$$\vec{H}_{hkl} \vec{C} = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) (\vec{b}/k - \vec{a}/h) = 0.$$

Поэтому независимо от системы координат, уравнение плоскости  $(hkl)$ , проходящей через начало координат, можно записать в виде:

$$\vec{H}_{hkl} \vec{r}_{mnp} = 0,$$

где  $\vec{r}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$  — радиус-вектор узла, лежащего в плоскости  $(hkl)$ , проходящей через начало координат. Раскрывая скалярное произведение  $\vec{H}_{hkl} \vec{r}_{mnp}$ , имеем

$$hm + kn + lp = 0. \quad (1.20)$$

Аналогичное выражение получается из более общего уравнения плоскости (1.5) при  $n = 0$ . Фактически уравнение (1.20) выражает условие параллельности узловой прямой и плоскости или, точнее, условие того, что узловая прямая  $[mnp]$  лежит в плоскости  $(hkl)$ . В таком случае уравнению (1.20) удовлетворяют индексы всех плоскостей, которые пересекаются вдоль прямой  $[mnp]$ . Серия плоскостей  $(hkl)$ , пересекающихся по прямой  $[mnp]$ , называется зоной, а прямая  $[mnp]$  — осью зоны. Мы можем заменить серии плоскостей  $(hkl)$ , принадлежащие одной зоне, серией соответствующих векторов обратной решетки  $\vec{H}_{hkl}$ . Эти векторы, естественно, лежат в одной плоскости, проходящей через начало координат обратной решетки. Ось зоны  $[mnp]$  перпендикулярна плоскости обратной решетки, содержащей векторы, нормальные плоскостям рассматриваемой зоны. Поскольку индексы всех узлов, лежащих в рассматриваемой плоскости обратной решетки, удовлетворяют условию (1.20), с его помощью нетрудно найти их значения, если известны индексы  $[mnp]$ .

С другой стороны, если известны индексы двух узлов обратной решетки  $h_1 k_1 l_1$  и  $h_2 k_2 l_2$ , лежащих в плоскости, проходящей через начало координат, то с точностью до постоянного множителя можно найти индексы оси зоны  $[mnp]$ . Имеем:

$$\begin{aligned} h_1 m + k_1 n + l_1 p = 0 \\ h_2 m + k_2 n + l_2 p = 0 \end{aligned} \quad \text{или} \quad \begin{aligned} k_1 (n/m) + l_1 (p/m) = -h_1, \\ k_2 (n/m) + l_2 (p/m) = -h_2. \end{aligned}$$

Отсюда

$$m : n : p = \begin{vmatrix} k_1 l_1 \\ k_2 l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 h_1 \\ l_2 h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 k_1 \\ h_2 k_2 \end{vmatrix}. \quad (1.21)$$

Пользуясь условием зональности (1.20), можно также решить задачу об определении индексов проходящей через начало координат плоскости, в которой лежат параллельные прямые. При этом следует помнить, что в случае обратной решетки индексы узлов  $hkl$  выступают как текущие координаты плоскости  $(mnp)^*$ , тогда как в пря-

мой решетке координатами плоскости  $(hkl)$  являются индексы узлов  $[mnp]$ . Если, например, требуется определить плоскость обратной решетки, которая содержит непараллельные векторы  $\vec{H}_{h_1 k_1 l_1}$  и  $\vec{H}_{h_2 k_2 l_2}$ , то решение совершенно аналогично описанному выше. В этом случае значения  $mnp$ , найденные с помощью выражения (1.21), будут характеризовать индексы искомой плоскости обратной решетки  $(mnp)^*$ . Отсюда следует весьма важное общее правило: любая плоскость в обратной решетке с индексами  $(mnp)^*$  перпендикулярна направлению  $[mnp]$  в кристаллической решетке и, следовательно, все векторы, лежащие в плоскости  $(mnp)^*$ , перпендикулярны радиусу-вектору  $\vec{r}_{mnp}$ . Естественно, что межплоскостное расстояние семейства плоскостей обратной решетки  $(mnp)^*$  обратно пропорционально длине от начала координат до ближайшего узла  $[[mnp]]$ .

Воспользуемся полученными соотношениями для того, чтобы установить зависимость между индексами плоскостей, параллельных друг другу в прямой и обратной решетках соответственно. Задачу можно сформулировать и как определение соотношений между индексами  $(hkl)$  плоскости и  $[mnp]$  нормали к ней в прямой решетке или как определение взаимосвязи между индексами  $(mnp)^*$  плоскости и  $[hkl]^*$  нормали к ней в обратной решетке. На рис. 2, б показана плоскость обратной решетки  $(mnp)^*$ , ближайшая к началу координат, которая отсекает на соответствующих осях отрезки  $a^*/m$ ,  $b^*/n$ ,  $c^*/p$ . Соединим точки пересечения этой плоскости с координатными осями таким образом, чтобы получить векторы (рис. 2, б)

$$\vec{A}^* = \vec{c}^*/p - \vec{b}^*/n, \quad \vec{B}^* = \vec{c}^*/p - \vec{a}^*/m, \quad \vec{C}^* = \vec{b}^*/n - \vec{a}^*/m.$$

Нормаль к рассматриваемой плоскости  $(mnp)^*$  характеризуется радиусом-вектором  $\vec{r}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ , перпендикулярно которому в прямой решетке располагаются плоскости  $(hkl)$ . Следовательно, рассматриваемые плоскости  $(mnp)^*$  и  $(hkl)$  параллельны. Скалярные произведения взаимноперпендикулярных векторов равны нулю, поэтому

$$\begin{aligned} (\vec{A}^* \vec{r}^*) &= (\vec{c}^*/p - \vec{b}^*/n)(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = 0, \\ (\vec{B}^* \vec{r}^*) &= (\vec{c}^*/p - \vec{a}^*/m)(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = 0. \end{aligned}$$

Преобразуем полученные уравнения к виду

$$\begin{aligned} n(h\vec{a}^* \vec{c}^* + k\vec{b}^* \vec{c}^* + l c^{*2}) &= p(h\vec{a}^* \vec{b}^* + k b^{*2} + l \vec{b}^* \vec{c}^*), \\ m(h\vec{a}^* \vec{c}^* + k\vec{b}^* \vec{c}^* + l c^{*2}) &= p(h a^{*2} + k\vec{a}^* \vec{b}^* + l \vec{a}^* \vec{c}^*). \end{aligned}$$

Отсюда с точностью до постоянного множителя

$$\begin{aligned} m &= h a^{*2} + k\vec{a}^* \vec{b}^* + l \vec{a}^* \vec{c}^*, \\ n &= h\vec{a}^* \vec{b}^* + k b^{*2} + l \vec{b}^* \vec{c}^*, \\ p &= h\vec{a}^* \vec{c}^* + k\vec{b}^* \vec{c}^* + l c^{*2}. \end{aligned} \tag{1.22}$$

Уравнения типа (1.8) и (1.22) впервые несколько иным способом выведены Б. Б. Звягиным [30] и широко используются при интерпретации точечных электронограмм.

Рассмотрим, как меняется координатная система обратной решетки, символы ее узловых прямых и плоскостей в зависимости от выбора основных векторов кристаллической решетки, точнее — при переходе от описания прямой решетки в векторных осях  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  к описанию с новыми векторами  $\vec{a}'$ ,  $\vec{b}'$ ,  $\vec{c}'$  (начало координат общее). Очевидно, что при любых преобразованиях системы координат длина вектора не изменяется. Это утверждение справедливо и для обратного пространства. Пусть векторам  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  в прямой решетке соответствуют векторы

$\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  в обратной решетке, а векторам  $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}'$  — векторы  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ .  
Во всех случаях

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* = h'\vec{a}' + k'\vec{b}' + l'\vec{c}'. \quad (1.23)$$

Перемножив скалярно уравнения (1.11) и (1.23)

$$\begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \\ \vec{c}' \end{pmatrix} (\vec{a}^*h' + \vec{b}^*k' + \vec{c}^*l') = M \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} (\vec{a}^*h + \vec{b}^*k + \vec{c}^*l),$$

получим

$$\begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}. \quad (1.24)$$

Другими словами, индексы узлов обратной решетки (а в общем случае координаты любых точек) преобразуются при помощи той же матрицы  $M$ , коэффициенты которой определяют переход от одной координатной системы к другой. Совершенно очевидно, что обратный переход совершается по формуле

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = M^{-1} \begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix}, \quad (1.25)$$

где  $M^{-1}$  — матрица, обратная  $M$ , коэффициенты которой определяются выражением (1.13).

Если преобразование координат узлов решетки при переходе от старой системы координат к новой контролируется матрицей  $M$ , то переход соответствующих осевых векторов осуществляется с помощью контргradientной матрицы:  $(M')^{-1}$ . Следовательно, если преобразование индексов  $hkl$  в  $h'k'l'$  при переходе от векторных осей  $\vec{a}\vec{b}\vec{c}$  к  $\vec{a}'\vec{b}'\vec{c}'$  осуществляется в соответствии с формулой (1.24) с помощью матрицы  $M$ , то преобразование векторных осей  $\vec{a}^*\vec{b}^*\vec{c}^*$  к  $\vec{a}'^*\vec{b}'^*\vec{c}'^*$  можно осуществить с помощью выражения

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'^* \\ \vec{b}'^* \\ \vec{c}'^* \end{pmatrix} = (M')^{-1} \begin{pmatrix} \vec{a}^* \\ \vec{b}^* \\ \vec{c}^* \end{pmatrix}. \quad (1.26)$$

При обратном переходе от  $\vec{a}'\vec{b}'\vec{c}'$  к  $\vec{a}\vec{b}\vec{c}$  в прямой решетке используется матрица  $M^{-1}$ , а в обратной решетке — транспонированная матрица  $M'$ , т.е.

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} = M' \begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \\ \vec{c}' \end{pmatrix}. \quad (1.27)$$

Отметим, что формулы (1.24) и (1.25) выражают не только связь между координатами узлов обратной решетки. Они в равной мере справедливы для индексов узловых сеток в прямой решетке и индексов дифракционных максимумов. Другими словами, если в кристаллической решетке векторные оси  $\vec{a}\vec{b}\vec{c}$  заменены на  $\vec{a}'\vec{b}'\vec{c}'$ , то новые индексы узловых плоскостей можно определять по формуле (1.24). Аналогично, если дифракционная картина проиндексирована в одной координатной установке, которая по тем или иным причинам изменилась, то новые индексы дифракционных отражений также следует находить по формуле (1.24). При изменении координатной системы происходит преобразование индексов плоскостей обратной решетки  $(mnp)^*$ . Поскольку плоскостям с индексами  $(mnp)^*$  отвечает в прямой решетке радиус-вектор  $[mnp]$ , очевидно, что преобразование координат прямой решетки должно быть идентично преобразованию индексов соответствующих плоскостей обратной решетки.

Существует простая, но весьма примечательная геометрическая интерпретация уравнения Вульфа—Бреггов, позволяющая выразить дифракционные условия с помощью геометрических построений. Рассмотрим рис. 5, на котором изображен кристалл с выделенной системой параллельных сетчатых плоскостей ( $hkl$ ) с расстоянием  $d(hkl)$ . На кристалл под углом  $\vartheta$ , определяемым уравнением (1.17), падает первичный волновой пучок с длиной волны  $\lambda$ . Под этим же углом к отражающим плоскостям направлены дифракционные лучи. На рисунке видно, что угол между первичным лучом, прошедшим через кристалл, и отраженным равен  $2\vartheta$ , причем след отражающей плоскости делит этот угол пополам.

Условимся считать точку  $O$  началом координат кристаллической решетки, а направления падающего и отраженного лучей будут характеризоваться векторами  $\vec{k}_0$  и  $\vec{k}$  одинаковой длины, равной  $1/\lambda$ . Проведем следующее построение. От начала координат отложим в направлении  $-\vec{k}_0$  отрезок  $OA$  длиной  $M|\vec{k}_0| = M/\lambda$ , где  $M$  — константа, использующаяся при графических построениях для выбора подходящего масштаба. Для простоты положим  $M = 1$ : Из точки  $A$  в направлении вектора  $\vec{k}$  также отложим отрезок длиной  $1/\lambda$  и соединим вектором  $\vec{H}$  начало координат с концом вектора  $\vec{k}$ . Получим равнобедренный треугольник  $OAB$ , в котором угол между  $\vec{k}_0$  и  $\vec{k}$ , т.е.  $\angle OAB$ , равен  $2\vartheta$  (по построению), а биссектриса этого угла одновременно является медианой и высотой, т.е.  $OD = DB$  и  $AD \perp \vec{H}$ . На рис. 5 видно, что высота  $AD$  параллельна рассматриваемым плоскостям ( $hkl$ ) ( $\angle DOA = \angle AOP = \vartheta$ , как накрест лежащие при параллельных прямых). Поскольку вектор  $\vec{H}$  перпендикулярен  $AD$ , он, следовательно, перпендикулярен и отражающим плоскостям.

Из свойств прямоугольного треугольника  $ADO$  следует, что  $OD = AO \sin \vartheta = \sin \vartheta / \lambda$ . Поскольку масштаб  $M$  одинаков для всех сторон треугольника,

$$H = |\vec{k} - \vec{k}_0| = 2OD = 2 \sin \vartheta / \lambda. \quad (1.28)$$

С другой стороны, поскольку уравнение (1.17) выполняется по условию,

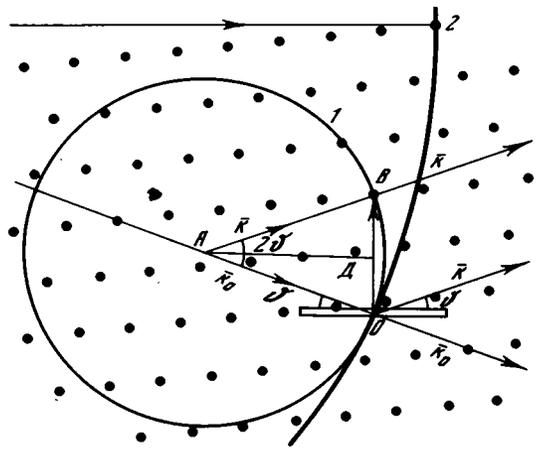
$$2 \sin \vartheta / \lambda = n/d(hkl) = 1/d(nh \ nk \ nl). \quad (1.29)$$

Сравнивая (1.28) и (1.29), видим, что  $H = 1/d(nh \ nk \ nl)$ . Следовательно, вектор  $\vec{H}$ , изображенный на рис. 5, — не что иное, как вектор обратной решетки, и его конец — узел с индексами  $nh \ nk \ nl$ . Таким образом, условие дифракции выполняется, если вектор обратной решетки, проведенный из начала координат к какому-либо узлу, может служить основанием равнобедренного треугольника со сторонами длиной  $1/\lambda$ , ориентированными по  $\vec{k}_0$  и  $\vec{k}$ .

Из точки  $A$  как из центра проведем сферу радиусом  $1/\lambda$  (рис. 5). Очевидно, что любые отрезки, соединяющие начало координат обратной решетки с произвольной точкой на поверхности сферы, — основания равнобедренных треугольников с третьей вершиной в центре сферы. Однако дифракционный эффект будет возникать только тогда, когда на сфере находится узел обратной решетки (рис. 5). Это утверждение, вообще говоря, справедливо только для идеально бездефектных и достаточно крупных кристаллов.

Таким образом, чтобы выяснить, какие узловы плоскости будут находиться в отражающем положении, если известна ориентация кристаллической решетки по отношению к направлению падающей волны, следует построить обратную решетку, провести в ее начало вектор  $\vec{k}_0$  длиной  $1/\lambda$  и из другого конца этого вектора, как из центра, построить сферу радиусом  $1/\lambda$ . Все узлы обратной решетки на поверхности сферы будут соответствовать плоскостям прямой решетки, находящимся в отражающем положении (при данной ориентации кристалла к падающему пучку). Построенную рассмотренным способом сферу называют сферой отражения или сферой Эвальда, который первый ввел ее в практику структурно-дифракционных исследований. Если из центра сферы отражения провести векторные отрезки

Рис. 5. Геометрия дифракционной картины при использовании обратной решетки и сферы отражения для случая рентгеновских лучей (1) и для электронов (2)



к узлам, находящимся на ее поверхности, то их направления будут характеризовать направления  $\vec{k}$  соответствующих дифракционных лучей. Поэтому в векторной форме условие дифракции имеет вид:  $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{H}_{hkl}$ .

Важно помнить, что начало координат обратной решетки всегда находится на поверхности сферы отражения, тогда как точка "выхода"

дифрагированных пучков совпадает с центром этой сферы. Существенно при этом, что взаимное расположение векторов  $\vec{k}$  и  $\vec{k}_0$  сохраняется в направлениях дифракционных пучков реальной дифракционной картины.

Для того чтобы различные сетчатые плоскости кристалла оказались в отражающем положении, необходимо, чтобы соответствующие узлы обратной решетки попали на поверхность сферы отражения. При постоянной длине волны этого можно достигнуть путем изменения либо ориентации кристалла и соответственно обратной решетки при постоянном направлении  $\vec{k}_0$  первичного пучка, либо направления  $k_0$  при фиксированном положении кристалла.

При фиксированной взаимной ориентировке кристалл – первичный пучок существенное значение для возникновения дифракционного эффекта имеют длины волн  $\lambda$  и параметры кристаллической решетки. Очевидно, что чем больше параметры элементарной ячейки, тем меньше в масштабе  $1/\lambda$  расстояние между узлами обратной решетки и тем выше вероятность пересечения каких-то из этих узлов сферой Эвальда. С другой стороны, длина волны определяет степень кривизны сферы отражения. Чем меньше кривизна сферы, тем больше узлов обратной решетки может попасть на ее поверхность. Для рентгеновских лучей длины волн лежат в пределах 0,7–2,5 Å, тогда как для быстрых электронов длина волны обычно меньше 0,05 Å. Хотя параметры элементарных ячеек для разных кристаллических веществ варьируют в широких пределах, тем не менее, они практически всегда больше 3 Å. Таким образом, радиус сферы Эвальда в случае рентгеновских лучей лишь на немного больше расстояний между узлами обратной решетки, при дифракции же электронов сферу отражения в ряде случаев можно аппроксимировать плоскостью, что существенно облегчает геометрический анализ электронограмм.

**ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ  
ВЕЩЕСТВАМИ В КИНЕМАТИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ.  
ИНТЕНСИВНОСТЬ ДИФРАКЦИОННЫХ ОТРАЖЕНИЙ**

**КОРПУСКУЛЯРНО-ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОНОВ**

Электроны представляют собой отрицательно заряженные частицы, обладающие волновыми свойствами. Поток электронов, движущийся со скоростью  $u$ , характеризуется длиной волны  $\lambda$ , которая связана с их импульсом  $p = mu$  соотношением

$$\lambda = h/mu.$$

Изменение из-за релятивистских эффектов массы движущегося электрона  $m$  по сравнению с его массой покоя  $m_0$  описывается уравнением

$$m = \frac{m_0}{(1 - u^2/c^2)^{1/2}} = \frac{m_0}{(1 - \beta^2)^{1/2}},$$

где  $\beta = u/c$ , а  $c$  — скорость света.

Кинетическая энергия  $E_{\text{кин}}$  электрона определяется величиной ускоряющей разности потенциалов  $V$ , так как

$$E_{\text{кин}} = mc^2 - m_0c^2 = eV. \quad (2.1)$$

С учетом приведенных соотношений получим:

$$\lambda = \lambda_0(1 + eV/2m_0c^2)^{1/2}, \quad (2.2)$$

где  $\lambda_0 = h/(2m_0eV)^{1/2} = 12,225/\sqrt{V}$  — нерелятивистская длина волны электронов, равная  $0,037 \text{ \AA}$  при  $V = 100 \text{ кв}$  и  $0,00867 \text{ \AA}$  при  $V = 1 \text{ Мв}$ . Очевидно, что особенности взаимодействия пучка электронов с кристаллическими объектами определяются как отрицательным зарядом электронов, так и их волновыми свойствами. Для более детального обсуждения этих особенностей необходимо ознакомиться с явлениями интерференции и дифракции.

**КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ ВОЛН КРИСТАЛЛАМИ**

Если рассеивающий объект представляет собой совокупность дискретных материальных частиц, атомов, ионов, характеризующихся определенной способностью рассеивать падающее волновое излучение, то процесс дифракции волн кристаллическим веществом можно представить следующим образом. Под действием первичного пучка каждый атом становится источником вторичных сферических волн. В кинематической теории предполагается, что амплитуда вторичных рассеянных волн намного меньше амплитуды исходной возбуждающей волны, процесс рассеяния не сопровождается изменением длины волны, повторное рассеяние уже рассеянных волн отсутствует или им можно пренебречь. Вторичные волны, распространяясь во все стороны с фазовыми соотношениями, определяемыми геометрией взаимного расположения рассеивающих центров, интерферируют между собой. Результат интерференции вторичных волн можно учесть следующим образом.

На рис. 6 изображены два рассеивающих атома, один из которых находится в начале координат, а положение другого определяется вектором  $\vec{r}$ . Пусть направление падающей плоской волны задается волновым вектором  $\vec{k}_0$ , а рассеянной —

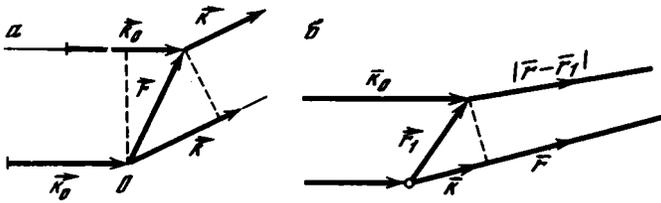


Рис. 6. Возникновение разности хода между падающей и рассеянной волнами  
 а — для двух рассеивающих центров; б — для двух рассеивающих центров при наблюдении эффекта на расстоянии, на много большем, чем расстояние  $r_1$  между этими центрами [7]

вектором  $\vec{k}$ . Нетрудно видеть, что путь, пройденный падающей волной до рассеивающего атома в положении  $\vec{r}$ , на  $r \cos \vartheta_0$  больше, чем ее путь до атома в начале координат. Напротив, путь вторичной волны, рассеянной в точке  $\vec{r}$ , на  $r \cos \vartheta$  короче пути волны, рассеянной атомом в начале координат.

Таким образом, пути, пройденные лучами, рассеянными в точке  $\vec{r}$  и начале координат, отличаются на отрезок

$$\Delta = r \cos \vartheta_0 - r \cos \vartheta = \lambda (\vec{k}_0 - \vec{k}, \vec{r}).$$

Поскольку разность хода обуславливает их смещение по фазе на величину

$$\gamma = (2\pi/\lambda) \Delta = 2\pi (\vec{k}_0 - \vec{k}, \vec{r}),$$

волны, рассеянные в точке  $\vec{r}$ , будут отставать по фазе от волн, рассеянных в начале координат, на эту величину  $\gamma$ .

Если фазовый множитель волны, рассеянной атомом в начале координат, при наблюдении в некоторой точке  $R$  имеет вид

$$\exp 2\pi i \vec{k} (\vec{R} - \vec{u}t),$$

то для волны, рассеянной в точке  $\vec{r}$ , он равен

$$\exp 2\pi i \vec{k} (\vec{R} - \vec{u}t) \exp 2\pi i (\vec{k} - \vec{k}_0, \vec{r}). \quad (2.3)$$

При изучении дифракционных эффектов нас не интересуют временные характеристики волновых функций, поскольку для рентгеновских лучей и электронов взаимное расположение атомов в кристалле представляет статичную конфигурацию из-за того, что их период колебаний намного меньше периода тепловых колебаний атомов. По этой причине можно учитывать лишь второй сомножитель в выражении (2.3), который зависит от геометрии взаимного расположения атомов в кристалле.

Если атом в положении  $\vec{r}_j$  характеризуется рассеивающей способностью  $f_j$ , то амплитуда рассеянной им волны равна

$$f_j \exp 2\pi i (\vec{k} - \vec{k}_0, \vec{r}_j). \quad (2.4)$$

Амплитуда волны, рассеянной всей совокупностью атомов в объеме кристалла, может быть представлена в виде:

$$A(\vec{s}) = \sum_f f_j \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r}_j, \quad (2.5)$$

где  $\vec{s} = \vec{k} - \vec{k}_0$ .

Вектор  $\vec{s}$ , так же как  $\vec{k}_0$  и  $\vec{k}$ , имеет размерность, обратную размерности вектора  $\vec{r}$ . И если распределение рассеивающих центров в пространстве реального объекта задается с помощью вектора  $\vec{r}$ , то распределение амплитуды рассеянных волн можно рассматривать в обратном пространстве, которое характеризуется вектором  $\vec{s}$ .

Интенсивность рассеянных волн равна произведению  $A(\vec{s})$  на ее комплексно-сопряженную величину, т.е.

$$I(\vec{s}) = \sum_i \sum_j f_i f_j \exp 2\pi i (\vec{s}, \vec{r}_j - \vec{r}_i). \quad (2.6)$$

Таким образом, если в рассматриваемой совокупности атомов известны их рассеивающие способности и геометрическое расположение, то по формуле (2.6) можно заранее подсчитать те дифракционные эффекты, которые должны наблюдаться для данного объекта в экспериментальных условиях. В данном случае распределение рассеивающих центров в объекте может быть произвольным.

В кристаллических телах электроны рассеиваются электростатическим потенциалом, значения которого могут быть охарактеризованы с помощью непрерывной функции  $\varphi(\vec{r})$ . Произведение  $\varphi(r) dV_r$  определяет потенциал в элементе объема  $dV_r$ , положение которого задается вектором  $\vec{r}$ . Фактически эта величина характеризует рассеивающую способность элемента объема  $dV_r$ . Естественно, что распределение  $\varphi(\vec{r})$  непосредственно связано с распределением рассеивающих центров в объекте, так как максимумы этой функции совпадают с центрами тяжести атомов. Суммарная амплитуда волн, дифрагированных на объекте, который характеризуется непрерывной функцией  $\varphi(\vec{r})$ , находится так же, как и в случае дискретных атомов – путем сложения волн, рассеянных всем объемом кристалла, т.е.

$$A(\vec{s}) = \int_V \varphi(\vec{r}) \exp 2\pi i(\vec{k} - \vec{k}_0, \vec{r}) dV. \quad (2.7)$$

Выражение (2.7) универсально в том отношении, что позволяет подсчитать амплитуду рассеяния при любом  $\vec{s}$  в случае произвольного объекта (атома, молекулы, кристалла), для которого известно распределение  $\varphi(\vec{r})$ . Например, когда задано распределение электростатического потенциала в пределах элементарной ячейки, то ее рассеивающая способность равна

$$\Phi(\vec{s}) = \int_{V_0} \varphi(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r} dV_0. \quad (2.8)$$

По своей математической форме выражения (2.7) и (2.8) представляют интегралы Фурье, и по этой причине, как показано ниже, основные положения теории дифракции электронов могут быть выведены из теории интегралов и рядов Фурье.

До сих пор мы рассматривали объект как какую-то произвольную совокупность рассеивающих центров или как некое непрерывное распределение рассеивающей материи. Учтем теперь решетчатое состояние кристаллов. Пусть тройка векторов  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  характеризует элементарную ячейку. Совместим начало координат всего кристалла с началом координат какой-либо фиксированной ячейки. Тогда положение  $n$ -й элементарной ячейки можно охарактеризовать вектором

$$\vec{r}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}.$$

В каждой элементарной ячейке атомы расположены совершенно одинаково, и положение какого-либо  $j$ -го атома можно задать вектором  $\vec{r}_j$ , проведенным из начала координат ячейки к этому атому, причем

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c},$$

где  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  – относительные, т.е. выраженные в долях параметров ячейки, координаты  $j$ -го атома. Таким образом, положение произвольного  $j$ -го атома в  $n$  ячейке кристалла определяется суммой векторов  $\vec{r}_n$  и  $\vec{r}_j$ , а амплитуда рассеяния этим атомом в соответствии с (2.4) может быть представлена в виде:

$$f_j \exp 2\pi i(\vec{s}, \vec{r}_n + \vec{r}_j).$$

Суммируя полученное выражение по всем атомам в пределах ячейки и затем по всем ячейкам в пределах объема кристалла, получим суммарную амплитуду рассеяния:

$$A(\vec{s}) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \sum_j f_j \exp 2\pi i(\vec{s}, \vec{r}_n + \vec{r}_j).$$

Множитель  $f_j \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r}_j$  не зависит от  $n$  и может быть вынесен за знак суммирования по  $n_j$  или

$$A(\vec{s}) = \sum_j f_j \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r}_j \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r}_n. \quad (2.9)$$

Первый сомножитель в выражении (2.9) характеризует вклад в рассеяние одной элементарной ячейки. Он называется структурной амплитудой и обозначается через  $\Phi(\vec{s})$ , т.е.

$$\Phi(\vec{s}) = \sum_j f_j \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r}_j. \quad (2.10)$$

В этих условиях

$$A(\vec{s}) = \Phi(\vec{s}) \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r}_n. \quad (2.11)$$

Этот весьма примечательный и важный результат показывает, что описание дифракции волн на кристаллических телах можно заменить описанием дифракции на кристаллических решетках, приписывая каждому узлу рассеивающую способность, которой обладает группа атомов, определенным образом расположенных в элементарной ячейке. При этом существенно, что все узлы кристаллической решетки имеют одинаковую рассеивающую способность в направлении  $\vec{s}$ . Следует подчеркнуть, что данный вывод имеет общее значение. Очень часто задача упрощается, если в качестве рассеивающего центра выбирается достаточно крупная атомная конфигурация, например, двумернонепрерывные слои конечной толщины.

Второй сомножитель в выражениях (2.9) и (2.11) называется интерференционной функцией или функцией формы и обозначается через

$$D(\vec{s}) = \sum_n \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r}_n. \quad (2.12)$$

Таким образом, суммарную амплитуду, рассеянную кристаллической решеткой, можно рассматривать как произведение структурной амплитуды на интерференционную функцию, т.е.

$$A(\vec{s}) = \Phi(\vec{s}) D(\vec{s}).$$

Зададим вектор  $\vec{s}$  непрерывными относительными координатами  $x^*$ ,  $y^*$ ,  $z^*$  в системе, определяемой тройкой векторов  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  обратного пространства, которые связаны с векторами  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  кристаллической решетки уравнениями (1.18) и (1.19), т.е.

$$\vec{s} = x^* \vec{a}^* + y^* \vec{b}^* + z^* \vec{c}^*. \quad (2.13)$$

В этих условиях нетрудно убедиться, что

$$\vec{r}_n \vec{s} = x^* n_1 + y^* n_2 + z^* n_3, \quad (2.14)$$

$$\vec{r}_j \vec{s} = x^* x_j + y^* y_j + z^* z_j. \quad (2.15)$$

Тогда

$$\Phi(\vec{s}) = \sum_j f_j \exp 2\pi i (x^* x_j + y^* y_j + z^* z_j),$$

$$D(\vec{s}) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \exp 2\pi i (x^* n_1 + y^* n_2 + z^* n_3).$$

Проанализируем подробнее интерференционную функцию, которую удобно переписать в виде:

$$D(x^* y^* z^*) = \sum_{n_1} \exp 2\pi i x^* n_1 \sum_{n_2} \exp 2\pi i y^* n_2 \sum_{n_3} \exp 2\pi i z^* n_3. \quad (2.16)$$

В выражении (2.16) каждый из трех множителей представляет собой геометрическую прогрессию со знаменателями  $\exp 2\pi i x^*$ ,  $\exp 2\pi i y^*$  и  $\exp 2\pi i z^*$  соответственно. Следовательно,

$$\sum_{n_1=0}^{N_1-1} \exp 2\pi i x^* n_1 = \frac{\exp 2\pi i N_1 x^* - 1}{\exp 2\pi i x^* - 1} = \frac{\sin \pi N_1 x^*}{\sin \pi x^*} \exp -\pi i (N_1 - 1) x^*.$$

Суммирование производится по числу ячеек  $N_1$ , которые содержатся в кристалле вдоль оси  $a$ .

Квадрат функции  $D(x^*y^*z^*)$  называется интерференционным фактором и имеет вид:

$$D^2(x^*y^*z^*) = \frac{\sin^2 \pi N_1 x^*}{\sin^2 \pi x^*} \frac{\sin^2 \pi N_2 y^*}{\sin^2 \pi y^*} \frac{\sin^2 \pi N_3 z^*}{\sin^2 \pi z^*}. \quad (2.17)$$

Если учесть, что  $x^* = \vec{s} \vec{a}$ ,  $y^* = \vec{s} \vec{b}$ ,  $z^* = \vec{s} \vec{c}$  [эти соотношения – следствие (2.13) и (1.19)], то

$$D^2(\vec{s}) = \frac{\sin^2 \pi N_1 (\vec{s} \vec{a})}{\sin^2 \pi (\vec{s} \vec{a})} \frac{\sin^2 \pi N_2 (\vec{s} \vec{b})}{\sin^2 \pi (\vec{s} \vec{b})} \frac{\sin^2 \pi N_3 (\vec{s} \vec{c})}{\sin^2 \pi (\vec{s} \vec{c})}. \quad (2.18)$$

Каждый из множителей в выражениях (2.17) и (2.18) представляет собой периодическую функцию с весьма примечательными свойствами, совокупность которых в значительной степени определяет характерные черты дифракционных картин от кристаллических веществ.

В качестве примера рассмотрим свойства первого множителя в выражении (2.17):

$$D^2(x^*) = \frac{\sin^2 \pi N_1 x^*}{\sin^2 \pi x^*}. \quad (2.19)$$

При  $x^* = 1/N_1, 2/N_1 \dots (nN_1 + m)/N_1$  (здесь  $m$  и  $n$  – простые целые числа, но  $m \neq 0$ ), значение  $D^2(x^*) = 0$ , так как нулю равен числитель выражения (2.19). В случае, если  $x^* = 0, 1, 2 \dots h$ , нулю равняются и числитель, и знаменатель. Для раскрытия неопределенности дважды воспользуемся правилом Лопителя и получим:

$$N_1^2 \frac{\cos 2\pi N_1 x^*}{\cos 2\pi x^*}.$$

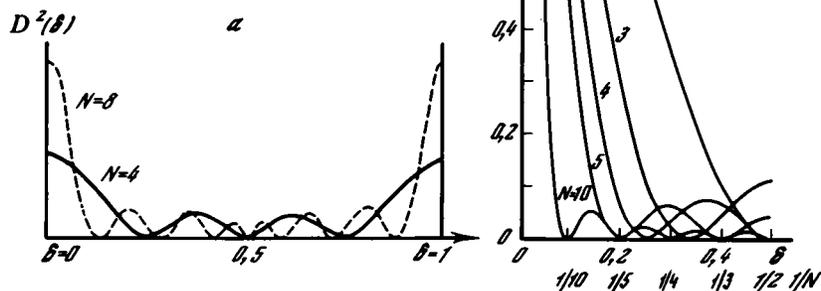
Следовательно, при  $x^* = h$  значение  $D^2(x^*) = D^2(h) = N_1^2$ . Таким образом, функция  $D^2(x^*)$  периодически повторяется и равна  $N_1^2$  при целых значениях  $x^*$ .

На рис. 7 приведены фрагменты двух кривых  $D^2(x^*)$  при  $N_1 = 4$  и 8. Хорошо видно, что между главными максимумами высотой в 16 и 64 соответственно располагаются более слабые побочные максимумы. При  $N_1 = 4$  между двумя соседними максимумами находятся два, а при  $N_1 = 8$  – шесть побочных максимумов. В связи с тем, что  $D^2(x^*)$  – периодическая функция, каждый основной максимум может служить началом координат, и в этих условиях  $D^2(x^*) = D^2(h + \delta) = D^2(\delta)$ . Поэтому для функции  $D^2$  удобно в качестве аргумента вместо  $x^*$  использовать значение  $\delta$ , которое меняется от 0 до 1 в пределах между каждыми двумя последовательными основными максимумами (величина  $\delta$  выражена в долях соответствующего периода, в данном случае  $a^*$ ). При этом

$$D^2(\delta) = \frac{\sin^2 \pi N_1 \delta}{\sin^2 \pi \delta}. \quad (2.20)$$

Анализ функции (2.20) показывает, что побочные максимумы располагаются при  $\delta = (2n + 1)/2N_1$ , величина этих максимумов убывает с увеличением  $n$  по

Рис. 7. Зависимость интерференционного фактора от  $N$   
 а — кривые  $D^2(x^*)$  при  $N = 4$  и  $8$ , б — изменение вида кривых  $\{D^2(\delta)/N^2\}$  при разных  $N$  [125]



закону  $4N_1^2/(2n+1)^2$ . Общее число побочных максимумов равно  $N_1 - 2$ . Функция  $D^2(\delta)$  центросимметрична с центрами симметрии при  $\delta = 0$  и  $1/2$ . Поэтому для построения  $D^2(\delta)$  достаточно интервал  $0 \leq \delta \leq 1/2$ . Гювен [125] предложил для численных расчетов и графических изображений использовать нормированную функцию  $D^2(\delta)/N^2$ , величина которой при  $\delta = 0$  всегда равна 1 независимо от  $N$ . На рис. 7, б, заимствованном из работы Гювена, видно, как изменяется распределение  $D^2(\delta)/N^2$  для разных  $N$ . Из рисунка нетрудно видеть, что расстояние от основного максимума до первого нуля равно в долях периода  $1/N_1$ , а в абсолютных единицах  $a^*/N_1$ . Очевидно, что эта же величина определяет полуширину главных максимумов. Отметим, что побочные максимумы в два раза уже основных.

Таким образом, у одномерной функции  $D^2(x^*)$  все основные максимумы, расположенные с периодом повторяемости  $a^*$ , имеют одинаковую форму и высоту независимо от конкретной конфигурации атомов в пределах ячейки данного размера и формы. Полуширина главных максимумов обратно пропорциональна длине кристалла в направлении периода повторяемости  $a$ , а их высота обратно пропорциональна квадрату числа ячеек, содержащихся в этом направлении. В связи с этим при достаточно больших  $N$  интенсивностью побочных максимумов можно пренебречь и считать, что функция  $D^2(x^*)$  близка нулю при всех значениях  $x^*$ , кроме тех, которые равны простым целым числам. Важно помнить, что интерференционный фактор индифферентен к особенностям конкретной кристаллической структуры объектов, если они характеризуются свойствами однородности и периодичности, т.е. их можно описать с помощью кристаллической решетки. Ниже показано, что протяженность и форма максимумов интерференционного фактора чувствительны к некоторым типам нарушений структурной периодичности кристаллов.

Очевидно, что результаты, полученные из анализа одного из сомножителей трехмерной интерференционной функции  $D^2(x^*y^*z^*)$ , в равной мере применимы и к двум другим. В этих условиях при достаточно больших размерах кристаллов функция  $D^2(x^*y^*z^*)$  будет отличаться от нуля только в том случае, если одновременно выполняются три условия:  $x^* = h$ ,  $y^* = k$ ,  $z^* = l$ , где  $hkl$  — любые целые числа.

Поскольку интенсивность дифрагированного излучения прямо пропорциональна  $D^2(x^*y^*z^*)$  [см. выражения (2.6) и (2.9)], ее значения отличны от нуля в строго определенных направлениях при вполне определенной ориентации кристал-

лической решетки по отношению к направлению первичного пучка. Условия, при которых происходит дифракция, определяются уравнениями:

$$\begin{aligned}x^* &= \vec{s} \vec{a} = (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{a} = \frac{(a \cos \alpha - a \cos \alpha_0)}{\lambda} = h, \\y^* &= \vec{s} \vec{b} = (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{b} = \frac{(b \cos \beta - b \cos \beta_0)}{\lambda} = k, \\z^* &= \vec{s} \vec{c} = (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{c} = \frac{(c \cos \gamma - c \cos \gamma_0)}{\lambda} = l.\end{aligned}\tag{2.21}$$

Здесь  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  — углы, под которыми падает первичный пучок к узловым прямыми, параллельным осевым векторам  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  соответственно, а  $\alpha, \beta, \gamma$  — углы между этими векторами и дифрагированным лучом. Другими словами, в уравнениях (2.21) углы  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  задают ориентацию кристаллической решетки по отношению к первичному пучку, а углы  $\alpha, \beta, \gamma$  характеризуют направление дифрагированных лучей. Возможные значения углов  $\alpha, \beta, \gamma$  при прочих заданных условиях определяются значениями  $hkl$ .

Каждому уравнению в (2.21) отвечает конус дифрагированных лучей, рассеянных параллельными узловыми прямыми, с углом при вершине  $2\alpha, 2\beta, 2\gamma$  соответственно для прямых, параллельных  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ . Действительно, в соответствии с условиями (2.21), образующие конуса ориентированы по отношению к рассеивающей узловой прямой так, что разность хода вторичных волн равна целому числу длин волн. В трехмерном пространстве отличная от нуля интенсивность возникает только в том случае, когда три конуса дифрагированных волн, рассеянных узловыми прямыми, параллельными  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ , пересекутся по одному направлению. При этом будет достигнуто одновременное выполнение всех трех условий, определяемых уравнениями (2.21). Соответствующий дифракционный луч характеризуется индексами  $hkl$ . Отметим, что вероятность одновременного пересечения по одному направлению трех конусов невелика, так как в общем случае любое направление в пространстве определяется лишь двумя углами, т.е. пересечением двух конусов. Поэтому при известных параметрах кристаллической решетки совместное решение системы уравнений (2.21) возможно либо при определенных  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ , либо при определенном подборе длины волны. В целом оперирование с шестью углами для нахождения направления каждого дифракционного луча представляет неоправданно сложную задачу.

В то же время имеется возможность определять искомое направление дифракционного максимума  $\vec{k}$  с помощью только одного векторного уравнения

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = ha^* + kb^* + lc^*,\tag{2.22}$$

эквивалентного трем скалярным уравнениям (2.21), которые можно получить, последовательно умножая (2.22) на  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ . Правая часть уравнения (2.22) равна вектору обратной решетки, если  $hkl$  — целые числа, которые могут содержать общие множители. С помощью сферы отражения, как уже было описано выше, можно исключительно простым и геометрически наглядным способом выразить зависимость между взаимными ориентировками вектора обратной решетки  $\vec{H}_{hkl}$ , жестко связанного с системой отражающих плоскостей, падающего  $\vec{k}_0$  и дифрагированного  $\vec{k}$  лучей.

Продолжим анализ интерференционной функции уже не с точки зрения определения дифракционных направлений, а в аспекте ее, если можно так выразиться, "внутреннего" строения. Так как функция  $D^2(x^*y^*z^*)$  задана в координатах обратного пространства, на основании полученных выше данных можно сказать, что ее значения близки или равны нулю во всех точках обратного пространства за исключением тех, координаты которых, выраженные в долях периодов ячейки  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ , харак-

теризуются простыми целыми числами, т.е.  $x^* = h$ ,  $y^* = k$ ,  $z^* = l$ . Эти особые точки описываются радиусом-вектором

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*.$$

Поскольку выбор векторов  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  был осуществлен в соответствии с уравнениями (1.18) и (1.19), очевидно, что интерференционную функцию можно рассматривать как обратную решетку, в узлах которой могут выполняться дифракционные условия.

Интенсивность дифрагированных волн определяется не только функцией  $D^2(x^*y^*z^*)$ , но и структурным фактором, т.е. квадратом амплитуды рассеяния одной элементарной ячейки  $|\Phi(x^*y^*z^*)|^2$ . Эта функция, как будет показано в дальнейшем, непрерывная и достаточно медленно меняющаяся в координатах обратного пространства  $x^*$ ,  $y^*$ ,  $z^*$ . При взаимодействии с интерференционной функцией последняя "гасит", т.е. уменьшает практически до нуля все значения  $|\Phi(x^*y^*z^*)|^2$  за исключением совокупности точечных максимумов, положение которых описывается вектором с целочисленными координатами в системе, задаваемой векторами  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$ . По этой причине функция  $|\Phi(x^*y^*z^*)|^2$  дает вклад в дифракционную картину в виде дискретного набора значений при

$$|\Phi(hkl)|^2 = \left| \sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right|^2. \quad (2.23)$$

Другими словами, в обратной решетке, в которую превращает дифракционное пространство интерференционный фактор, каждый узел  $hkl$  имеет свой "вес", определяемый величиной  $\Phi^2(hkl)$ .

Интерференционный фактор часто называют функцией формы или форм-фактором. Это связано с тем, что протяженность и форма узлов обратной решетки непосредственно связана с внешней формой кристалла. Проиллюстрируем сказанное примерами.

Пусть в качестве объекта используется кристалл в форме параллелепипеда, ребра которого совпадают по направлению с тройкой основных векторов  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  ортогональной ячейки, а их длины равны  $A_1 = N_1 a$ ,  $A_2 = N_2 b$ ,  $A_3 = N_3 c$ . Из приведенного выше рассмотрения следует, что в каждом узле обратной решетки расстояние от его центра, т.е. максимального значения интерференционной функции в точке  $hkl$ , до первых минимумов равны  $a^*/N_1 = 1/A_1$  вдоль оси  $a^*$ ,  $b^*/N_2 = 1/A_2$  вдоль оси  $b$ ,  $c^*/N_3 = 1/A_3$  вдоль оси  $c$ . Следовательно, протяженность узлов обратно пропорциональна линейным размерам кристалла. Аналогичная зависимость сохраняется для любых направлений относительно узла обратной решетки. Например, в направлении  $[111]$  размеры узлов (от минимума до максимума) равны  $(a^2 + b^2 + c^2)^{-1/2}$ , а в направлении  $[110]$  равны  $(a^2 + b^2)^{-1/2}$  и т.д.

Взаимоотношения между формой кристалла и узлами обратной решетки показаны на рис. 8. Если кристалл имеет форму тонкой пластинки, то узлы обратной решетки будут вытянуты в направлении нормали  $\vec{n}$  к ее поверхности в тем большей степени, чем тоньше пластинка. В предельном случае двумерной решетки возникнет также двумерная обратная решетка, узлы  $hk$  которой вытянуты в форме стержней параллельно  $\vec{n}$ . Поперечное сечение этих стержней определяется размерами и формой той области, в которой заключена рассматриваемая двумерная решетка. Кристалл в форме узкого цилиндра будет иметь узлы обратной решетки в форме тонких дисков, диаметр которых обратно пропорционален диаметру цилиндрического кристалла (см. рисунок).

Еще раз подчеркнем, что форма всех узлов обратной решетки одинакова и зависит только от размеров и формы рассматриваемого объекта. Это утверждение утрачивает силу лишь в определенных случаях структурной неупорядоченности кристаллических веществ, нарушающей их трехмерную периодичность.

В связи с тем, что узлы обратной решетки в дифракционном пространстве имеют конечные размеры и форму, при анализе интенсивностей дифракционных

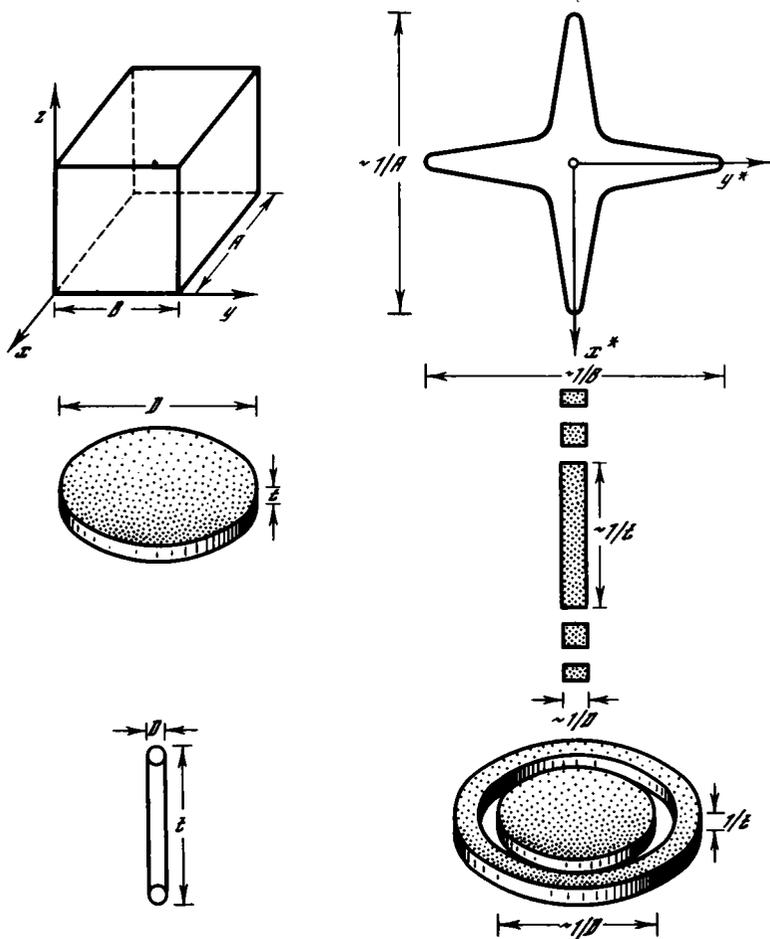


Рис. 8. Зависимость между геометрической формой кристалла и узла обратной решетки [58]

максимумов следует учитывать как максимальную, так и интегральную интенсивность, сосредоточенную в объеме узла обратной решетки. Для кристалла в форме параллелепипеда в центрах узлов обратной решетки функция  $D^2(hkl) = N_1^2 N_2^2 N_3^2$ , и, следовательно, максимальная интенсивность в этих точках равна

$$I_m(hkl) = N^2 \Phi^2(hkl), \quad (2.24)$$

где  $N$  – общее число ячеек в кристалле. Выражение (2.24) справедливо для кристаллов любой формы.

Для того чтобы получить интегральную характеристику интенсивности, необходимо проинтегрировать каждый из трех сомножителей в выражении (2.18) в пределах, задаваемых положениями ближайших минимумов:

$$\int_{-a^*/N_1}^{a^*/N_1} \frac{\sin^2 \pi N_1 \delta_1}{\sin^2 \pi \delta_1} d\delta_1 \approx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \pi N_1 \delta_1}{\sin^2 \pi \delta_1} d\delta_1 = a^* N_1 = \frac{A_1}{a^2}. \quad (2.25)$$

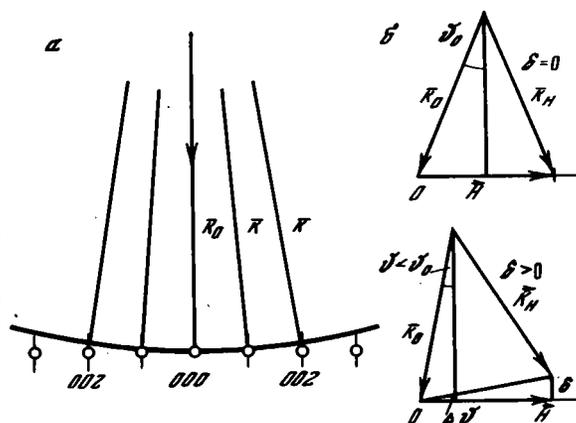
Следовательно, интегральная интенсивность, сосредоточенная в узле обратной решетки, пропорциональна

$$I(hkl) = a^* b^* c^* N_1 N_2 N_3 \Phi^2(hkl) = (V/V_0^2) \Phi^2(hkl) = (N/V_0) \Phi^2(hkl), \quad (2.26)$$

где  $V$  – объем кристалла, а  $V_0$  – объем его элементарной ячейки.

Рис. 9. Смягчение дифракционных условий вследствие конечной протяженности узлов обратной решетки (а) и возникновение экстинкционной ошибки при отклонении от условий точной брегговской дифракции (б)

Конечная протяженность узлов обратной решетки влечет за собой серьезные последствия, приводящие к смягчению тех жестких требований, которые налагаются дифракционными условиями (2.21). На рис. 9, а изображена узловая прямая обратной решетки в случае, когда рассеивающий объект имеет форму тонкой, но достаточно протяженной в латеральных направлениях плоскопараллельной пластинки.



Узлы обратной решетки в точках с индексами  $hk$  вытянуты наподобие стержней вдоль нормали к поверхности пластинки. Для того чтобы брегговские дифракционные условия выполнялись строго, необходимо, чтобы поверхность сферы отражения точно пересекала центр каждого узла обратной решетки. Однако из-за конечной протяженности этих узлов дифракционный луч возникнет и при небольшом отклонении падающего луча от брегговского угла отражения  $\vartheta_0$ . В этом случае, как показано на рис. 9, сфера Эвальда пересечет узел не в его центре, а в каком-то участке эффективного его окружения, где интерференционная функция еще далека от нуля.

Ввиду важности данного примера с точки зрения практики микродифракционных исследований разберем варианты взаимного расположения волновых векторов  $\vec{K}_0$  и  $\vec{K}$  относительно вектора обратной решетки  $\vec{H}$  при точном и не вполне точном выполнении дифракционных условий. В качестве параметра, характеризующего степень отклонения сферы Эвальда от узла обратной решетки, удобно выбрать величину  $\delta = \delta_3 c^* = H \operatorname{tg}(\vartheta_0 - \vartheta) = H \operatorname{tg} \Delta \vartheta$  (рис. 9, б). Если узел обратной решетки расположен вне сферы Эвальда, то угол  $\vartheta$  между  $\vec{K}_0$  и отражающими плоскостями меньше брегговского угла  $\vartheta_0$  и  $\delta > 0$ . В другом случае, когда узел обратной решетки расположен внутри сферы отражения, то  $\vartheta > \vartheta_0$  и  $\delta < 0$ .

Подведем итоги. Рассмотрение в общем виде процесса дифракции волн на кристаллической решетке не только позволило сформулировать условия возникновения дифракционных направлений, но и в самой непринужденной форме привело к понятию обратной решетки. Установление прямой связи между дифракционным и обратным пространством, между интенсивностью отражения с индексами  $hkl$  и соответствующим узлом обратной решетки с "весом"  $\Phi^2(hkl)$ , между направлением дифракционного луча, системой отражающих плоскостей и вектором обратной решетки — все это необходимые предпосылки для успешной интерпретации дифракционных картин.

### ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОНА В СРЕДЕ, УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА, ЕГО РЕШЕНИЕ В КИНЕМАТИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

До сих пор мы игнорировали природу излучения и конкретный характер его взаимодействия с веществом, поскольку для кинематической теории дифракции на кристаллических решетках вполне достаточными оказались представления волновой оптики. Результаты кинематической теории полностью применимы и в случае электронов при геометрическом анализе дифракционных картин. Однако, чтобы использовать данные дифракции электронов при структурных исследованиях, необходимо более полно оценить факторы, влияющие на интенсивность рефлексов, учитывая при этом физическую картину взаимодействия излучения с веществом.

В случае электронов на первый план выступают специфические квантовомеханические свойства частиц. Приходится считаться с тем фактом, что механизм взаимодействия с веществом заряженных частиц и нейтральных фотонов разный: электроны рассеиваются кулоновским потенциалом, а рентгеновские лучи — электронными оболочками атомов. Последствия этого — прежде всего в различной степени взаимодействия электронов и рентгеновских лучей с веществом. В кинематическом приближении принимается слабость вторичных рассеянных волн и пренебрегают их дальнейшим рассеиванием. Амплитуда вторичных волн рентгеновских лучей значительно меньше, чем электронов, взаимодействующих с веществом значительно сильнее. Соответственно в случае электронов можно ожидать худшего выполнения результатов кинематической теории. Необходимость учета вторичного рассеяния уже рассеянных электронов настолько усложняет задачу, что она применительно к электронографическому структурному анализу все еще ждет своего полного разрешения. Однако даже в кинематическом приближении, но с учетом физической природы взаимодействия электронов с веществом, можно установить основные особенности, отличающие структурный анализ, основанный на дифракции электронов.

Поведение электрона в среде целесообразно описывать с помощью уравнения Шредингера, которое, по существу, является квантовомеханическим аналогом основного уравнения волновой оптики:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}, \quad (2.27)$$

где  $x, y, z$  — декартовы координаты,  $t$  — время,  $u$  — скорость распространения волны. Функция  $\Psi$  описывает поведение волны, если является решением уравнения (2.27).

Для определения скорости движения электронов  $u$  воспользуемся выражениями  $\lambda = h/mu$  и  $E = h\nu$ . Кинетическая энергия электрона  $mu^2/2$  равна разности между полной и потенциальной энергиями, т.е.  $mu^2/2 = E - U$ .

Отсюда

$$u = \lambda \nu = \frac{E}{[2m(E - U)]^{1/2}}.$$

Подставляя это выражение в уравнение (2.27), получим:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{2m(E - U)}{E^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}. \quad (2.28)$$

Решением уравнения (2.28) может быть плоская волна типа

$$\Psi(\vec{r}, t) = c \exp 2\pi i \vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{u}t) = \Psi(xyz) \exp - 2\pi i \vec{k} \cdot \vec{u}t. \quad (2.29)$$

Здесь в форме  $\Psi(xyz)$  выделена пространственная составляющая волны  $\Psi(\vec{r}, t)$ .

После подстановки (2.29) в (2.28) получается уравнение Шредингера:

$$\nabla^2 \Psi(xyz) + (8\pi^2 m/h^2)(E - U) \Psi(xyz) = 0. \quad (2.30)$$

Особенность выражения (2.30) в том, что оно в явном виде содержит потенциальную энергию электрона, которая может быть непосредственно связана с потенциалом объекта. Действительно, попадая в объект с потенциалом  $\varphi(\vec{r})$ , электрон приобретает потенциальную энергию  $U(\vec{r}) = -e\varphi(\vec{r})$ , что и приводит к явлениям рассеяния.

$\Psi(\vec{r})$  или  $\Psi(xyz)$  описывает волновые свойства электрона, зависящие только от координат, и называется волновой функцией. Физическая интерпретация волновой функции состоит в следующем. Произведение  $\Psi$  на комплексно-сопряженную величину  $\Psi^*$ , умноженное на элемент объема  $dV$ , определяет вероятность нахождения электрона в этом элементе объема. Величина  $\Psi\Psi^*$  характеризует плотность, или число электронов в единице объема.

Проще всего описать поведение электрона в вакууме, где можно положить  $U(\vec{r}) = 0$ . Решение уравнения (2.30) в этом случае представляет собой плоскую волну

$$\Psi_0 = c_0 \exp 2\pi i \vec{k}_0 \vec{r}. \quad (2.31)$$

Подставив (2.31) в (2.30), получим:

$$-4\pi^2 k_0 \Psi_0 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \Psi_0 = 0 \quad \text{и} \quad k_0 = \frac{1}{\lambda_B} = \frac{\sqrt{2mE}}{h}.$$

В данном случае  $E = eV$ , где  $V$  — величина ускоряющего напряжения. Следовательно, длина волны в вакууме зависит только от величины  $V$  и равна  $\lambda_B = h / \sqrt{2meV}$ .

При прохождении электрона через границу двух сред, например, из вакуума в кристалл, который характеризуется средним потенциалом  $\varphi_0$ , электрон приобретает потенциальную энергию  $e\varphi_0$ . Если снова искать решение в форме плоской волны, т.е.

$$\Psi = c \exp 2\pi i \vec{k} \vec{r}, \quad (2.32)$$

то после подстановки этой функции в уравнение (2.30) получим выражение волнового числа в среде:

$$\lambda = 1/k = h / \sqrt{2m(E + e\varphi_0)}. \quad (2.33)$$

Другими словами, переход электронов из вакуума в кристалл сопровождается изменением длины волны. Величина этого изменения очень мала, потому что обычно  $E$  более чем на четыре-пять порядков превышает величину  $e\varphi_0$ .

Следует отметить, что, согласно квантовомеханическим представлениям, сохранение заряда при прохождении электронных волн через границу двух сред требует выполнения следующих условий: на поверхности раздела волновые функции, распространяющиеся по обе стороны раздела, а также их производные  $\partial\Psi/\partial z$ , взятые по нормали к границе, должны быть непрерывными, т.е. при  $z = 0$

$$\Psi = \Psi_0 \quad \text{и} \quad \partial\Psi/\partial z = \partial\Psi_0/\partial z, \quad (2.34)$$

где  $\Psi_0$  и  $\Psi$  — волновые функции в вакууме и среде соответственно.

Всегда можно выбрать систему координат таким образом, чтобы волновые функции записать в виде:

$$\Psi_0 = c_0 \exp 2\pi i (k_{0x}x + k_{0z}z),$$

$$\Psi = c \exp 2\pi i (k_x x + k_z z),$$

где  $k_{0x}$ ,  $k_x$  — тангенциальные, а  $k_{0z}$ ,  $k_z$  — нормальные компоненты лежащих в одной плоскости волновых векторов  $\vec{k}_0$  и  $\vec{k}$ . Нетрудно видеть, что соблюдение граничных условий для функций  $\Psi_0$  и  $\Psi$  требует равенства значений  $\vec{k}$  и  $\vec{k}_0$ , что противоречит выражению (2.33). В этих условиях приходится предполагать, что при прохождении пучка электронов через границу двух сред возникают отраженные волны и в вакууме имеются две волны  $\Psi_0 = c_0 \exp 2\pi i (k_{0x}x + k_{0z}z) + c'_0 \exp 2\pi i (k'_{0x}x + k'_{0z}z)$ . Применив граничные условия (2.34) для этого случая, получим:

$$c = c_0 + c'_0, \quad k_z c = k_{0z} c_0 + k'_{0z} c'_0, \quad k_x = k_{0x} = k'_{0x}.$$

Из рис. 10 видно, что при равенстве тангенциальных составляющих волновых векторов

$$k_0 \sin \gamma_0 = k'_0 \sin \gamma'_0 = k \sin \gamma.$$

При  $k_0 = k'_0$  угол падения  $\gamma_0$  равен углу отражения, а показатель преломления  $\mu$  равен:

$$\mu = \frac{\sin \gamma_0}{\sin \gamma} = \frac{k}{k_0} = \left( \frac{E + e\varphi_0}{E} \right)^{1/2} \approx 1 + \frac{e\varphi_0}{2E} = 1 + 10^{-5}.$$

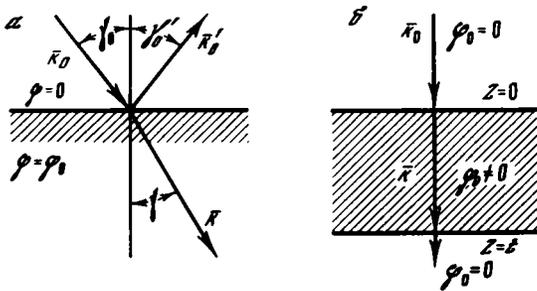


Рис. 10. Значения  $k$  и  $\gamma$  для падающей, отраженной и прошедшей через границу двух сред волн  
 $a - \gamma \neq 0$ ,  $b - \gamma = 0$

Отношение плотности потока отраженных электронов  $i'_0$  к плотности потока падающих электронов  $i_0$ , т.е. коэффициент отражения, равен [57].

$$\frac{i'_0}{i_0} = \left| \frac{c'_0}{c_0} \right|^2 = \left( \frac{\mu - 1}{\mu + 1} \right)^2 \approx 10^{-9}.$$

Таким образом, во всех случаях амплитуда отраженных волн пренебрежимо мала, и, следовательно, амплитуды падающей и прошедшей волн практически равны между собой.

При рассмотрении упругого, т.е. без изменения длины волны, рассеяния электронов в среде используются, в частности, методы последовательных приближений Борна. Предполагается, что, так как для быстрых электронов  $E \gg U$ , возмущающий потенциал кристалла настолько мал, что решения близки к тем, которые получаются в его отсутствии. В этих условиях искомая волновая функция может быть представлена в виде серии волновых функций Борна, добавление каждой из которых осуществляется на каждой новой ступени приближения, т.е.

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_0 + \Psi_1 + \Psi_2 \dots \quad (2.35)$$

Если ограничиться кинематическим приближением, т.е. считать, что амплитуда рассеянной волны  $\Psi_1$  намного меньше первичной и процессы повторных актов рассеяния пренебрежимо малы, то решение уравнения Шредингера, описывающего поведение электрона в среде, можно искать в виде

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_1, \quad (2.36)$$

где  $\Psi_0$  — волновая функция электрона в вакууме. Подставив (2.36) в (2.30) с учетом (2.31), получим:

$$\nabla^2 \Psi_1 + k_0^2 \Psi_1 = (8\pi^2 me/h^2) \varphi(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = K \varphi(\vec{r}) \Psi(\vec{r}),$$

где  $K = 8\pi^2 me/h^2$ .

В интегральной форме имеем [7]:

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_0(\vec{r}) - \frac{K}{4\pi} \int \frac{\exp 2\pi i k |\vec{r} - \vec{r}_1|}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \varphi(\vec{r}_1) \Psi(\vec{r}_1) dV_{r_1}; \quad (2.37)$$

$\vec{r}_1$  — вектор внутри рассеивающего объема,  $\vec{r}$  — вектор в точке наблюдения (рис. 6, б).

В уравнении (2.37) в подынтегральном выражении стоит искомая функция  $\Psi(\vec{r}_1) = \Psi_0(\vec{r}_1) + \Psi_1(\vec{r}_1)$ . В условиях кинематического приближения  $\Psi_1 \ll \Psi_0$  и с учетом (2.31)

$$\Psi(\vec{r}) = c_0 \exp 2\pi i \vec{k}_0 \vec{r} - \frac{K}{4\pi} \int \varphi(\vec{r}_1) c_0 \exp 2\pi i \vec{k}_0 \vec{r}_1 \frac{\exp 2\pi i k |\vec{r} - \vec{r}_1|}{r} dV_{r_1}.$$

В этой формуле по сравнению с (2.37) функция  $\Psi$  заменена на  $\Psi_0$ , в знаменателе вместо  $|\vec{r} - \vec{r}_1|$  оставлена величина  $r$ , так как  $r \gg r_1$ . Кроме того, как

показано на рис. 6, б,  $\vec{k}_0 \vec{r}_1 + k |\vec{r} - \vec{r}_1| + \vec{k} \vec{r} - \vec{k} \vec{r} = (\vec{k}_0 - \vec{k}, \vec{r}_1) + \vec{k} \vec{r}$ . Окончательно для волны, рассеянной в кристалле, имеем:

$$\Psi_1(\vec{r}) = -\frac{Kc_0}{4\pi} \frac{\exp 2\pi i k r}{r} \int \varphi(\vec{r}_1) \exp 2\pi i (\vec{k}_0 - \vec{k}, \vec{r}_1) dV_{r_1} \quad (2.38)$$

Следующие приближения в серии (2.35) могут быть получены с помощью формул типа [7]:

$$\Psi_n(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\exp 2\pi i k |\vec{r} - \vec{r}_1|}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \varphi(\vec{r}_1) \Psi_{n-1}(\vec{r}_1) dV_{r_1}$$

Ясно, что определение волновых функций методом последовательных приближений — задача, требующая проведения громоздких вычислительных работ. Физический смысл данного приближения в том, что при вычислении волновой функции рассеянных электронов по формуле (2.38) игнорируется возмущающее воздействие периодической составляющей кристалла на исходную падающую волну. Действительно, при выводе (2.38) предполагалось, что во всем рассеивающем объеме единственный источник всех вторичных волн — исходная плоская волна, для которой потенциал кристаллического поля принимался равным среднему внутреннему потенциалу  $\varphi_0$ .

Рассмотрим подробнее волновую функцию, описывающую поведение электрона в кристалле в кинематическом приближении. С учетом (2.38) имеем:

$$\Psi(\vec{r}) = c_0 \exp 2\pi i \vec{k}_0 \vec{r} + (c'_s/r) \exp 2\pi i \vec{k} \vec{r} \quad (2.39)$$

Из выражения (2.39) видно, что дифрагированная волна — сферическая с амплитудой

$$c_s(\vec{s}) = -\frac{Kc_0}{4\pi r} \int \varphi(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r} dV_r \quad (2.40)$$

Если применить граничные условия в форме (2.34) к данному случаю, то окажется, что для их выполнения требуется, чтобы  $c_s = 0$ . Иначе необходимо допустить, что в кристалле существует по крайней мере еще одна дифрагированная волна с такими параметрами, которые приводят к нулевой суммарной амплитуде дифрагированных волн на поверхности кристалла. Таким образом, в кинематической теории не соблюдаются граничные условия, что лишним раз подчеркивает ее приближенный характер.

Покажем теперь, что сферическая волна, описывающая поведение электрона в кристалле, характеризуется выражением для амплитуды, эквивалентным формуле (2.5), полученной при рассмотрении явления дифракции для совокупности атомов в объекте безотносительно к природе падающего излучения. Анализируемая амплитуда имеет вид:

$$A(\vec{s}) = K' \int \varphi(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r} dV_r, \quad (2.41)$$

где  $K' = K/4\pi = 2\pi me/h^2$ .

Электрический потенциал кристалла  $\varphi(\vec{r})$  представляет собой сумму потенциалов электронных оболочек и ядер атомов, и его можно охарактеризовать как непрерывную трехмерную положительную функцию, максимумы которой совпадают с центрами атомов в кристаллических структурах. Поэтому функцию  $\varphi(\vec{r})$  можно представить в виде суперпозиции потенциалов, создаваемых отдельными атомами в кристалле:

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_j \varphi_j(\vec{r} - \vec{r}_j), \quad (2.42)$$

где  $\varphi_j$  — атомный потенциал в точке  $\vec{r} - \vec{r}_j$ , а  $\vec{r}_j$  — радиус-вектор от начала координат до центра  $j$ -го атома.

Подставляя (2.42) в (2.41), получим:

$$A(\vec{s}) = K' \sum_j f_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp 2\pi i(\vec{r} - \vec{r}_j, \vec{s}) \exp 2\pi i \vec{r}_j \vec{s} dV_r. \quad (2.43)$$

Если потенциалы атомов достаточно локализованы, чтобы не перекрываться, то рассеивающая способность  $f_j(\vec{s})$  каждого атома равна

$$f_j(\vec{s}) = K' \int \varphi_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp 2\pi i(\vec{r} - \vec{r}_j, \vec{s}) dV_r.$$

При этом формула (2.43) примет вид:

$$A(\vec{s}) = \sum_j f_j(\vec{s}) \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r}_j.$$

Это выражение для амплитуды рассеянной волны аналогично установленному в (2.05) на основе представлений волновой оптики.

С учетом опущенных ранее постоянных множителей [см. выражение (2.40)] амплитуду сферической волны, описывающей поведение электрона, рассеянного периодически изменяющимся потенциалом объекта, можно представить в виде:

$$c_s(\vec{s}) = (c_0/r) \sum f_j(\vec{s}) \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r}_j = (c_0/r) \Phi(\vec{H}) D(\vec{H}) = c(\vec{H}). \quad (2.44)$$

В этом выражении учтено, что суммирование по всей совокупности атомов в кристалле с трехмерной периодичностью можно заменить на суммирование по узлам кристаллической решетки, рассеивающая способность которых определяется рассеивающей способностью элементарной ячейки  $\Phi(\vec{H})$  [см. выражение (2.11)]. Интенсивность рассеянной сферической волны равна:

$$I(\vec{H}) = (c_0^2/r^2) \Phi^2(\vec{H}) D^2(\vec{H}) = (I_0^2/r^2) \Phi^2(\vec{H}) D^2(\vec{H}). \quad (2.45)$$

#### АМПЛИТУДА АТОМНОГО РАССЕЯНИЯ, ИЛИ $f$ -КРИВЫЕ

Для того чтобы найти амплитуды электронных волн, рассеянных изолированными атомами, можно воспользоваться формулой (2.41), справедливой, как отмечалось, в самом общем случае, т.е.

$$f_{эл}(\vec{s}) = K \int_{\text{атом}} \varphi(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r} dV, \quad (2.46)$$

где  $\varphi(\vec{r})$  – потенциал атома.

Амплитуда рассеяния рентгеновских лучей записывается аналогичным образом:

$$f_p(\vec{s}) = \int \rho(\vec{s}) \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r} dV, \quad (2.47)$$

но в качестве рассеивающей материи выступает электронная плотность атома  $\rho(\vec{r})$ . При этом  $f_p$  выражена в электронных единицах, т.е. по отношению к амплитуде рассеяния рентгеновских лучей электроном.

Таким образом, если известно распределение потенциала атома, то нетрудно по формуле (2.46) рассчитать атомные амплитуды, или атомные факторы рассеяния для электронов [7]. Потенциал атома складывается из положительного потенциала ядра  $Z_e/r$  и отрицательного потенциала электронного облака ( $Z$  – заряд ядра).

Заряд электронного облака экранирует потенциал ядра вне электронной оболочки и уменьшает его внутри атомного объема. Поскольку заряд электронов размазан по объему электронных оболочек, а заряд ядер, напротив, локализован практически в точке, суммарный потенциал нейтрального атома всегда положителен. Лишь в случае отрицательно заряженных ионов на сравнительно удаленных от ядра расстояниях суммарный потенциал атома становится отрицательным. По сравнению с кулоновским потенциалом ядра значения потенциала атома более круто спадают с ростом  $r$ .

Распределение атомного потенциала, особенно в области малых значений  $|\vec{s}| = \sin \vartheta / \lambda$ , существенно зависит от геометрии распределения окружающих ядро электронов, размеров рассеивающего пространства, природы химической связи между атомами и многих других факторов. В этих условиях расчет  $f_{эл}$ -кривых по формуле (2.46) может быть проведен лишь при выполнении ряда упрощающих допущений, в частности, предположения о сферической симметрии атомного потенциала [7].

Другой путь определения атомных амплитуд  $f_{эл}$  основан на их взаимосвязи с атомными факторами рентгеновских лучей  $f_p$ . Для ее установления следует воспользоваться соотношением между потенциалом и плотностью заряда  $\rho(\vec{r})$  [58]

$$\varphi(\vec{r}_i) = \int \frac{\rho(\vec{r}_j) dV_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.48)$$

Здесь  $\vec{r}_i$  и  $\vec{r}_j$  — две точки в объеме атома, а  $\rho(\vec{r}_j) = \rho_+(\vec{r}_j) - \rho_-(\vec{r}_j)$ , где  $\rho_+$  и  $\rho_-$  — плотность заряда на ядре и электронном облаке. Подставив выражение (2.48) в уравнение (2.46), получим:

$$f_{эл} = \frac{2\pi me}{h^2} \int \rho(\vec{r}_j) \exp 2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j dV_j \int \frac{\exp 2\pi i (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{s}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dV_i \quad (2.49)$$

Очевидно, что с учетом (2.47)

$$\int [\rho_+(\vec{r}_j) - \rho_-(\vec{r}_j)] \exp 2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j dV_j = e(Z - f_p),$$

где  $Z$  — заряд ядра атома, равный порядковому номеру соответствующего элемента.

Второй интеграл в выражении (2.49) равен  $1/4\pi s^2$ . Окончательно имеем:

$$f_{эл}(\vartheta) = (me^2/2h^2) (\lambda/\sin \vartheta)^2 (Z - f_p). \quad (2.50)$$

Из выражения (2.50) можно сделать некоторые общие выводы относительно особенностей рассеяния электронов и рентгеновских лучей. В обоих случаях  $f$ -кривые непрерывно уменьшаются с увеличением угла рассеяния  $\vartheta$ , а при данном  $\vartheta$  величина  $f$  возрастает с ростом атомного номера  $Z$ . Однако, поскольку в выражении (2.50) содержится множитель  $(\lambda/\sin \vartheta)^2$ , значения  $f_{эл}$  спадают с ростом  $\vartheta$  намного быстрее, чем в случае рентгеновских лучей. Это, как будет ясно из дальнейшего, улучшает сходимость рядов Фурье при проведении структурного анализа и позволяет при прочих равных условиях ограничиться значительно меньшим, чем это требуется в рентгеноструктурном анализе, набором экспериментально измеренных интенсивностей. Так, например, в работе С. И. Ципурского и В. А. Дрица [59] показано, что можно локализовать атомы в структуре с точностью 0,003–0,005 Å при 27 уточняемых параметрах, используя всего около 200 отражений. Для сравнения укажем, что в случае рентгеноструктурного анализа уточнение аналогичной структуры с такой же точностью было проведено на основе анализа интенсивностей более 800 отражений.

Вторая важнейшая особенность амплитуды атомного рассеяния электронов в том, что ее значение для одного и того же атома на несколько порядков выше, чем в случае рентгеновских лучей. В абсолютных единицах (см)

$$f_{эл} = 2,38 \cdot 10^{-10} \frac{Z - f_p}{\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)^2}, \quad f_p^{a6} = 2,82 \cdot 10^{-13} f_p.$$

В средней области рассеяния ( $\sin \vartheta / \lambda \approx 0,1-0,3$ ) отношение  $f_{эл}^2 / f_p \approx 10^4 - 10^5$ . В этих условиях понятно, почему дисперсные вещества являются естественным объектом изучения методами дифракции электронов. Действительно, грубо говоря, каждый атом рассеивает электроны с такой силой, для какой в случае рентгеновских лучей понадобилось бы  $10^4 - 10^5$  атомов. Отметим также, что в случае рас-

сеяния электронов значительно меньше различия в значениях  $f_{эл}$  для легких и тяжелых атомов. Так, если максимальное отношение атомных амплитуд для самого легкого и самого тяжелого атома в случае рентгеновских лучей приблизительно равно 100, то для электронов оно почти в 3 раза меньше. Очевидно, что относительно небольшие различия в  $f_{эл}$  для разных атомов позволяют при использовании электронографических структурных методов значительно успешнее выявлять легкие атомы в присутствии тяжелых, чем это можно было бы сделать с помощью рентгеноструктурного анализа.

Формулы (2.46) и (2.50) использовались Б. К. Вайнштейном [7] и другими авторами для расчета значений атомных амплитуд рассеяния электронов. Табличные значения  $f_{эл}$ , полученные Б. К. Вайнштейном и Дж. Ибергом для изолированных атомов всех элементов, содержатся в Интернациональных таблицах [142], в ряде монографий [57, 58] и справочников [40].

Известно, что в кристаллических телах атомы находятся не в жестко фиксированных позициях, а колеблются вокруг некоторых положений равновесия. Результатом этого теплового движения атомов является ослабление интенсивности дифракционных максимумов. Действительно, при прохождении электронов через кристалл атомы в каждый данный момент времени смещены из положений равновесия, что нарушает фазовые соотношения между рассеянными волнами. Степень уменьшения интенсивности должна увеличиваться с ростом  $\sin \vartheta/\lambda$  или, что то же самое, с уменьшением  $d/n$ , так как при одной и той же амплитуде атомных смещений эффект фазовой "разбалансировки" будет тем заметнее, чем меньше расстояние между "отражающими" плоскостями.

При постоянной температуре амплитуда колебаний атомов определяется химическими связями между ними, и по этой причине разные атомы в одной и той же структуре имеют разные колебательные характеристики и, следовательно, по-разному влияют на ослабление дифракционных максимумов. В этих условиях влияние тепловых колебаний атомов проще всего учитывать, вводя соответствующие коррективы в распределение значений атомных амплитуд. Действительно, изотропные колебания атома приводят к равномерному размазыванию его ядра и электронных оболочек по сфере большего диаметра, чем в случае покоящегося атома. Соответствующие расчеты показывают, что атомную амплитуду  $f_j^T$   $j$ -го атома при температуре  $T$  можно представить в виде:

$$f_j^T = f_j \exp - B_j (\sin \vartheta/\lambda)^2, \quad (2.51)$$

где  $f_j$  — атомная амплитуда покоящегося атома  $j$ -го сорта,  $B_j$  — средняя амплитуда изотропных колебаний  $j$ -го атома в кристалле при температуре  $T$ .

В действительности атомы характеризуются анизотропным распределением амплитуд колебаний, так как силы связи каждого данного атома с окружающими его атомами могут быть существенно различны. Анизотропный характер тепловых колебаний атомов учитывается с помощью представления об эллипсоиде тепловых колебаний, оси которого  $B_1^j$ ,  $B_2^j$  и  $B_3^j$  характеризуют амплитудные значения колебаний  $j$ -го атома, а углы  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  между этими осями и вектором  $\vec{H}$  задают ориентировку эллипсоида в пространстве. При этом в формуле (2.51) вместо  $B_j$  следует подставить сумму  $B_1^j \alpha_1 + B_2^j \alpha_2 + B_3^j \alpha_3$ . Значения изотропных и анизотропных коэффициентов  $B$  определяются при уточнении кристаллических структур методом наименьших квадратов (см. ниже).

### СТРУКТУРНАЯ АМПЛИТУДА И СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР

Волновая функция, описывающая рассеяние электронов одной элементарной ячейки, как и в случае изолированного атома, в первом приближении Борна представляет собой сферическую волну. Амплитуда этой волны называется структурной амплитудой и в форме

$$\Phi(\vec{s}) = \int_{\text{я.}} \varphi(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r} dV$$

отражает зависимость рассеяния электронов от особенностей распределения электростатического потенциала в пределах элементарной ячейки. Вектор  $\vec{s}$  в обратном пространстве, задаваемом векторами  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$ , в общем случае определяется непрерывными координатами  $x^*$ ,  $y^*$ ,  $z^*$ , а в случае обратной решетки — индексами узлов  $hkl$ . Поскольку потенциал ячейки можно рассматривать как суперпозицию потенциалов отдельных атомов, выражение для структурной амплитуды может быть представлено в виде:

$$\Phi(hkl) = \sum f_j \exp 2\pi i \vec{H} \vec{r}_j = \sum f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j), \quad (2.52)$$

где  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  — относительные координаты  $j$ -го атома в ячейке, выраженные в долях ее периодов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , а  $f_j$  — его атомный фактор. Суммирование проводится по всем атомам ячейки. Формула (2.52) показывает, как зависит структурная амплитуда от взаимного расположения атомов и их рассеивающей способности в направлении дифракции, определяемом индексами  $hkl$ . В общем случае структурная амплитуда — комплексная величина, т.е. ее можно охарактеризовать модулем  $|\Phi(hkl)|$  и фазой  $\alpha$  и записать в форме  $|\Phi(hkl)| \exp i\alpha_{hkl}$ . Физический смысл этого в том, что амплитуда сферической волны, рассеянной элементарной ячейкой, имеет начальную фазу, определяемую внутренним строением ячейки и направлением рассеяния.

Если обозначим через

$$\begin{aligned} A(hkl) &= \sum f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j), \\ B(hkl) &= \sum f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j), \end{aligned} \quad (2.53)$$

то

$$\begin{aligned} \Phi(hkl) &= A(hkl) + iB(hkl), \\ |\Phi(hkl)| &= (A^2 + B^2)^{1/2}, \quad \alpha = \arctg(B/A). \end{aligned}$$

Отметим, что квадрат модуля структурной амплитуды, т.е.  $\Phi^2(hkl)$ , называется структурным фактором. Таким образом, чтобы подсчитать  $\Phi(hkl)$ , надо знать размеры и форму элементарной ячейки, координаты и рассеивающие способности заключенных в ней атомов.

Наличие в ячейке дополнительных узлов и различных элементов симметрии позволяет анализировать не всю атомную конфигурацию в объеме ячейки, а только симметрически независимую. Кроме того, становится возможным осуществлять определенные преобразования формул структурных амплитуд и приводить их к виду, удобному для вычислений. Однако наиболее существенный аспект подобных преобразований в том, что в результате их применения можно легко представить, какие дифракционные особенности должны наблюдаться для кристаллов с той или иной пространственной симметрией. Это позволяет в свою очередь сформулировать дифракционные критерии, по которым можно устанавливать симметрию анализируемого объекта. В частности, в случае центрированных ячеек закономерно исчезает часть узлов обратной решетки.

Нетрудно понять дифракционную природу этого эффекта. Например, в базоцентрированной  $C$ -ячейке каждому атому с координатами  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  соответствует атом  $x_j + 1/2$ ,  $y_j + 1/2$ ,  $z_j$ . Следовательно, сумму в выражении (2.52) можно разбить на две подсуммы, в каждой из которых учитываются лишь те атомы, которые не связаны трансляцией  $(\vec{a} + \vec{b})/2$ . Тогда

$$\begin{aligned} \Phi(hkl) &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) + \\ &+ \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp 2\pi i [h(x_j + \frac{1}{2}) + k(y_j + \frac{1}{2}) + lz_j] = \\ &= [1 + \exp \pi i(h+k)] \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j). \end{aligned}$$

При  $h + k = 2n$  первый множитель этого выражения равен 2, а при  $h + k = 2n + 1$  — нулю. Таким образом, в дифракционной картине кристалла с базоцентрированной решеткой должны отсутствовать рефлексы с  $h + k = 2n + 1$ . Отметим, что систематическое отсутствие в дифракционной картине рефлексов с определенными индексами из-за нулевых значений структурных амплитуд называют погасанием. В случае базоцентрированной  $A$ -ячейки погасания встречаются среди рефлексов с нечетной суммой  $k + l$ .

В граноцентрированной ячейке каждый атом с координатами  $xyz$  размножается за счет дополнительных узлов. В результате

$$\Phi(hkl) = [1 + \exp \pi i (h + k) + \exp \pi i (h + l) + \exp \pi i (k + l)] \Phi'(hkl).$$

Очевидно, что ненулевые значения  $\Phi(hkl)$  возможны лишь в тех случаях, когда индексы  $hkl$  либо все четные, либо все нечетные. Рефлексы с остальными значениями  $hkl$  будут погашены. В объемцентрированной ячейке по аналогичным причинам погашены рефлексы, для которых  $h + k + l = 2n + 1$ .

Наличие различных элементов симметрии в ячейке объекта позволяет преобразовывать формулы структурных амплитуд и выявлять те симметричные операции, которыми связаны между собой структурные амплитуды и структурные факторы.

В случае centrosимметричных структур каждому атому  $x_j, y_j, z_j$  соответствует эквивалентный атом  $\bar{x}_j, \bar{y}_j, \bar{z}_j$ . Отсюда

$$\begin{aligned} \Phi(hkl) &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) + \\ &+ \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp -2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) = \\ &= 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j). \end{aligned} \quad (2.54)$$

Это означает, что для centrosимметричных кристаллов структурные амплитуды вещественны, так как их фазы принимают только два возможных значения  $\pi$  или  $2\pi$ , что определяет отрицательный или положительный знак величины  $\Phi(hkl)$ . Это значительно облегчает решение фазовой проблемы при структурном анализе centrosимметричных кристаллов. Кроме того, из выражения (2.54) следует, что  $\Phi(hkl) = \Phi(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ . Если атомные факторы представляют собой действительные величины, то данное соотношение справедливо и для неcentrosимметричных кристаллов.

Когда в структуре имеется плоскость симметрии  $m$ , перпендикулярная оси  $y$ , операцией зеркального отражения атом  $x_j, y_j, z_j$  преобразуется в эквивалентный атом  $x_j, \bar{y}_j, z_j$ , а структурная амплитуда имеет вид:

$$\Phi(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi ky_j \exp 2\pi i (hx_j + lz_j).$$

При этом очевидно, что  $\Phi(hkl) = \Phi(h \bar{k} l)$ . Однако в силу centrosимметричности дифракционной картины эквивалентными будут четверки структурных факторов:  $\Phi(hkl) = \Phi(\bar{h} \bar{k} \bar{l}) = \Phi(h \bar{k} l) = \Phi(\bar{h} k \bar{l})$ .

В целом по дифракционным данным не различимы не только centrosимметричные кристаллы, но и структуры, содержащие либо только плоскости симметрии, либо двойные поворотные оси. Наличие в кристаллических структурах винтовых осей и плоскостей скользящего отражения приводит, как и в случае центрированных решеток, к нулевым значениям структурных амплитуд с определенными наборами индексов  $hkl$ . При этом погасания среди структурных факторов с общими индексами  $hkl$  позволяют определять тип решетки Браве и затем правильно устанавливать ячейку кристалла. Информацию о наличии или отсутствии плоскостей скользящего

отражения дают погасания среди структурных амплитуд  $hol$ ,  $okl$ ,  $hko$ ,  $hho$ , а винтовых осей — среди отражений  $ool$ ,  $oko$  или  $hoo$ . Таким образом, на основе анализа индексов  $hkl$  в экспериментальном наборе дифракционных отражений можно устанавливать пространственную симметрию объекта. Подробно указанные вопросы рассмотрены в монографии М. А. Порай-Кошица [49].

При микродифракционных исследованиях, как правило, анализируются двумерные наборы отражений и, естественно, что среди них наиболее важны дифракционные картины, содержащие рефлексы  $hko$ ,  $hol$ ,  $okl$ . Эти отражения регистрируются в том случае, если первичный пучок параллелен осям  $c$ ,  $b$  и  $a$  соответственно. Поэтому, например, отражения типа  $hko$  содержат информацию о проекции структуры вдоль координатной оси  $z$ . Можно также говорить о проекции структуры на плоскость  $(001)$ , помня при этом, что направление проектирования совпадает с вектором  $\vec{c}$ . В проекции используется только две координаты, и структурная амплитуда имеет вид

$$\Phi(hko) = \sum_j f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j). \quad (2.55)$$

Проекция структуры, как и трехмерный кристалл, характеризуется симметричными операциями, и в соответствии с ними преобразуется формула (2.55).

Если известны форма и размеры элементарной ячейки, пространственная симметрия и координаты атомов, то расчет структурных амплитуд можно осуществить с помощью формул, преобразованных для каждой пространственной группы к наиболее удобному аналитическому виду [142].

В заключение раздела отметим некоторые особенности "взаимодействия" структурного и интерференционного факторов при формировании дифракционной картины. В дифракционном пространстве распределение рассеянных волн от одной изолированной элементарной ячейки имеет непрерывный характер, т.е.  $\Phi(x^*, y^*, z^*)$  могут иметь конечные значения в любом направлении вектора  $\vec{s} = x^*\vec{a}^* + y^*\vec{b}^* + z^*\vec{c}^*$ . Если ячейка центрирована или в ней содержатся такие элементы симметрии, как винтовые оси и плоскости скользящего отражения, то на фоне непрерывного рассеяния будут проявляться особые точки обратного пространства с целочисленными координатами, которые характеризуются нулевыми значениями структурной амплитуды.

Выше отмечалось, что интерференционная функция выделяет в дифракционном пространстве решетку, форма и протяженность узлов которой зависит от размеров и формы рассеивающего объекта. Взаимодействие интерференционной функции и структурного фактора приводит к нулевым значениям интенсивности для всех областей обратного пространства, кроме тех, где расположены основные максимумы функции  $D^2(\vec{s})$ . В свою очередь распределение в дифракционном пространстве значений структурных амплитуд также взаимодействует с интерференционной функцией и "гасит" своими нулевыми значениями часть узлов обратной решетки.

#### ИНТЕНСИВНОСТИ РЕФЛЕКСОВ ТОЧЕЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОГРАММ В КИНЕМАТИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

В соответствии с определением волновой функции произведение  $\Psi\Psi^*$  равно числу электронов в единице объема. В случае плоской волны  $\Psi\Psi^* = c_0c_0^*$ , где  $c_0$  — амплитуда этой волны. Как уже упоминалось, величины типа  $\Psi\Psi^*$  или  $c_0c_0^*$  называют интенсивностями соответствующих волн. В случае дифракции от кристаллических веществ каждый дифракционный пучок удобно характеризовать общим числом всех относящихся к нему электронов, которое представляет собой интегральную интенсивность данного максимума  $I_{\mathbf{h}}$ .

Найдем интегральную интенсивность дифракционного максимума в случае кинематического рассеяния электронов тонкой плоскопараллельной пластинкой [7]. На рис. 11 схематично показано расположение объекта, экрана, вектора обратной решетки  $\vec{H}$  и дифракционного пятна  $hkl$  на экране. Поскольку в качестве объекта используется тонкая пластинка, узлы обратной решетки можно представить в

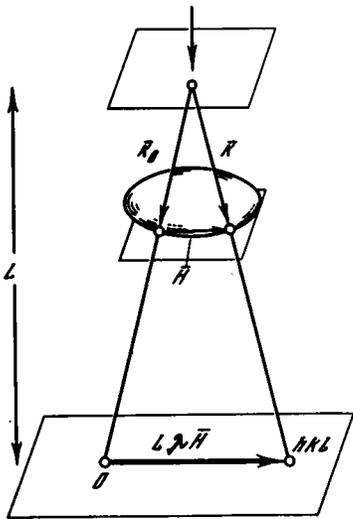


Рис. 11. Взаимное расположение объекта, экрана, вектора обратной решетки  $\vec{H}$  и дифракционного пятна  $hkl$  на экране

форме стержней, вытянутых вдоль нормали к поверхности образца. Распределение интенсивности в пределах пятна фактически определяется особенностями распределения интерференционной функции  $D^2(\delta_1, \delta_2, \delta_3)$ , т.е. латеральными размерами пластинки. Если площадь пластинки, освещаемая первичным пучком электронов, достаточно велика, то интегральная интенсивность дифракционного максимума на экране в соответствии с формулой (2.44) будет иметь вид:

$$I_n = \frac{I_0}{L^2} \Phi^2(\vec{H}) D^2(\delta_3) \iint_{-\infty}^{\infty} D^2(\delta_1, \delta_2) dx_1, dx_2. \quad (2.56)$$

Интегрирование следует провести по всей площади дифракционного пятна, и результат не изменится, если пределы интегрирования увеличить от  $\infty$  до  $-\infty$ . Кроме того, в данном случае  $r = L$  — расстояние от образца до экрана, а  $dx_1 = (L\lambda/a) d\delta_1$  и  $dx_2 = (L\lambda/b) d\delta_2$ . С учетом формулы (2.25) имеем:

$$I_n(\vec{H}) = I_0 \lambda^2 \frac{A_1}{a^2} \frac{A_2}{b^2} \Phi^2(\vec{H}) \frac{\sin^2 \pi \delta_3 N_3}{\sin^2 \pi \delta_3} = \lambda^2 I_0 \left( \frac{\Phi(\vec{H})}{V_0} \right)^2 \frac{\sin^2 \pi A_3 \delta}{(\pi \delta)^2} S,$$

где  $\delta = \delta_3/c = \delta_3 c^*$ ,  $V_0$  — объем элементарной ячейки,  $A_1, A_2, A_3$  — линейные размеры кристаллической пластинки,  $S = A_1 A_2$  — площадь пластинки, омываемая первичным пучком электронов.

В относительных единицах получим [7]:

$$I_{\text{отн}} = \frac{I_n}{I_0 S} = \lambda^2 \frac{\Phi^2(\vec{H})}{V_0^2} \frac{\sin^2 \pi \delta A_3}{(\pi \delta)^2}. \quad (2.57)$$

Здесь  $I_0 S$  — поток электронов, прошедших через площадь кристалла  $S$ , т.е. интегральная интенсивность первичного пучка,  $I_{\text{отн}}$  — относительная интегральная интенсивность дифрагированного луча.

При точном выполнении дифракционных условий  $\delta = 0$  и толщине пластинки  $t = A_3$  получим:

$$I_{\text{отн}} = \frac{I_n(\vec{H})}{I_0 S} = \lambda^2 \frac{\Phi^2(\vec{H})}{V_0^2} t^2. \quad (2.58)$$

Таким образом, в идеальном случае плоскопараллельной пластинки при точном соблюдении брегговских условий отражения отношение интегральных интенсивностей рассеянных и первичных электронов прямо пропорционально структурному фактору и квадрату толщины пластинки. Естественно, что в реальном эксперименте возможны отступления от перечисленных условий даже при выполнении кинематического приближения.

Рассмотрим, как меняется интегральная интенсивность рассеянных электронов в зависимости от различных факторов [7]. Пусть имеется кристалл в форме клина, что обеспечивает непрерывное изменение толщины объекта. В соответствии с формулой (2.57), с ростом  $t$  интегральная интенсивность будет периодически изменяться от 0 до  $(\lambda^2/\pi^2 \delta^2) (\Phi/V_0)^2$  с периодом  $1/\delta$  (рис. 12). При точном выполнении брегговских условий, согласно формуле (2.58), увеличение  $I_{\text{отн}}$  должно приводить к монотонному увеличению интегральной интенсивности по параболическому закону. Если не налагать никаких ограничений, то при некоторых значениях  $t$  величина  $\lambda [\Phi(\vec{H})/V_0] t$  в формуле (2.58) может оказаться больше единицы, что приведет

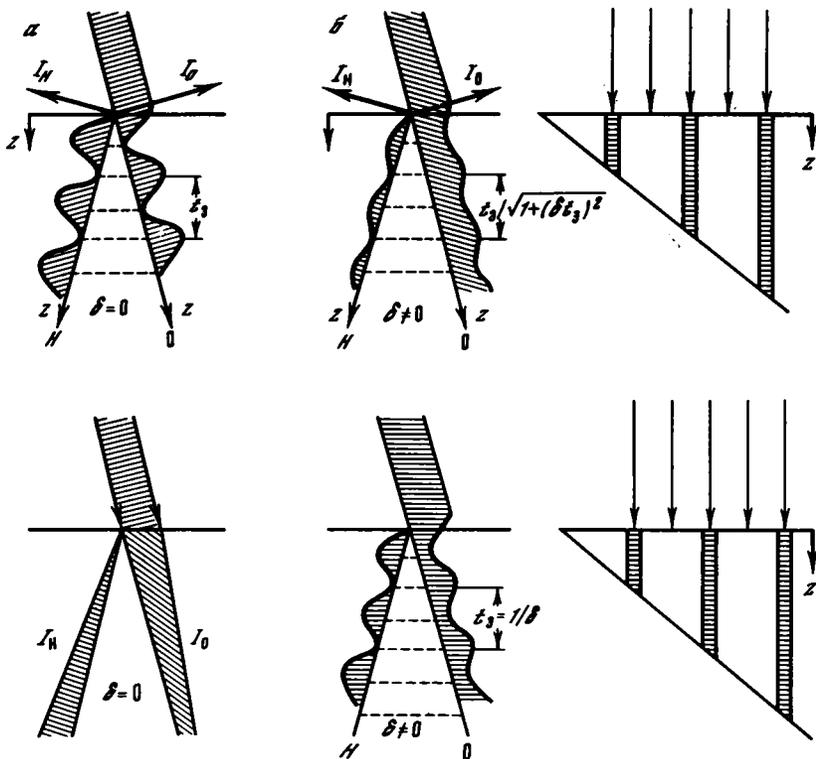


Рис. 12. Зависимость интегральной интенсивности дифрагированной волны от толщины кристалла для динамического (верх) и кинематического (низ) случаев  
 $a - \delta = 0, b - \delta \neq 0$  [2]

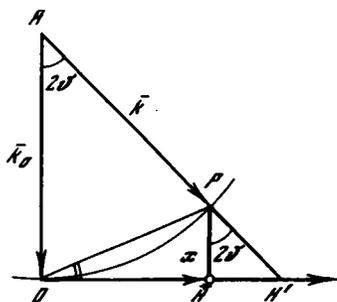
к физически неприемлемому результату  $I_H > I_0 S$ . Физический смысл данной ситуации очевиден: с ростом  $t$  увеличиваются эффекты многократного вторичного рассеяния, и основное допущение кинематической теории о том, что  $I_H \ll I_0 S$  уже не выполняется. Следовательно, в области кинематического приближения необходимо, чтобы  $t < V_0 / \lambda \Phi(H)$  [7]. Подробнее этот вопрос рассмотрен ниже, в свете результатов динамической теории.

Зависимость  $I_H(\vec{H})$  от  $\delta$ , когда толщина пластинки однородна, подробно обсуждалась при исследовании свойств интерференционной функции  $D^2(\delta) = D^2(\delta_3/c)$ . В первом приближении кривая  $D^2(\delta)$  изменяется по линейному закону, уменьшаясь от  $N^2 = (t/c)^2$  при  $\delta = 0$  до 0 при  $\delta = 1/t$ , где  $c$  – период повторяемости вдоль нормали к поверхности пластинки. Если бы сфера отражения была плоской, т.е.  $\lambda \rightarrow 0$ , то в случае идеально плоскопараллельной пластинки при совпадении направления первичного пучка с осью  $c$  кристалла были бы зарегистрированы отражения  $hko$ , интегральные интенсивности которых определялись формулой (2.58). В действительности сфера Эвальда даже в случае очень быстрых электронов обладает определенной кривизной, вследствие чего по мере удаления от начала координат обратной решетки поверхность сферы будет все в большей степени отдаляться от центров узлов  $hko$ . При этом, согласно формуле (2.57), должна последовательно уменьшаться интенсивность рефлексов с высокими значениями индексов  $hk$ .

Определим степень отклонения поверхности сферы от плоскости на расстоянии  $H$  от начала координат (рис. 13). На рисунке видно, что справедливы следующие соотношения:

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{OH'}{OA}, \quad \cos 2\vartheta = \frac{OA}{(OA + \mathcal{P}H')}, \quad \mathcal{P}H' = \frac{(OH')^2}{2AO}.$$

Рис. 13. Влияние кривизны сферы Эвальда на отклонение от брегговских условий дифракции по мере увеличения  $H$



Отсюда

$$x = \mathcal{P}H' \cos 2\theta = \left[ \frac{(H + x \operatorname{tg} 2\theta)^2}{1/\lambda^2} \right].$$

Искомое отклонение равно

$$x = \frac{\lambda H^2 \cos 2\theta}{2(1 - \lambda H \sin 2\theta)} \approx \frac{\lambda H^2}{2}. \quad (2.59)$$

В предельном случае из-за кривизны сферы Эвальда стержневидный узел не будет соприкасаться с ее поверхностью и полностью "выйдет" из отражающего положения, когда  $x = 1/t$ , т.е.

$$\lambda H^2/2 \leq 1/t \text{ и } d(hko) > \sqrt{\lambda t/2}.$$

При ускоряющем напряжении 100 кв длина волны электронов  $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ . Если имеются плоскопараллельные кристаллы толщиной 50, 100 и 500  $\text{\AA}$ , то на их дифракционных картинах будут зарегистрированы отражения, для которых межплоскостные расстояния  $d(hko)$  больше 0,96, 1,36 и 3,0  $\text{\AA}$  соответственно. Следовательно, если используются очень тонкие пластинки с большими периодами повторяемости  $a$  и  $b$  в их плоскости, то даже при строгой плоскопараллельности кристаллов на их дифракционной картине будет присутствовать достаточно большое число отражений. Например, при  $t = 100 \text{ \AA}$ ,  $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$  и  $a = 10 \text{ \AA}$  проявится семь порядков отражений типа  $h00$ , но только три из них возникнут, если  $a = 5 \text{ \AA}$ . Увеличение толщины пленки до 500  $\text{\AA}$  приведет к тому, что в случае  $a = 5 \text{ \AA}$  может наблюдаться лишь один рефлекс. В условиях монохроматического излучения интегральную интенсивность следует определять по формуле (2.57), полагая, что для каждого рефлекса  $hko$  параметр  $\delta = \lambda H^2/2 = \lambda/2d^2(hko)$ .

В определенных условиях основную роль в образовании точечных электронограмм играет мозаичность препаратов. Действительно, когда используются монокристалльные пленки достаточно больших латеральных размеров ( $\sim 0,01-1 \text{ мм}$ ), они, как правило, состоят из большой совокупности разориентированных по тому или иному закону кристаллов. Обратную решетку такого препарата можно представить как совокупность обратных решеток каждого кристаллика с общим началом координат и соответствующими ориентировками. В результате каждый узел  $hkl$  обратной решетки окажется "размазан" по поверхности сферы в некотором телесном угле в соответствии с характером распределения ориентировок нормалей к плоскостям ( $hkl$ ) у всех кристалликов препарата. Сравнительно небольшой угловой разброс ориентировок позволяет существенно расширить область выполнения дифракционных условий, обеспечивая регистрацию весьма большого числа рефлексов на электронограмме. Например, вариациям ориентировок в  $\pm 2^\circ$  соответствует такое "размазывание" узловых центров, при котором появляется возможность визуализировать все отражения вплоть до  $d \approx 0,5 \text{ \AA}$ . Действительно, воспользовавшись выведенной ранее формулой (2.59), имеем:

$$x = \alpha/d = 2^\circ/57,3^\circ = \lambda/2d^2 \text{ и } d \approx 0,5 \text{ \AA}.$$

Для того чтобы оценить интегральную интенсивность электронов, рассеянных мозаичной тонкой пленкой, необходимо знать закон распределения ориентировок для каждой серии отражающих плоскостей ( $hkl$ ). Однако на практике определение таких характеристик представляет сложную задачу, поэтому приходится предполагать, что разброс кристаллитов по углам одинаков по всем направлениям.

Б.К. Вайнштейн [7] детально проанализировал вопрос о влиянии характера мозаичности препаратов на интенсивность дифракционных отражений и вывел соответствующие формулы. В практическом отношении важны два случая. В первом

из них предполагается, что узловой разброс блоков мозаичного микрокристалла значительно превышает "размытость" узлов обратной решетки каждого отдельного блока когерентного рассеяния, а число блоков достаточно велико, чтобы аппроксимировать набор их ориентировок непрерывной функцией. При этом

$$I_{\text{отн}} = \lambda^2 |\Phi(hkl)/V_0|^2 t d_{hkl}. \quad (2.60)$$

Очевидно, что "размазывание" узлов обратной решетки мозаичного микрокристалла в одном и том же угловом интервале приводит к тому, что с увеличением порядка отражения  $n$  увеличивается поверхность, по которой распределяется сосредоточенная ранее в одном и том же объеме интенсивность соответствующего узла  $nh \ nk \ nl$ . В результате для более высоких порядков отражения интенсивность уменьшается, что можно трактовать как результат уменьшения доли кристаллов, находящихся в отражающем положении. Вследствие этого в (2.60) появляется множитель  $d_{hkl}$ .

Во втором случае предполагается, что угловые пределы изменения ориентировок блоков мозаики исследуемого микрокристалла много меньше, чем "размытие" узлов каждого отдельного блока когерентного рассеяния. При этом

$$I_{\text{отн}} = \lambda^2 |\Phi_{hkl}/V_0|^2 t A_3. \quad (2.61)$$

Здесь  $t$  — толщина мозаичного микрокристалла,  $A$  — толщина блока когерентного рассеяния. Фактически формула (2.61) аналогична выражению (2.58), полученному для идеальной плоскопараллельной пластинки. Отличие в том, что мозаичный препарат хотя и плоскопараллельный, но образован некогерентно наложенными друг на друга более тонкими пластинками или блоками когерентного рассеяния.

Следует подчеркнуть, что размеры препаратов, необходимых для получения точечных электронограмм в электронографах и электронных микроскопах, существенно различны. В первом случае диаметр сечения пучка электронов на препарате равен десятым долям миллиметра, во втором — от 1–2 мкм до долей микрона. Поэтому лишь применительно к условиям съемки в электронографе можно оперировать с очень большим числом кристалликов, "купающихся" в падающем пучке электронов.

В случае микродифракционных исследований чаще приходится иметь дело с почти истинными монокристалльными пластинками. Под действием пучка электронов или в связи с какими-либо другими причинами эти пластинки бывают изогнуты, что легко обнаруживается по наличию изгибных контуров экстинкции (см. ниже). Локальные изгибы пленок нежелательны, так как с их присутствием обычно связано появление небольшого числа экстремально сильных отражений из-за точного выполнения для них брегговских условий. Подобная ситуация может существенно осложнить оценку интегральных интенсивностей даже в случае очень тонких пленок, когда выполняется кинематическое приближение. Поэтому если предполагается использование дифракционных картин для структурного анализа, то следует, анализируя объект в режиме свето- и темнопольного дифракционного контраста, отбирать микромонокристаллы, для которых характерны однородные бездефектные изображения.

Имеющийся опыт структурных исследований, выполненных с помощью метода микродифракции, свидетельствует о том, что наиболее удовлетворительные результаты получаются при использовании формулы (2.61), когда  $I \sim \Phi^2$ . Подобный переход от интенсивностей к структурным амплитудам достаточно очевиден в случае минералов со слоистой структурой, когда тонкие пластинчатые микрокристаллы могут иметь значительные латеральные размеры без существенных изгибов или блоков мозаики. Для таких кристаллов характерно наличие тех или иных частично или полностью некогерентных относительных смещений одной пачки слоев относительно другой. Это приводит к тому, что толщина микрокристаллов не совпадает с толщиной блоков, определяющих когерентное рассеяние электронов.

В целом неопределенности, связанные с предположениями о законах распределения ориентировок и размеров областей когерентного рассеяния, хотя и затрудняют установление точных соотношений между  $I_{hkl}$  и  $\Phi_{hkl}^2$ , все же могут быть устранены методом "проб и ошибок", т.е. поочередным "опробованием" каждого из рассмотренных выше приближений.

## ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТОЧЕЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОГРАММ

ХОД ЛУЧЕЙ В ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ  
В РЕЖИМЕ МИКРОДИФРАКЦИИ И ИЗОБРАЖЕНИЯ ОБЪЕКТА.  
КАЛИБРОВКА ПРИБОРА

Важнейшее достоинство электронных микроскопов в том, что с их помощью можно получать не только увеличенное изображение объекта, но и характеризующую его дифракционную картину. Существенно также то, что и электронномикроскопическое изображение, и дифракционная картина соответствуют одному и тому же участку исследуемого препарата. При этом размеры анализируемого объекта могут достигать при  $V = 100$  кв нескольких тысяч, а в специальных условиях — всего нескольких сотен ангстрем.

На рис. 14 приведены схемы, иллюстрирующие ход лучей в простейшей трехлинзовой системе в режиме микродифракции и изображения. Хотя электромагнитные линзы из-за векторной природы создаваемых ими полей принципиально отличаются от оптических стеклянных линз, тем не менее ход лучей в электронных микроскопах можно рассматривать с позиций обычной геометрической световой оптики. Электроны, испускаемые точечным эммитером, ускоряются высоким напряжением, порядка 100 кв, которое в отдельных приборах достигает от одного до нескольких миллионов вольт. Наличие системы конденсорных линз обеспечивает высокую освещенность образца узким, практически параллельным пучком электронов, расходимость которого может не превышать  $10^{-6}$  радиан. И лишь в режиме высоких увеличений расходимость пучка приходится увеличивать.

Лучи, рассеянные образцом под одинаковыми углами по отношению к оптической оси системы, сходятся в одних и тех же точках задней фокальной плоскости объективной линзы, где формируется дифракционная картина исследуемого кристаллического объекта. При дальнейшем перемещении электроны попадают на плоскость, сопряженную с плоскостью объекта, причем лучи, рассеянные какой-то определенной точкой объекта, сходятся в одной точке сопряженной плоскости объекта. Так формируется изображение объекта.

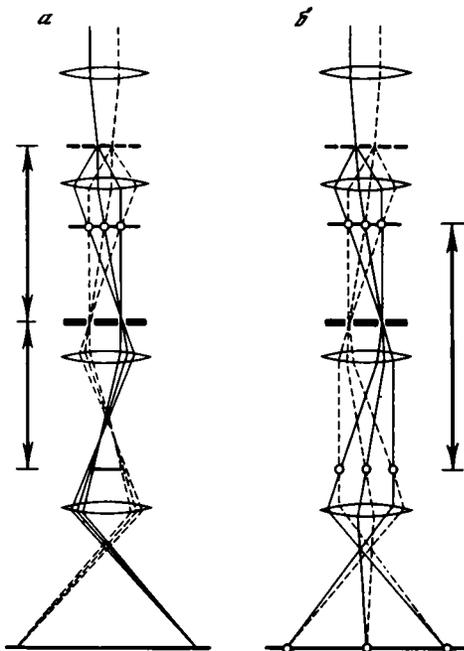
Важнейшее преимущество электромагнитных линз по сравнению с оптическими состоит в возможности легко изменять фокусное расстояние путем соответствующего изменения силы тока. Для получения на экране дифракционной картины фокусное расстояние промежуточной линзы подбирается так, чтобы задняя фокальная плоскость объектива и фокальная плоскость проекционной линзы оказались сопряженными. При этом проекционная линза передает на плоскость наблюдения увеличенное изображение дифракционной картины объекта. Для получения на экране увеличенного изображения объекта фокусное расстояние промежуточной линзы уменьшают по сравнению с предыдущим случаем таким образом, чтобы фокальная плоскость проекционной линзы оказалась сопряженной с плоскостью объектива. В плоскости изображения объектива находится селекторная диафрагма, которая фактически и определяет размеры образца, участвующего в создании микродифракционной картины.

Эта методика впервые была разработана Ле Пулем [149]. В задней фокальной плоскости объективной линзы располагается апертурная диафрагма, размеры которой ограничивают число дифракционных максимумов, участвующих в формировании электронномикроскопических изображений. Если апертурная диафрагма

Рис. 14. Ход лучей в микроскопе

*a* — в режиме изображения, *b* — в режиме микродифракции

отсекает все дифракционные пучки, кроме первичного, то создается светлопольный дифракционный контраст, обусловленный дефицитом рассеянных электронов. Если с помощью апертурной диафрагмы выделяется какой-либо из дифракционных пучков, то говорят о темнопольном дифракционном контрасте, поскольку на темном фоне изображения выделяются лишь те участки объекта, которые оказались "ответственными" за возникновение данного дифракционного максимума. Фазовый контраст возникает в тех случаях, когда в плоскости изображения взаимодействуют первичный и несколько дифракционных максимумов. Изучение механизма формирования фазового контраста — центральная проблема при структурном изучении кристаллических веществ методами электронной микроскопии высокого разрешения.



Большинство современных электронных микроскопов снабжено гониометрическими устройствами, позволяющими изменять в достаточно широком интервале углов (вплоть до  $\pm 60^\circ$ ) ориентировку исследуемых объектов. Существуют два основных типа гониометрических устройств. Один из них позволяет вращать образец в плоскости, перпендикулярной первичному пучку, и поворачивать его относительно фиксированного направления, лежащего в рассматриваемой плоскости. Большим недостатком таких столиков является то, то при азимутальном вращении исследуемый участок образца легко "уходит" из поля наблюдения. В другом типе гониометров реализуется наклон вокруг двух, взаимно перпендикулярных осей, одна из которых находится в плоскости образца и поворачивается вместе с ним, а другая перпендикулярна первичному пучку. Детальное описание процедуры рационального использования гониометров разного типа дано Гардом [119].

Калибровка электронограмм обычно осуществляется путем получения дифракционных картин от стандартов, например, тонких поликристаллических пленок алюминия или золота, для которых параметры ячеек, а следовательно, и межплоскостные расстояния рефлексов, установлены с высокой степенью точности. Малая длина волны электронов обуславливает незначительные углы между направлениями рассеянных лучей относительно первичного пучка, поэтому  $\sin \vartheta = \lambda/2d \approx \vartheta$ .

В условиях малоуглового приближения достаточно точно выполняется равенство  $rd = L\lambda$ , где  $r$  — расстояние на экране или фотопластинке от центрального пятна до рефлекса с межплоскостным расстоянием  $d$ , а  $L$  — некоторое эффективное расстояние от образца до экрана. При постоянном ускоряющем напряжении величина  $L\lambda$  — постоянная, значение ее легко определить с помощью кольцевых электронограмм от соответствующих стандартов.

#### МЕТОДЫ РАСШИФРОВКИ ТОЧЕЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОГРАММ — ИХ ИНДИЦИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Б. К. Вайнштейн [7] впервые детально и всесторонне рассмотрел вопросы, связанные с симметрией и индицированием точечных электронограмм и определением на этой основе элементарной ячейки исследуемого объекта. Позднее методы расшифровки точечных электронограмм обсуждали Хирш с соавторами [58], Гард [119, 120], Л. М. Утевский [54] и др. Однако наиболее полный и последова-

тельный геометрический анализ электронограмм для общего случая триклинных решеток разработали Б. Б. Звягин и его сотрудники [11, 29–36]. Поэтому рассмотрение методов расшифровки точечных электронограмм в данной работе ограничено достаточно общей и конспективной формой.

При проведении микродифракционных структурных исследований прежде всего необходимо определить размеры и форму элементарной ячейки объекта, выявить систематические погасания рефлексов и получить набор электронограмм, содержащих достаточно представительный массив отражений  $hkl$ . При этом в первую очередь необходимы точечные электронограммы, полученные при совпадении первичного пучка электронов с наиболее симметричными направлениями в кристалле и в особенности с основными векторами кристаллической решетки.

Так как радиус сферы отражения в среднем на два порядка больше расстояния между узлами обратной решетки, точечную электронограмму можно отождествлять с плоскостью обратной решетки, проходящей через начало координат (см. рис. 9, *a*). Если первичный пучок электронов направлен вдоль узловой прямой  $[mnp]$  решетки кристалла, которую можно рассматривать как ось зоны, то индексы плоскости обратной решетки, совпадающей с плоскостью электронограммы, определяются той же тройкой чисел, т.е.  $(mnp)^*$ . Индексы узлов обратной решетки  $hkl$ , лежащих в этой плоскости, связаны, согласно (1.20), уравнением  $hm + kn + lp = 0$ . В связи с этим точечную электронограмму обозначают либо с помощью индексов расположенных на ней рефлексов (например,  $hko$ ), либо индексами плоскости обратной решетки, совпадающей со сферой отражения [например,  $(001)^*$ ].

Во всех случаях электронограмма содержит двумерную сетку рефлексов, для характеристики которых достаточно двух независимых переменных. С другой стороны, в общем случае электронограмма может соответствовать произвольной плоскости  $(mnp)^*$  и содержать рефлексы с тремя ненулевыми индексами  $hkl$ . Значение каждого из индексов  $hkl$  определяется двумя другими, например,  $l = -(m/p)h - (n/p)k$ . Более того, существует бесчисленное количество способов выражения индексов узлов  $hkl$  через две независимые переменные [7]. Например, для рефлексов в плоскости  $(1\bar{2}1)^*$  можно положить:  $l = -h'$ ,  $k = k'$ , тогда  $h = h' + 2k'$ , где  $h'$ ,  $k'$  – любые целые числа.

Наиболее просто индцирование электронограмм, т.е. определение индексов содержащихся в ней рефлексов, осуществляется в тех случаях, когда электронограммы отображают координатные плоскости обратной решетки. В соответствии с общими правилами выбора основных векторов ячеек на электронограмме выделяются два узловых ряда, проходящих через центр электронограммы и образующих между собой углы, наиболее близкие к  $90^\circ$ . Эти прямые принимаются за координатные направления с периодами повторяемости, равными в масштабе  $L\lambda$  расстояниям между последовательными рефлексами вдоль выбранных координатных направлений. В более общем случае, когда сфера отражения не совпадает с координатной плоскостью, но известны индексы двух рефлексов, индцирование также осуществляется по простой схеме.

Б. К. Вайнштейн [7] показал, что по двум электронограммам можно определить трехмерную обратную решетку, если известен двугранный угол между соответствующими плоскостями обратной решетки. Эти плоскости пересекаются вдоль общего направления, что и позволяет реконструировать обратную решетку. Если угол между анализируемой парой электронограмм неизвестен, то для определения параметров ячейки обратной решетки требуются по крайней мере три электронограммы [7].

С практической точки зрения важен случай получения серии электронограмм с общим узловым рядом, который сравнительно легко реализуется с помощью гониометрического устройства типа "вращение – наклон". Вращая образец по азимуту относительно первичного пучка, совмещают с направлением оси наклона препаратодержателя, перпендикулярным падающему пучку, какую-либо из осей обратной решетки, которую принимают за координатную. В результате наклона кристалла на разные углы относительно выбранной координатной прямой получают набор электронограмм, каждая из которых содержит точечные рефлексы, расположенные

вдоль прямых, параллельных исходной узловой прямой. Совокупность всех полученных таким образом электронограмм, совмещенных с общей координатной прямой и развернутых относительно друг друга на соответствующие углы, будет отображать закономерное пространственное распределение рефлексов, анализ которого позволяет восстановить обратную решетку объекта. Некоторые затруднения могут возникнуть в том случае, если основной вектор вдоль выбранного исходного направления образует косые углы с двумя другими основными векторами обратной решетки. Такая ситуация возникает при анализе триклинных кристаллов или кристаллов с моноклинной ячейкой и осью вращения  $c^*$  (или  $a^*$ ).

В ряде случаев более целесообразны наклоны кристалла вдоль координатной оси прямой решетки, поскольку ей всегда перпендикулярна координатная плоскость обратной решетки. Если, например, поворачивать кристалл вокруг оси  $a$ , то можно получить серию электронограмм, отображающих разные сечения обратной решетки типа  $(onp)^*$ . Если координатное направление решетки, относительно которого изменяется ориентировка исследуемого объекта, каждый раз фиксируется на электронограмме (например, в результате одновременного получения на электронограмме изображения анализируемого кристалла), то полученная совокупность дифракционных картин также позволяет реконструировать обратную решетку. В частности, распределение узлов  $okl$  можно получить следующим образом. На каждой электронограмме через ее центр проводится прямая, перпендикулярная направлению вращения кристалла, на которой отмечаются положения расположенных на ней рефлексов. Вектор таких прямых, проведенных из общего начала под углами, соответствующими углам поворота кристалла, фактически и отобразит искомое распределение узлов обратной решетки  $okl$ , если вращение кристалла осуществлялось вокруг оси  $a$ .

Примеры реконструкции обратной решетки и определения параметров ячейки минералов содержатся в последних четырех главах монографии.

Следует подчеркнуть, что при определении размера и формы элементарных ячеек дисперсных минералов микродифракционные исследования всегда целесообразно сочетать с данными рентгеновского и электронографического методов. Эффективность такого подхода иллюстрируется многочисленными примерами, приведенными в конце книги.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН ДЛЯ ОБЪЕКТОВ С ИЗВЕСТНОЙ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКОЙ И ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СИММЕТРИЕЙ

Расшифровка и моделирование электронограмм при известном направлении  $[mnp]$ , вдоль которого распространяется первичный пучок электронов, представляет собой наиболее простую задачу, так как фактически заданы индексы  $(mnp)^*$  плоскости обратной решетки, совпадающей со сферой отражения. Для данной плоскости  $(mnp)^*$  с помощью уравнения (1.20) определяются индексы расположенных на ней узлов  $hkl$ , удовлетворяющих ячейке Браве и пространственной симметрии объекта. Для найденной совокупности узлов рассчитываются соответствующие межплоскостные расстояния  $d(hkl)$  и углы между  $\vec{H}_{h_1 k_1 l_1}$  и  $\vec{H}_{h_2 k_2 l_2}$ . Этих данных достаточно, чтобы воспроизвести двумерную сетку рефлексов на анализируемой плоскости обратной решетки.

В ряде случаев, однако, оказывается весьма полезным заранее представить те дифракционные картины, которые следует ожидать от кристаллов при такой их ориентировке, когда известны индексы плоскости  $(hkl)$ , нормально к которой падает первичный пучок электронов. В первой главе было показано, что индексы плоскости  $(hkl)$  и нормали к ней  $[mnp]$  связаны соотношением типа (1.8) или (1.22). Таким образом, если даны индексы плоскости  $(hkl)$ , то легко определить индексы параллельной ей плоскости  $(mnp)^*$  обратной решетки [30]. Дальнейшая процедура определения взаимного расположения находящихся на этой плоскости узлов обратной решетки ничем не отличается от описанной выше.

В ряде случаев оказывается полезным заранее рассчитать те углы, на которые следует наклонять кристалл вокруг выбранного координатного направления, чтобы дифракционные картины содержали информативный набор отражений. Например, если предполагается наклоны кристалла осуществлять вокруг оси  $b^*$ , то нужно построить перпендикулярную ей узловую плоскость с основными векторами  $a$  и  $c$ . Отметив на этой плоскости направление нулевого азимута, совпадающее в исходном положении кристалла с первичным пучком электронов, определяют углы между направлением и узловыми прямыми с различными индексами  $[top]$ . Каждому направлению  $[top]$  соответствует плоскость  $(top)^*$ , распределение узлов на которой находится по схеме, описанной выше. Анализ всей совокупности моделированных электронограмм позволяет выбрать те ориентировки кристалла, которым соответствуют сечения, по тем или иным причинам оказавшиеся предпочтительнее остальных.

Если предполагается наклонять кристалл вокруг координатной оси кристаллической решетки, то следует построить перпендикулярную ей координатную плоскость обратной решетки, на которой фиксируется направление с нулевым азимутот. Предполагается, что выбранная координатная ось решетки образует косые углы с ее двумя другими основными векторами. В противном случае задача ничем не отличается от описанной выше. Пусть направление наклона кристалла совпадает с осью  $b$  и, следовательно, на перпендикулярной ей координатной плоскости обратной решетки распределены рефлексы  $hol$ . Задачу можно решить в два этапа. Вначале определяются углы между направлением нулевого азимута и узловыми прямыми  $[hol]^*$ , которым в прямой решетке соответствуют плоскости  $(hol)$ . Затем с помощью формул (1.20) и (1.22) для каждой плоскости  $(hol)$  устанавливается распределение узлов на параллельной ей плоскости обратной решетки  $(mnp)^*$ . Таким образом выявляется соответствие между той или иной ориентировкой кристалла и ожидаемой дифракционной картиной.

#### РАСШИФРОВКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОГРАММ В ОБЩЕМ СЛУЧАЕ ТРИКЛИННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ЗАДАННОЙ КООРДИНАТНОЙ ПЛОСКОСТЬЮ

Б. Б. Звягин с соавторами [33] разработали методику анализа триклинных решеток с заданной координатной плоскостью и развили на этой основе способы расшифровки и моделирования дифракционных картин. Важность такой работы определяется, в частности, тем, что при микродифракционных исследованиях объекты часто имеют форму очень тонких пластинчатых кристаллов. Поэтому, по крайней мере на предварительной стадии, удобно плоскость кристалла, параллельную подложке, принять за координатную, что особенно целесообразно в случае слоистых минералов, когда такой выбор диктуется соображениями самого простого способа описания структуры. С другой стороны, любую кристаллическую решетку можно представить как совокупность параллельных двумерных сеток.

Если в кристалле выделить узловые плоскости, параллельные его наиболее развинутой грани, и распределение узлов в каждой из них определить векторами  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$ , то проблема заключается лишь в рациональном выборе направления оси  $c$ . Для триклинных решеток имеется множество вариантов выбора оси  $c$ , которая может быть направлена в любой, не лежащий в исходной плоскости  $ab$ , узел решетки. Б. Б. Звягин и другие [33] предложили сопоставлять различные ячейки одной и той же решетки, используя значения  $x_n y_n$  компонент проекции оси  $c$  на плоскость  $ab$  и отдавать предпочтение ячейке, у которой длина нормальной проекции оси  $c$  минимальна.

Независимо от выбора направления оси  $c$  совокупность параллельных  $ab$  плоских сеток, характеризующих кристаллическую решетку, однозначно задает совокупность перпендикулярных плоскости  $ab$  параллельных узловых прямых, характеризующих обратную решетку. В свою очередь рассмотрение обратной решетки, в форме двумерной совокупности параллельных прямых, вдоль каждой из которых с периодом  $c^*$  располагаются узлы с одинаковыми  $hk$ , существенно упрощает различные операции, связанные с анализом дифракционных картин [33].

Рассмотрим вначале особенности дифракционных картин, которые должны наблюдаться при падении первичного пучка перпендикулярно выбранной плоскости  $ab$ . Не теряя общности выводов, проведем обсуждение этого вопроса на примере кристаллов со слоистой структурой, отличающихся степенью трехмерного порядка — беспорядка. Пусть в первом случае слои наложены друг на друга случайно, т.е. кристалл нельзя описать трехмерной решеткой, хотя каждый слой обладает двумерной периодичностью с векторами  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$ . Обратное пространство такого кристалла состоит из совокупности параллельных стержней, перпендикулярных плоскости  $ab$ , с непрерывным вдоль них распределением узловой плотности или интенсивности. Взаимное расположение стержней зависит от параметров ячейки слоев  $a, b, \gamma$ . Действительно, двумерное распределение точек, которое получается от пересечения стержней перпендикулярной им плоскостью  $ab$ , в соответствии с общими правилами выбора векторов обратной решетки задается элементарным параллелограммом со сторонами  $1/a \sin \gamma, 1/b \sin \gamma$  и углом  $\gamma^* = \pi - \gamma$  между ними. Каждый стержень имеет фиксированные координаты  $hk$  и непрерывную переменную  $l$  вдоль него. Геометрия этой сетки совпадает с геометрией электронограммы, полученной от неупорядоченного кристалла или отдельного слоя при падении первичного пучка вдоль оси  $c^*$ .

Рассмотрим теперь кристалл, состоящий из тех же слоев, но наложенных друг на друга регулярным способом. Пусть в трехмерной решетке такого кристалла ось  $c$  наклонена к плоскости  $ab$ . Как и в предыдущем случае, обратное пространство анализируемого кристалла будет состоять из совокупности параллельных оси  $c^*$  прямых с точно таким же взаимным расположением их. Действительно, точки пересечения этих прямых (временно отвлечемся от конкретного распределения узлов вдоль этих прямых) плоскостью  $ab$  распределены с периодичностью, определяемой ячейкой с параметрами  $1/a \sin \gamma, 1/b \sin \gamma$  и  $\gamma^*$ .

Для доказательства этого рассмотрим рис. 15, на котором схематично показано взаимное расположение осей прямой и обратной решеток с триклинной ячейкой. Нетрудно видеть, что проекции осей  $a^*, b^*$  на плоскость  $ab$  составляют с осями  $a$  и  $b$  углы  $\gamma - \pi/2$ , а между собой  $\gamma^* = \pi - \gamma$ . В соответствии с рис. 15 имеем [33]:

$$\cos(\vec{a} \vec{a}^*) = \cos(\pi/2 - \beta^*) \cos(\gamma - \pi/2) = \sin \beta^* \sin \gamma,$$

$$\cos(\vec{b} \vec{b}^*) = \sin \alpha^* \sin \gamma$$

и

$$a^* \sin \beta^* = \sin \beta^* / a \cos(\vec{a} \vec{a}^*) = 1/a \sin \gamma, \quad b^* \sin \alpha^* = 1/b \sin \gamma. \quad (3.1)$$

Принципиальное различие между двумя рассмотренными случаями состоит в распределении "узловой" плотности вдоль каждой прямой. В случае упорядоченной структуры каждая прямая представлена дискретным набором равноотстоящих узлов с одинаковыми значениями  $hk$ , но разными  $l$ . Поскольку ось  $c$  наклонена к плоскости  $ab$ , перпендикулярные ей векторы  $\vec{a}^*, \vec{b}^*$  уже не лежат в плоскости  $ab$ . Это приводит к весьма существенным различиям в геометрии электронограмм, полученных от кристаллов с упорядоченной и неупорядоченной структурами при совпадении пучка электронов с осью  $c^*$ . В случае решетчатого строения обратного пространства плоскость электронограммы может пересекать узловые прямые не в узлах обратной решетки, а в некоторых промежуточных точках. Это приведет к тому, что из общей совокупности рефлексов  $hk$ , характерных для двумерной дифракции, в зависимости от значений  $c, \alpha, \beta$  на точечной электронограмме исчезнет определенная часть отражений. Чтобы избежать недоразумений, подчеркнем, что геометрия электронограмм будет изменяться для разных кристаллических решеток с разными  $c, \alpha, \beta$ , но она останется неизменной, если выбираются разные  $c, \alpha, \beta$  для одной и той же решетки. Во всех случаях речь идет о решетках с одинаковыми  $\vec{a}, \vec{b}$ .

Поскольку геометрия электронограмм зависит от конкретных позиций узлов  $hkl$  относительно плоскости  $ab$ , существенно оценить расстояние любого узла до этой плоскости. Оно определяется расстоянием  $lc^*$  от узла  $hkl$  до узла  $hko$  вдоль узловой

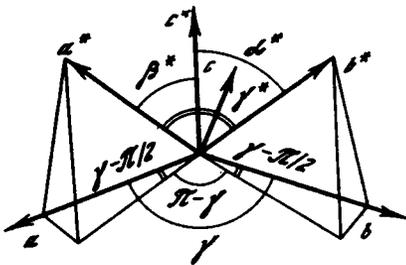


Рис. 15

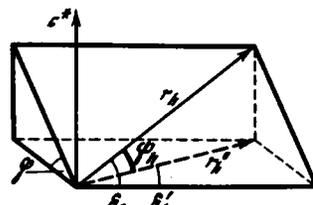


Рис. 16

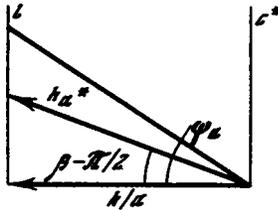


Рис. 17

Рис. 15. Взаимосвязи между координатными параметрами в прямой и обратной триклинных решетках [31]

Рис. 16. К выводу соотношений между углами  $\varphi$ ,  $\psi$ ,  $\delta$ ,  $\delta'$

Рис. 17. К выводу соотношений между индексами  $l$  и  $h$  [34]

прямой с данным  $hk$  и суммой проекции векторов  $ha^*$  и  $kb^*$  на ось  $c^*$ . Выраженное в долях периода  $c^*$ , это расстояние равно  $ha^* \cos \beta^*/c^* + kb^* \cos \alpha^*/c^* + l$ . Б. Б. Звягин и З. В. Врублевская [32] показали, что проекции  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  на ось  $c^*$  в долях  $c^*$  равны взятым с обратным знаком компонентам  $x_n$ ,  $y_n$  нормальной проекции вектора  $\vec{c}^*$  на плоскость  $ab$ , т.е.  $a^* \cos \beta^*/c^* = -x_n$ ,  $b^* \cos \alpha^*/c^* = -y_n$ .

В качестве примера рассмотрим слоистые силикаты. Для неупорядоченных структур распределение рефлексов  $hk$  характеризуется гексагональной геометрией при  $h + k = 2n$  в соответствии с центрированными ортогональными ячейками силикатных слоев. Многие слоистые силикаты с регулярными структурами имеют моноклинные ячейки с  $x_n = -1/3$ ,  $y_n = 0$  или  $x_n = 0$ ,  $y_n = -1/3$ . Для них  $a^* \cos \beta^*/c^* = 1/3$  или  $b^* \cos \alpha^*/c^* = 1/3$ , и плоскости обратной решетки, параллельные  $ab$ , в соответствии с (1.22) имеют индексы  $(103)^*$  или  $(013)^*$ . Следовательно, на электрограммах от кристаллов с  $\beta \neq \pi/2$  должны "выпадать" рефлексы с  $h = 3n \pm 1$ , а на электрограммах от кристаллов с  $\alpha \neq \pi/2$  — рефлексы с  $k = 3n \pm 1$ . Таким образом, геометрия электрограммы, отображающая сечение обратной решетки, параллельное плоскости  $ab$ , должна существенно зависеть от способа наложения одних и тех же слоев. Однако в условиях реального эксперимента "запрещенные" рефлексы могут наблюдаться в электрограммах вследствие вытянутости узлов обратной решетки вдоль оси  $c^*$ , обусловленной малой толщиной областей когерентного рассеяния.

Для того чтобы получить представление об особенностях дифракционной картины монокристалла, повернутого на некоторый угол относительно положения, при котором сфера отражения совпадала с плоскостью  $ab$ , необходимо найти параметры, характеризующие распределение узлов в некотором произвольном сечении обратной решетки. Прежде всего отметим, что любая плоскость обратной решетки, проходящая через начало координат, может быть определена направлением, вдоль которого она пересекается с плоскостью  $ab$ , и двугранным углом  $\varphi$  между ними. Это направление можно рассматривать как ось наклона электрограммы на угол  $\varphi$  по отношению к плоскости  $ab$ . С другой стороны, очевидно, что при косом сечении узловых прямых расстояние  $r_{hk}$  от начала координат до точки пересечения плоскостью электрограммы стержня  $hk$  превышает на  $1/\cos \psi_{hk}$  расстояние  $r_{hk}^0$  до пересечения этого же стержня плоскостью  $ab$ , где  $\psi_{hk}$  — угол между прямыми  $r_{hk}$  и  $r_{hk}^0$ . По этой причине на электрограмме с  $\varphi \neq 0$  значения радиусов  $r_{hk}$  меняются в зависимости от азимута относительно оси наклона по сравнению с их длиной  $r_{hk}^0$  в плоскости  $ab$ . Сопоставление расстояний между рефлексами по разным азимутам позволяет установить направление с минимальным отклонением от  $r_{hk}^0$ , которое совпадает с осью наклона электрограммы или близко к ней [34].

Направление этой оси удобно обозначать индексами  $[hk]$  соответствующего вектора.

Найдем теперь взаимоотношения между угловыми параметрами, связывающими пространственную ориентацию оси наклона относительно различных направлений  $[hk]$  в плоскости электронограммы и плоскости  $ab$ . На рис. 16 показаны две пересекающиеся под углом  $\varphi$  плоскости, одна из которых представлена плоскостью  $ab$ , а другая — плоскостью электронограммы. Выделим направления  $r_{ho}^0$  и  $r_{ho}$ , совпадающие с проекцией оси  $a^*$  на плоскость  $ab$  и плоскость электронограммы соответственно, и обозначим через  $\psi_h$  угол между ними. Если  $\delta'_h$  и  $\delta_h$  — соответствующие углы между осью наклона и направлениями  $r_{ho}^0$  и  $r_{ho}$ , то, как легко видеть на рис. 16, справедливо соотношение  $\text{tg } \psi_h = \text{tg } \varphi \sin \delta'_h$  [34]. Для углов  $\delta'_k$  и  $\delta_k$ , образуемых осью наклона и направлениями  $r_{ok}^0$  и  $r_{ok}$ , также имеем  $\text{tg } \psi_k = \text{tg } \varphi \sin \delta'_k$ .

Важно отметить, что если ось наклона проходит в пределах координатного угла, образуемого направлениями  $ho$  и  $ok$  в плоскости  $ab$ , то углы  $\delta_h$  и  $\delta'_k$  имеют разные знаки, тогда как при ее расположении в смежном октанте знаки  $\delta'_h$  и  $\delta'_k$  одинаковы [33]. Очевидно, что  $\delta'_k - \delta'_h = \gamma^*$ .

Отсюда

$$\begin{aligned} \text{tg } \psi_h &= \text{tg } \varphi \sin \delta'_h = -\text{tg } \varphi (\sin \gamma \cos \delta'_k + \cos \gamma \sin \delta'_k), \\ \text{tg } \psi_k &= \text{tg } \varphi \sin \delta'_k = \text{tg } \varphi (\sin \gamma \cos \delta'_h - \cos \gamma \sin \delta'_h). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \text{tg } \delta'_h &= t\gamma / (1 + t \cos \gamma), & \text{tg } \delta'_k &= -\sin \gamma / (t + \cos \gamma), \\ \text{tg}^2 \varphi &= (\text{tg}^2 \psi_h + \text{tg}^2 \psi_k + 2 \text{tg } \psi_h \text{tg } \psi_k \cos \gamma) / \sin^2 \gamma, \end{aligned} \quad (3.3)$$

где  $t = \text{tg } \psi_h / \text{tg } \psi_k$ .

Итак, если известны углы  $\psi_h$  и  $\psi_k$ , то с помощью (3.3) нетрудно найти значения  $\delta'_h$  и  $\delta'_k$ , характеризующие положение оси наклона и угол  $\varphi$  (последний с точностью до знака).

Интенсивность рефлексов на электронограмме с учетом вытянутости узлов вдоль узловых прямых зависит от степени их приближенности к поверхности сферы отражения. Чем ближе узел  $hkl$  к точке пересечения электронограммой узлового ряда  $hk$ , т.е. чем ближе его координаты к целочисленному значению, тем выше при прочих равных условиях интенсивность соответствующего рефлекса. Для того чтобы определить координату  $l$  узла  $hkl$  на плоскости электронограммы, необходимо знать параметры ячейки и углы  $\psi_h$  и  $\psi_k$ . Например, в частном случае решетки с  $\gamma = \pi/2$  оси  $a^*$  и  $b^*$  проектируются на плоскость электронограммы вдоль тех же направлений, что и оси  $a, b$ . При этом, как видно на рис. 17, в плоскости электронограммы координата  $l$  точек  $ho$ , расположенных вдоль направления  $[ho]$ , имеет значение:

$$l = [(h/a) \text{tg } \psi_h - ha^* \cos \beta] / c^* = \rho_h h. \quad (3.4)$$

Аналогично координата  $l$  точек вдоль направления  $[ok]$  равна:

$$l = [(k/b) \text{tg } \psi_k - kb^* \cos \alpha] / c^* = \rho_k k. \quad (3.5)$$

Следовательно, на плоскости электронограммы любая точка  $hk$  имеет координату

$$l = \rho_h h + \rho_k k, \quad (3.6)$$

где  $\rho_h$  и  $\rho_k$  определяются выражениями (3.4) и (3.5) [34]. В более общем случае решеток с  $\gamma \neq \pi/2$  выражения для  $\rho_h$  и  $\rho_k$  усложняются [35]. При точном совпадении узлов обратной решетки с плоскостью электронограммы их координаты  $l$  имеют целочисленные значения. Тогда равенство (3.6) можно рассматривать

случае к наложению двух дифракционных картин. Центр одной из них совпадает с направлением первичного пучка, центр другой – с рассматриваемым сильным дифракционным максимумом  $hkl$ . Таким образом, надо совместить в одной точке эти два центра, и тогда результирующая картина будет отражать эффекты вторичного рассеяния.

Как видно на рис. 18, наличие эффектов вторичного рассеяния может привести к появлению слабых рефлексов, запрещенных симметрией кристалла. Существенно отметить, что это возможно лишь для рефлексов с одним или двумя нулевыми индексами. Погасания, обусловленные той или иной ячейкой Браве, сохраняют свою силу и при наличии эффектов вторичного рассеяния, поскольку дифракционные картины при смещениях на любой вектор  $\vec{H}_{hkl}$  совмещаются сами с собой. Слабые "запрещенные" рефлексы должны исчезнуть при повороте кристалла вокруг оси, на которой имеются погасания, на некоторый угол, при котором "порождающие" сильные рефлексы становятся слабыми.

Второе существенное обстоятельство, которое может осложнить интерпретацию дифракционных картин, связано с эффектами двумерной дифракции, возникающей в случае очень тонких или неупорядоченных кристаллов, что приводит к вытягиванию узлов обратной решетки. В предельном случае узлы сливаются в стержни с непрерывным распределением интенсивности. Например, в случае базоцентрированной  $A$ -ячейки рефлексы  $hkl$  могут дать некоторый конечный вклад в интенсивность "запрещенных" рефлексов  $hko$  с нечетным  $k$ .

Явление вторичной дифракции в явной форме обнаруживается в частном случае срастания в одном кристалле двух индивидов, отличающихся друг от друга либо взаимной ориентировкой, либо параметрами ячеек, либо еще какими-то особенностями. Вообще говоря, сочетание двух кристаллических индивидов должно проявляться в электронограммах как сумма дифракционных картин каждого индивида, находящегося в соответствующей ориентации по отношению к первичному пучку. Однако очень часто сильные дифракционные пучки одного индивида выступают в роли первичных при прохождении через объем второго индивида, что и приводит к осложняющим дифракционную картину эффектам вторичной дифракции, всесторонний анализ которых дан Б. Б. Звягиным и А. И. Горшковым [34].

МЕТОДЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

РЯДЫ И ИНТЕГРАЛЫ ФУРЬЕ, ИХ РОЛЬ В ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ

Всякую непрерывную периодическую функцию, имеющую производные при любом значении аргумента, можно разложить в ряд Фурье. Если, например, значения непрерывной функции  $\Psi(x)$  периодически повторяются, начиная с любого  $x$ , с периодом, равным  $a$ , то форма разложения этой функции в ряд Фурье может быть следующей:

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= A_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} [A_n \cos 2\pi n(x/a) + B_n \sin 2\pi n(x/a)] = \\ &= \sum_{-\infty}^{\infty} [A_n \cos 2\pi n(x/a) + B_n \sin 2\pi n(x/a)]. \end{aligned} \tag{4.1}$$

При этом предполагается, что  $A_n = A_{-n}$  и  $B_n = -B_{-n}$ . Смысл разложения состоит в том, что при каждом данном  $x$  можно получить значение  $\Psi(x)$  путем сложения ординат синусных и косинусных гармоник, если для каждой гармоники подобрать соответствующие коэффициенты  $A_n$  и  $B_n$ .

Таким образом, задача разложения периодической функции в ряд Фурье сводится к определению коэффициентов для каждого члена ряда. Прежде чем решить эту задачу, рассмотрим некоторые другие формы записи рядов Фурье. Если воспользоваться формулой Эйлера, то

$$\begin{aligned} A_n \cos 2\pi n x/a + B_n \sin 2\pi n x/a &= \\ &= (1/2) (A_n + B_n) \exp 2\pi i (nx/a) + (1/2) (A_{-n} + B_{-n}) \exp -2\pi i (nx/a). \end{aligned}$$

Положим:  $C_0 = A_0$ ,  $C_n = A_n + B_n$ ,  $C_{-n} = A_{-n} + B_{-n}$ . Тогда

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (C_n \exp 2\pi i \frac{nx}{a} + C_{-n} \exp -2\pi i \frac{nx}{a}) = \\ &= \sum_{-\infty}^{\infty} C_n \exp 2\pi i \frac{nx}{a}. \end{aligned} \tag{4.2}$$

Отметим, что коэффициенты  $A_n$  и  $B_n$  в (4.1) и коэффициенты  $C_n$  в (4.2) в общем случае могут быть комплексными величинами.

При целых  $n$  и  $m$  справедливы соотношения

$$\begin{aligned} \int_0^a \exp 2\pi i \frac{nx}{a} dx &= 0 \quad \text{при любых } n, \\ \int_0^a \exp 2\pi i \frac{(n-m)x}{a} dx &= a \quad \text{при } n = m, \\ &= 0 \quad \text{при } n \neq m. \end{aligned} \tag{4.3}$$

Для определения коэффициента  $C_0$  проинтегрируем в пределах от 0 до  $a$  обе части (4.2):

$$\int_0^a \Psi(x) dx = \int_0^a C_0 dx + \sum_{n=1}^{\infty} [C_n \int_0^a \exp 2\pi i \frac{nx}{a} dx + C_{-n} \int_0^a \exp 2\pi i \frac{-nx}{a} dx].$$

Поскольку интегралы каждого члена ряда с  $n \neq 0$  равны нулю,

$$C_0 = (1/a) \int_0^a \Psi(x) dx. \quad (4.4)$$

Умножим обе части выражения (4.2) на  $\exp -2\pi i (mx/a)$  и вновь проинтегрируем от 0 до  $a$ :

$$\int_0^a \Psi(x) \exp -2\pi i \frac{mx}{a} dx = \sum_{-\infty}^{\infty} C_n \int_0^a \exp 2\pi i \frac{(n-m)x}{a} dx = aC_m.$$

Следовательно, коэффициент  $C_n$  каждого слагаемого ряда равен

$$C_n = (1/a) \int_0^a \Psi(x) \exp -2\pi i (nx/a) dx. \quad (4.5)$$

Совершенно аналогично можно разложить в ряд Фурье функцию, зависящую от двух или трех переменных. В последнем случае имеем:

$$\Psi(x, y, z) = \sum_{h,k,l=-\infty}^{\infty} C_{hkl} \exp 2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right), \quad (4.6)$$

где  $h, k, l$  — простые целые числа.

Коэффициенты ряда (4.6) находятся по формуле:

$$C_{hkl} = \frac{1}{abc} \int_0^a \int_0^b \int_0^c \Psi(xyz) \exp -2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) dx dy dz. \quad (4.7)$$

Хотя каждый член ряда (4.6) — комплексный, результат суммирования приводит к действительным значениям функции  $\Psi(x, y, z)$ . Связано это с тем, что каждому члену ряда соответствует комплексно-сопряженная величина, т.е. коэффициенту  $C_{hkl}$  соответствует коэффициент  $C_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ .

Если исследуемая функция не периодическая, то ее можно описать с помощью известной формулы Коши:

$$\Psi(x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp -2\pi i (xx^* + yy^* + zz^*) dx^* dy^* dz^* \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x', y', z') \times \\ \times \exp 2\pi i (x'x^* + y'y^* + z'z^*) dx' dy' dz'. \quad (4.8)$$

Обозначим через

$$\Phi(x^*, y^*, z^*) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, y, z) \exp 2\pi i (xx^* + yy^* + zz^*) dx dy dz. \quad (4.9)$$

Тогда выражение (4.8) примет вид:

$$\Psi(x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x^*, y^*, z^*) \exp -2\pi i (xx^* + yy^* + zz^*) dx^* dy^* dz^*. \quad (4.10)$$

Когда две функции связаны соотношениями типа (4.9) или (4.10), то говорят, что одна функция Фурье-трансформанта или Фурье-преобразование другой. Так, в выражении (4.10) функция  $\Psi(x, y, z)$  — Фурье-преобразование  $\Phi(x^*, y^*, z^*)$ . Важнейшее свойство трансформант Фурье — свойство обратимости. Другими словами, если известна функция  $\Phi(x^*, y^*, z^*)$ , то с помощью формулы (4.10) определяется  $\Psi(x, y, z)$ , а в результате обратного преобразования по формуле (4.9) находится  $\Phi(x^*, y^*, z^*)$  по заданной  $\Psi(x, y, z)$ .

Свойство обратимости трансформант Фурье широко используется в теории структурного анализа. Действительно, если координаты  $x^*, y^*, z^*$  определяют положение точек обратного пространства, заданного тройкой векторов  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ , удовлетворяющих (1.18) и (1.19), то функция  $\Phi(x^*, y^*, z^*)$  характеризует дифракционные

свойства объекта, распределение рассеивающей материи которого описывает функция  $\Psi(x, y, z)$ . Когда  $\Phi(x^*, y^*, z^*)$  известна, с помощью (4.10) решается основная задача структурного анализа, т.е. определение  $\Psi(x, y, z)$ .

Если положение точек в прямом и обратном пространстве описывать с помощью векторов

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad \text{и} \quad \vec{s} = x^*\vec{a}^* + y^*\vec{b}^* + z^*\vec{c}^*, \quad (4.11)$$

то формулы (4.9) и (4.10) примут вид:

$$\Psi(\vec{r}) = \int \Phi(\vec{s}) \exp -2\pi i \vec{s} \vec{r} dV_s, \quad (4.12)$$

$$\Phi(\vec{s}) = \int \Psi(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r} dV_r. \quad (4.13)$$

С помощью выражения (4.13) легко прийти к представлению об обратной решетке. Осуществим Фурье-преобразование функции  $R(\vec{r})$  [см. выражение (1.1)], описывающей положение узлов кристаллической решетки:

$$D(\vec{s}) = \int R(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r} dV_r = \sum_m \sum_n \sum_p \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_{mnp}) \exp 2\pi i \vec{r} \vec{s} dV.$$

Учитывая, что из-за свойств  $\delta$ -функции подинтегральное выражение равно нулю при всех  $\vec{r}$ , кроме  $\vec{r} = \vec{r}_{mnp}$ , получим:

$$D(\vec{s}) = \sum_m \sum_n \sum_p \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r}_{mnp} = \sum_m \sum_n \sum_p \exp 2\pi i (mx^* + ny^* + pz^*). \quad (4.14)$$

Выражение (4.14) – уже знакомая нам интерференционная функция, представляющая собой произведение суммы геометрических прогрессий. В связи с этим (4.14) имеет ненулевые значения только тогда, когда компоненты вектора  $\vec{s}$  в обратном пространстве – целые числа  $h, k, l$ . Таким образом, результат Фурье-преобразования функции, описывающей кристаллическую решетку, также представляет собой решеточную функцию

$$D^2(\vec{H}) = \sum_{hkl} \delta(\vec{H} - \vec{H}_{hkl}), \quad (4.15)$$

где  $\vec{s} \equiv \vec{H}$ , а  $\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  – вектор обратной решетки.

Важную роль в теории дифракции играет понятие свертки функций. Сверткой называется результат распределения одной функции  $\Psi_1(\vec{r})$  по закону, задаваемому другой функцией  $\Psi_2(\vec{r})$  [7]. Математически свертка двух функций выражается с помощью интеграла:

$$\Psi_1 * \Psi_2 = \int \Psi_1(\vec{r} - \vec{r}') \Psi_2(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (4.16)$$

Знак \* используется для символического обозначения операции свертки двух функций.

Для того чтобы выяснить, какой смысл имеет результат свертки двух функций, рассмотрим несколько простых примеров. На рис. 19 изображены две функции  $\Psi_1(x')$ ,  $\Psi_2(x')$ , а также  $\Psi_2(x - x')$ , которая сдвинута на  $x$  в положительном направлении оси  $x$ , будучи предварительно отраженной в плоскости  $m$ , проходящей через начало координат. Заштрихованная область представляет значение свертки при данном  $x$ . На рисунке представлена свертка двух функций для всех возможных значений аргумента. В практическом отношении важен случай, когда одна из функций представлена суммой  $\delta$ -функций, т.е.  $\Psi_1 = \sum_n \delta(x - x_n)$ . Легко видеть,

что  $\Psi_1 * \Psi_2 = \sum_n \Psi_2(x - x_n)$ . Таким образом, с помощью свертки произошло размножение функции  $\Psi_2$  по закону, определяемому суммой  $\delta$ -функций.

Отметим некоторые свойства свертки. Пусть

$$f_1(\vec{s}) = \int \Psi_1(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r} d\vec{r}, \quad f_2(\vec{s}) = \int \Psi_2(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r} d\vec{r};$$

$$\Psi_1(\vec{r}) = \int f_1(\vec{s}) \exp -2\pi i \vec{s} \vec{r} d\vec{s}, \quad \Psi_2(\vec{r}) = \int f_2(\vec{s}) \exp -2\pi i \vec{s} \vec{r} d\vec{s}.$$

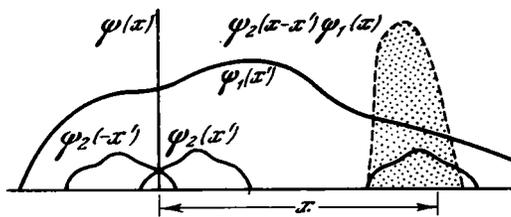


Рис. 19. Операции свертки двух функций  $\psi_1$  и  $\psi_2$

Найдем:

$$f_1(\vec{s}) f_2(\vec{s}) = \int [f \Psi_1(\vec{r}') \Psi_2(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}'] \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r} d\vec{r}.$$

С учетом (4.16) имеем:

$$f_1(\vec{s}) f_2(\vec{s}) = \int [\Psi_1 * \Psi_2] \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r} d\vec{r}. \quad (4.17)$$

Другими словами, трансформанта Фурье от свертки функций  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  — произведение трансформант Фурье каждой из этих функций. Осуществляя обратное преобразование Фурье выражения (4.17), получим:

$$\Psi_1 * \Psi_2 = \int f_1(\vec{s}) f_2(\vec{s}) \exp -2\pi i \vec{s} \vec{r} d\vec{s}. \quad (4.18)$$

Таким образом, свертка функций  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  равна преобразованию Фурье от произведения трансформант Фурье каждой из этих функций.

Рассмотрим произведение функций  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ :

$$\begin{aligned} \Psi_1(\vec{r}) \Psi_2(\vec{r}) &= \int [f_1(\vec{s}') f_2(\vec{s} - \vec{s}') d\vec{s}'] \exp -2\pi i \vec{s} \vec{r} d\vec{s} = \\ &= \int [f_1(\vec{s}) * f_2(\vec{s})] \exp -2\pi i \vec{s} \vec{r} d\vec{s}. \end{aligned}$$

С помощью обратного Фурье-преобразования получим:

$$f_1(\vec{s}) * f_2(\vec{s}) = \int \Psi_1(\vec{r}) \Psi_2(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{s} \vec{r} d\vec{r}.$$

Следовательно, трансформанта Фурье произведения двух функций — свертка трансформант каждой из функций.

Очень важно, что процесс образования свертки можно повторять, включая все новые функции, не заботясь при этом о порядке их проведения. В качестве примера рассмотрим свертку трех функций:

$$\begin{aligned} \Psi_1(\vec{r}) * \Psi_2(\vec{r}) * \Psi_3(\vec{r}) &= [\Psi_1(\vec{r}) * \Psi_2(\vec{r})] * \Psi_3(\vec{r}) = \\ &= \int f_1(\vec{s}) f_2(\vec{s}) f_3(\vec{s}) \exp -2\pi i \vec{s} \vec{r} d\vec{s}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

При получении этой формулы использовалось выражение (4.18), в котором Фурье-трансформанта свертки двух первых функций в соответствии с (4.17) бралась равной  $f_1(\vec{s}) \cdot f_2(\vec{s})$ . Поскольку в выражении (4.19) порядок множителей не имеет значения, это и служит обоснованием коммутативности операций свертки.

#### РАЗЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В РЯД ФУРЬЕ, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЯДОВ ФУРЬЕ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

Полученные результаты имеют прямое отношение к дифракционным эффектам, связанным с рассеянием электронов электростатическим потенциалом кристалла. Так как распределение значений электростатического потенциала можно описать периодической функцией  $\varphi(x, y, z)$  с периодами, равными периодам кристаллической решетки, то в соответствии с (4.6) потенциал в любой точке  $(x, y, z)$  можно представить в виде:

$$\varphi(x, y, z) = \sum_{h, k, l} \sum_{-\infty}^{\infty} F(hkl) \exp 2\pi i \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} \right). \quad (4.20)$$

При этом

$$F(hkl) = \frac{1}{abc} \int_0^a \int_0^b \int_0^c \varphi(x, y, z) \exp - 2\pi i \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} \right) dx dy dz.$$

Очевидно, что  $dx dy dz/abc = dV_0/V_0$ , где  $V_0$  — объем элементарной ячейки. Поэтому

$$F(hkl) = \frac{1}{V_0} \int_0^a \int_0^b \int_0^c \varphi(x, y, z) \exp - 2\pi i \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} \right) dV_0. \quad (4.21)$$

Сравнив выражения (4.21) и (2.41), легко заметить, что коэффициенты Фурье электростатического потенциала связаны с кинематическими структурными амплитудами простым соотношением

$$\Phi(hkl) = \frac{me V_0}{2\pi h^2} F(hkl), \quad (4.22)$$

если амплитуды атомного рассеяния электронов выражены в  $\text{см}^{-1}$ . Это один из наиболее существенных результатов, связывающий характеристики дифракционной картины с коэффициентами Фурье, используя которые можно с помощью (4.20) получить распределение электростатического потенциала в объеме элементарной ячейки. Проблема определения кристаллической структуры, таким образом, сводится к определению структурных амплитуд, включая характеризующие их начальные фазы.

Среди коэффициентов ряда Фурье электростатического потенциала особое место занимает нулевой член разложения

$$F(000) = \frac{1}{V_0} \int_0^a \int_0^b \int_0^c \varphi(x, y, z) dV_0 = \overline{\varphi(x, y, z)} = \varphi_0,$$

который представляет среднее значение внутреннего потенциала кристаллической структуры.

В дальнейшем для обозначения как коэффициентов разложения потенциала в ряд Фурье, так и структурных амплитуд будет использоваться один символ  $\Phi(hkl)$ , поскольку переход от одного значения к другому в случае необходимости легко может быть осуществлен по формуле (4.22). Для того чтобы значения электростатического потенциала, рассчитанного по формуле (4.20), были вещественными, необходимо, чтобы попарно сопряженными оказались коэффициенты  $\Phi(hkl)$  и  $\Phi(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ .

Если кристалл обладает центром инверсии и  $\alpha_{hkl} = 2\pi$  или  $\pi$ , то

$$\Phi(hkl) = \pm |\Phi(hkl)| = \Phi(\bar{h} \bar{k} \bar{l}).$$

Следовательно, в случае центросимметричных кристаллов

$$\varphi(x, y, z) = \sum_{h, k, l = -\infty}^{\infty} \sum \Phi(hkl) \cos 2\pi \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right). \quad (4.23)$$

Перепишем уравнение (4.20) с учетом (4.22), но без постоянных множителей, в виде

$$\varphi(x, y, z) = \sum_{HKL = -\infty}^{\infty} \sum \Phi(HKL) \exp 2\pi i \left( H \frac{x}{a} + K \frac{y}{b} + L \frac{z}{c} \right). \quad (4.24)$$

В этом выражении индексы  $hkl$  заменены на  $H, K, L$  для того, чтобы подчеркнуть то обстоятельство, что  $H, K, L$  — любые целые числа, которые могут иметь общий множитель  $n$ , тогда как индексы  $hkl$  будем использовать для обозначения узловых плоскостей кристаллической решетки, которые по определению взаимно простые числа. При этом  $H : K : L = h : k : l$ . Применение разных обозначений

для индексов структурных амплитуд и узловых плоскостей поможет избежать путаницы при рассмотрении вопросов, связанных с выяснением того, какой физической смысл имеет разложение электростатического потенциала в ряд Фурье [49].

Если положение произвольной точки элементарной ячейки описывать вектором  $\vec{r} = (x/a)\vec{a} + (y/b)\vec{b} + (z/c)\vec{c}$ , проведенным из начала координат, то уравнение плоскости, проходящей через эту точку параллельно плоскости  $(hkl)$ , определится выражением:

$$\vec{r} \vec{H}_{HKL} = H \frac{x}{a} + K \frac{y}{b} + L \frac{z}{c} = \frac{nr \cos \beta}{d(hkl)} = \frac{np}{d(hkl)}, \quad (4.25)$$

где  $\vec{H}_{HKL}$  – вектор обратной решетки, модуль которого равен  $n/d(hkl)$ ,  $\beta$  – угол между  $\vec{r}$  и  $\vec{H}_{hkl}$ , а  $p = r \cos \beta$  – кратчайшее расстояние от начала координат до плоскости, параллельной  $(hkl)$ , в которой находится конец вектора  $\vec{r}$  или проекция вектора  $\vec{r}$  на направление нормали к  $(hkl)$ . Нетрудно заметить, что фазовые множители в выражении (4.24) и являются, по существу, уравнениями плоскостей, проходящих через точки  $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$  параллельно плоскостям  $(hkl)$ . Если, кроме того, учесть, что

$$\Phi(HKL) = |\Phi(HKL)| \exp 2\pi i \alpha_{HKL},$$

то формула (4.24) примет вид:

$$\varphi(x, y, z) = \sum_{H,K,L=-\infty}^{\infty} |\Phi(HKL)| \exp 2\pi i \left( \frac{np}{d(hkl)} + \alpha_{HKL} \right). \quad (4.26)$$

Попарно просуммировав комплексно-сопряженные величины, получим:

$$\begin{aligned} \varphi(x, y, z) &= \sum_{H,K,L=-\infty}^{\infty} |\Phi(HKL)| \cos 2\pi (\vec{r} \vec{H}_{HKL} + \alpha_{HKL}) = \\ &= \sum_{H,K,L=-\infty}^{\infty} |\Phi(HKL)| \cos 2\pi \left( \frac{np}{d(hkl)} + \alpha_{HKL} \right). \end{aligned} \quad (4.27)$$

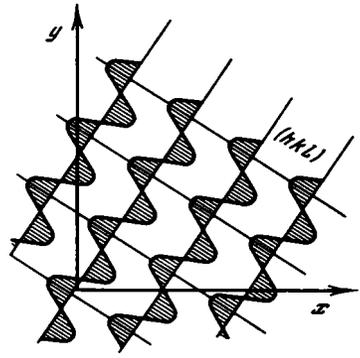
Итак, распределение электростатического потенциала в объекте можно представить в виде совокупности гармоник типа  $|\Phi(HKL)| \cos 2\pi (H \frac{x}{a} + K \frac{y}{b} + L \frac{z}{c} + \alpha_{HKL})$ . С каждой гармоникой связано своеобразное волновое поле электростатического потенциала, особенность распределения которого в объеме кристалла состоит в том, что оно имеет одно и то же значение во всех точках плоскости постоянной фазы, которая описывается уравнением

$$H \frac{x}{a} + K \frac{y}{b} + L \frac{z}{c} = \frac{np}{d(hkl)} = \text{const}. \quad (4.28)$$

Действительно, поскольку коэффициенты разложения  $|\Phi(hkl)|$  и начальные фазы каждой гармоники – величины постоянные, выполнение условия (4.28) означает и постоянные значения потенциала во всех точках  $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ , лежащих на плоскости, параллельной  $(hkl)$  и отстоящей от начала координат на отрезок  $p$  вдоль  $\vec{H}_{hkl}$ . Изменение значений потенциала, связанного с данной гармоникой, происходит по синусоидальному закону вдоль нормали к серии плоскостей  $(hkl)$  с периодом  $d(hkl)/n$ . В самом деле, функция  $\cos 2\pi \left[ \frac{np}{d(hkl)} + \alpha_{HKL} \right]$  будет периодически повторяться при  $p' = p + kd(hkl)/n$ , где  $k$  – любое целое число. Наличие начальной фазы  $\alpha_{HKL}$  приводит к тому, что максимальные значения потенциала каждой гармоники смещены относительно начала координат и положений системы узловых плоскостей  $(hkl)$  на величину  $-\alpha_{HKL} d(hkl)/n$ .

Схематично распределение электростатического потенциала, связанного с каждой гармоникой, можно представить в виде одномерной периодической функции, из-

Рис. 20. Распределение электростатического потенциала, связанного с одной гармоникой



меняющейся вдоль нормали к плоскостям  $(hkl)$  с периодом  $d(hkl)/n$ , максимальной амплитудой  $|\Phi(hkl)|$  и начальной фазой  $\alpha_{HKL}$  (рис. 20). Эту функцию можно изобразить с помощью прямой, проходящей через начало координат вдоль нормали к узловым плоскостям  $(hkl)$ , на которой при каждом данном  $p$  отмечено соответствующее значение электростатического потенциала. Если такую прямую перемещать параллельно самой себе по всему объему кристалла, отмечая при каждом ее положении значения ординат, то можно получить пространственное распределение волны электростатического потенциала для каждой данной гармоники.

Из проведенного рассмотрения становится ясной и тесная связь разложения электростатического потенциала в ряд Фурье с обратной решеткой.

Действительно, каждая гармоника описывается параметрами, которые характеризуют определенный узел обратной решетки. Периодическое изменение гармоники  $|\Phi(HKL)| \cos 2\pi(\vec{r} \vec{H}_{HKL} + \alpha_{HKL})$  происходит вдоль вектора, соединяющего начало координат с узлом  $HKL$  с периодом повторяемости или длиной волны, обратно пропорциональной длине этого вектора, с максимальной амплитудой и начальной фазой, определяемыми "весом" узла  $HKL$ . Поскольку с каждым узлом обратной решетки может быть связан один, вполне определенный член ряда Фурье, это свидетельствует о том, что каждая волна электростатического потенциала, характеризуемая определенным направлением, периодом повторяемости, амплитудой и начальной фазой, "ответственна" за одно вполне определенное дифракционное отражение. Как уже отмечалось, особенность пространственного распределения электростатического потенциала, определяемого тем или иным членом ряда Фурье, состоит в том, что значения потенциала постоянны в каждой плоскости, перпендикулярной вектору  $\vec{H}_{HKL}$ , вдоль которого происходит изменение потенциала.

Проанализируем рассеяние электронов в том случае, когда в объекте содержится только одна волна распределения электростатического потенциала, характеризуемая функцией  $\Psi(\vec{r})$ , т.е.

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= |\Phi(HKL)| \cos 2\pi\left(H \frac{x}{a} + K \frac{y}{b} + L \frac{z}{c} + \alpha_{HKL}\right) = \\ &= \frac{1}{2} |\Phi(HKL)| \left[ \exp 2\pi i (\vec{r} \vec{H}_{HKL} + \alpha_{HKL}) + \exp -2\pi i (\vec{r} \vec{H}_{HKL} + \alpha_{HKL}) \right]. \end{aligned}$$

Для расчета амплитуды рассеяния воспользуемся выражением (4.13), которое применимо к любому объекту с произвольным распределением рассеивающей материи. В результате подстановки  $\Psi(\vec{r})$  имеем:

$$\begin{aligned} A(\vec{H}) &= \int \Psi(\vec{r}) \exp -2\pi i \vec{r} \vec{H} dV_r = \\ &= \frac{1}{2} |\Phi(HKL)| \left\{ \exp 2\pi i \alpha_{HKL} \int_{V_0} \exp 2\pi i \left[ (H - H') \frac{x}{a} + (K - K') \frac{y}{b} + \right. \right. \\ &+ \left. (L - L') \frac{z}{c} \right] dV_0 + \exp -2\pi i \alpha_{HKL} \int_{V_0} \exp 2\pi i \left[ (H + H') \frac{x}{a} + (K + K') \frac{y}{b} + \right. \\ &+ \left. (L + L') \frac{z}{c} \right] dV_0 \left. \right\}. \end{aligned}$$

В первом слагаемом этой формулы интегральное выражение равно нулю во всех точках обратного пространства, кроме  $H' = H$ ,  $K' = K$ ,  $L' = L$ , а во втором слагаемом — соответственно кроме  $H' = -H$ ,  $K' = -K$ ,  $L' = -L$ . Поэтому, опустив постоянные множители, получим

$$A(\vec{H}) = \Phi(HKL).$$

Следовательно, в результате рассеяния электронов синусоидально распределенной волной электростатического потенциала возникнет только одно отражение с амплитудой, величина и фаза которой однозначно связаны с максимальной амплитудой и начальной фазой анализируемой волны, а направление рассеянной волны фиксируется значениями индексов  $HKL$ .

Если распределение электростатического потенциала в кристалле задается точно такой же волной, как в только что рассмотренном случае, но гребень волны смещен относительно начала координат в положительном направлении вектора  $\vec{H}_{HKL}$ , т.е.

$$\Psi(\vec{r}) = |\Phi(HKL)| \cos 2\pi(\vec{r} \vec{H}_{HKL} - \alpha_{HKL}),$$

то амплитуда рассеяния электронов будет равна  $A(\vec{H}) = \Phi(\vec{H} \vec{K} \vec{L})$ . Интенсивность дифрагированных волн в обоих случаях, естественно, одинакова.

Таким образом, анализ результатов разложения рассеивающей материи, периодически распределенной в объекте в ряд Фурье, показывает, что распределение электростатического потенциала в кристалле можно рассматривать как набор волн, характеризующихся определенными периодами повторяемости, амплитудами, начальными фазами, направлениями "распространения". Взаимодействие электронов с рассеивающим потенциалом происходит "селективно" в том смысле, что каждая волна рассеивает электроны в определенном направлении и с определенной амплитудой. Конечно, это — модельные представления, используемые лишь для того, чтобы установить взаимосвязи между характеристиками объекта и его дифракционной картиной и на этой основе решать задачи, связанные с определением кристаллических структур.

Уже на данной стадии рассмотрения вопроса ясно, что одна из основных трудностей структурного анализа связана с необходимостью определения начальной фазы каждого отражения. Действительно, смещение гребня волны электростатического потенциала относительно начала координат вдоль вектора  $\vec{H}_{HKL}$  не изменяет интенсивность отражений, но существенно влияет на распределение электростатического потенциала.

При микродифракционных исследованиях интенсивности точечных электрограмм содержат информацию о проекции структуры вдоль направления, совпадающего с направлением первичного пучка электронов. Поэтому на практике часто прибегают к построениям проекций электростатического потенциала структуры вдоль того или иного направления. Проекция потенциала в каждую точку  $xu$  грани  $ab$  элементарной ячейки представляет собой не что иное, как результат сложения значений электростатических потенциалов, распределенных параллельно оси  $c$  при данных значениях  $xu$ . Следовательно,

$$\varphi(x, y) = \int_0^c \varphi(x, y, z) dz = \frac{c}{abc} \int_0^c \sum \sum \sum \Phi(hkl) \exp - 2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \frac{dz}{c}.$$

Поскольку  $\int_0^c \exp 2\pi i l \frac{z}{c} dz = c$  при  $l = 0$ ,  
 $0$  при  $l \neq 0$ ,

$$\varphi(x, y) = \frac{1}{S} \sum_{h, k = -\infty}^{\infty} \sum \Phi(hko) \exp - 2\pi i \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right). \quad (4.29)$$

Аналогичные формулы получаются для проекций вдоль других направлений элементарной ячейки. Конечно, с наибольшим эффектом построения проекций электростатического потенциала реализуются тогда, когда период повторяемости мал и вероятность многократного перекрывания атомов в направлении проектирования невелика. Обычно такие направления совпадают с кристаллографическими осями ячейки. Однако возможны и исключения, примеры которых рассмотрены при анализе структуры трехрядного ленточного силиката.

В общем случае, если использовать плоские сечения обратной решетки, индексы узлов которых  $hkl$  связаны с индексами  $[mnp]$ , характеризующими направление

проектирования, соотношением  $mh + nk + pl = 0$ , то можно получить проекцию электростатического потенциала на плоскости  $(mnp)^*$  обратной решетки. При осуществлении такого проектирования целесообразно перейти к новой системе координат, в которой совместить направление оси  $c'$  с направлением оси зоны  $[mnp]$ . Если это направление не лежит в одной плоскости с осями  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$  старой системы координат, то матрица перехода от старых координатных осей к новым может быть представлена в виде

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ m & n & p \end{pmatrix}$$

Она является также матрицей перехода от старых индексов к новым. При этом индекс  $l' = mh + nk + pl$  равен нулю по условию. Поэтому

$$\begin{aligned} \varphi(x', y') &= \frac{1}{S} \sum_{h'} \sum_{k'} \Phi(h'k'o) \exp 2\pi i \left( h' \frac{x'}{a'} + k' \frac{y'}{b'} \right) = \\ &= \frac{1}{S} \sum_h \sum_k \Phi(hkl_0) \exp -2\pi i \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right), \end{aligned} \quad (4.30)$$

где  $l_0 = -(1/p)(mh + nk)$ .

Различные соотношения между структурными амплитудами, обусловленные наличием тех или иных симметричных преобразований, приводят к существенным упрощениям выражений для тройных или двойных рядов Фурье. Соответствующие "рабочие" формулы для всех пространственных и плоских групп симметрии содержатся в Интернациональных таблицах.

При построении синтезов Фурье необходимо, чтобы количество экспериментальных данных (структурных амплитуд) значительно превосходило число определяемых координат атомов, особенно если ставится задача достаточно точной их локализации. Поэтому во всех случаях надо стремиться извлечь из эксперимента как можно больший массив исходных данных. В этом смысле наилучший путь решения задачи состоит в получении всего набора структурных амплитуд, заключенного в сфере ограничения. Однако на практике в случае микродифракционных исследований приходится ограничиваться лишь проекциями электростатического потенциала.

Еще одна принципиальная трудность использования рядов Фурье связана с ошибками, возникающими из-за неизбежного обрыва ряда, поскольку на практике вместо бесконечно большого всегда приходится ограничиваться каким-то конечным числом слагаемых. Обрыв ряда обуславливает возникновение так называемых "волн обрыва", которые могут исказить истинный характер распределения электростатического потенциала, сместить максимумы, привести к появлению ложных пиков и т.д. В частности, наличие заметных "волн обрыва" затрудняет выявление относительно легких атомов, например, протонов. При электронографических исследованиях крутизна падения атомного фактора приводит к быстрому уменьшению интенсивности рефлексов с ростом  $\sin \theta / \lambda$ , т.е. благоприятствует уничтожению обрыва ряда. Вместе с тем это вызывает и размазывание максимумов электростатических потенциалов атомов, что, естественно, ухудшает точность определения их положений.

В таких условиях проекции электростатического потенциала, как будет видно из дальнейшего, необходимо использовать главным образом на стадии установления общего структурного мотива. В частности, если на основе тех или иных кристаллохимических соображений или результатов применения синтеза Патерсона стало известно положение хотя бы нескольких атомов в ячейке с наибольшей рассеивающей способностью, то координаты остальных атомов можно установить методом последовательных приближений. Суть этого метода состоит в следующем.

Первоначально рассчитывают структурные амплитуды  $\Phi'_p(hkl)$  для тех атомов, координаты и рассеивающая способность которых уже известны. Начальные фазы  $\Phi'_p(hkl)$  приписывают соответствующим экспериментальным значениям  $\Phi_3(hkl)$ , и с помощью синтеза Фурье получают приближенное распределение электростатиче-

ского потенциала. После выявления новых дополнительных максимумов, с которыми связывают положения тех или иных новых атомов, вновь рассчитывают  $\Phi_p''(hkl)$ , фазы которых приписывают  $\Phi_s(hkl)$ , получают более уточненное распределение потенциала и т.д. Такие операции выполняются вплоть до установления всего атомного мотива в исследуемом объекте. Конечно, если имеется трехмерный набор прецизионно измеренных интенсивностей и известен характер взаимодействия электронов с исследованным объектом, то синтезы Фурье позволяют не только устанавливать точные координаты и рассеивающую способность всех атомов, но и уточнять многие важнейшие детали внутреннего строения кристалла, вплоть до характера межатомных связей.

С другой стороны, анализ точности определения положений максимумов электростатического потенциала показывает, что синтезы Фурье в общем относительно мало чувствительны к погрешностям в оценке модулей структурных амплитуд [7, 9]. Во всяком случае, даже при относительных ошибках в оценке относительностей в 50% с помощью синтезов Фурье можно установить основные черты исследуемой структуры. Конечно, точность определения координат атомов при этом будет весьма невысокой, особенно в случае относительно легких элементов.

### ПРОСТРАНСТВО МЕЖАТОМНЫХ ВЕКТОРОВ, МЕЖАТОМНАЯ ФУНКЦИЯ ПАТЕРСОНА, ЕЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

Выше отмечалось, что в условиях кинематического приближения измерение интенсивности дифрагированных электронов позволяет определять лишь значения структурных факторов  $\Phi^2(hkl)$  или модули структурных амплитуд, тогда как их начальные фазы остаются неизвестными. По этой причине не представляется возможным непосредственно использовать ряды Фурье для установления неизвестных кристаллических структур. Существует достаточно много приемов решения фазовой проблемы структурного анализа, большинство которых в той или иной степени основаны на использовании общих кристаллохимических закономерностей строения кристаллических веществ. Один из наиболее мощных и эффективных методов получения сведений о структуре на основе экспериментально измеренного массива структурных факторов — метод анализа межатомной функции Патерсона. Для того чтобы выяснить смысл этого метода, рассмотрим сначала ту информацию, которая заключена в наборе значений структурных факторов.

Структурная амплитуда  $\Phi(\vec{H})$  характеризует рассеивающую способность элементарной ячейки, в которой положение атомов задается вектором  $\vec{r}_j$ , а их рассеивающая способность — соответствующей  $f$ -кривой, т.е.

$$\Phi(\vec{H}_{hkl}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i \vec{r}_j \vec{H}_{hkl}. \quad (4.31)$$

При этом формула для структурного фактора имеет вид:

$$\begin{aligned} \Phi^2(\vec{H}) &= \sum \sum f_j f_i \exp 2\pi i (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \vec{H}_{hkl} = \\ &= \sum_{j,i=1}^N \sum f_j f_i \exp 2\pi i \vec{t}_{ij} \vec{H}_{hkl}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

На рис. 21, а показано, что  $\vec{t}_{ij}$  является межатомным вектором, так как его концы связывают атом  $j$ -типа с атомом  $i$ -го типа. Если координаты атомов  $j$ -го и  $i$ -го типов равны  $x_j y_j z_j$  и  $x_i y_i z_i$ , то компоненты вектора  $t_{ij}$  определяются разностью их значений, т.е.  $u_{ij} = x_j - x_i$ ,  $v_{ij} = y_j - y_i$ ,  $w_{ij} = z_j - z_i$ . Таким образом, структурный фактор — функция не координат атомов, а компонент межатомных векторов. Если в ячейке  $N$  атомов, то, как видно из формулы (4.32), при каждом данном  $j$  пробегаются все возможные значения  $i$  от 1 до  $N$ , а в целом суммируются компоненты всех межатомных векторов атомов, которые содержатся в элементарной ячейке.

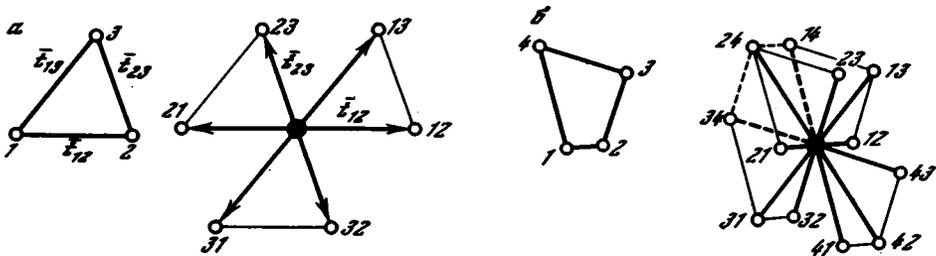


Рис. 21. Взаимоотношение между исходной атомной конфигурацией и пространством межатомных векторов

*a* – построение совокупности межатомных векторов по известному атомному мотиву; *б* – пространство межатомных векторов как совокупность  $N$  совмещенных атомных конфигураций, в которой каждая  $i$ -я конфигурация получена путем совмещения  $i$ -го атома с началом координат. Сплошные тонкие линии соединяют концы межатомных векторов, образующих исходный атомный мотив. Пунктиром выделена конфигурация, центросимметричная исходной;  $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ,  $\vec{r}_{13} = \vec{r}_1 - \vec{r}_3$ ,  $\vec{r}_{23} = \vec{r}_2 - \vec{r}_3$

ке. Суммирование по двум индексам  $j$  и  $i$ , каждый из которых пробегает значения от 1 до  $N$ , можно заменить суммированием по одному индексу  $q$ , значения которого изменяются от 1 до  $N^2$ . Если положить при этом, что  $f_i f_j = F_q$ , то выражение для структурного фактора примет вид:

$$\Phi^2(\vec{H}_{hkl}) = \sum_{q=1}^{N^2} F_q \exp 2\pi i \vec{r}_q \vec{H}_{hkl} = \sum_{q=1}^{N^2} F_q \exp 2\pi i (hu_q + kv_q + lw_q). \quad (4.33)$$

По внешнему виду эта формула ничем не отличается от выражения (4.31) для структурной амплитуды. Для того, чтобы эта аналогия приобрела вполне определенное содержание, вводится представление о пространстве межатомных векторов, которое, как и реальный объект, обладает свойствами периодичности. При этом если рассеивающую способность элементарной ячейки кристаллической структуры характеризует структурная амплитуда  $\Phi(\vec{H})$ , то рассеивающую способность элементарной ячейки пространства межатомных векторов – структурный фактор  $\Phi^2(\vec{H})$ . Другими словами, структурный фактор выступает в роли структурной амплитуды ячейки, положение рассеивающих центров в которой задается векторами  $\vec{r}_q$ , а рассеивающие способности – значениями  $F_q = f_i f_j$ .

Допустим, что нам известны расположение и рассеивающие способности атомов в ячейке той или иной кристаллической структуры (рис. 21, *a*). Чтобы построить элементарную ячейку, характеризующую пространство межатомных векторов, надо проделать следующие операции.

Центр атома  $I$  соединим прямыми линиями со всеми остальными атомами, и полученную совокупность межатомных векторов поместим в начале координат ячейки межатомных векторов. Концу каждого вектора припишем рассеивающую способность, равную произведению рассеивающих способностей тех атомов, которые соединяют данный вектор в ячейке объекта. Аналогичную операцию проделаем, соединяя второй, третий и последующие атомы со всеми остальными атомами элементарной ячейки и перенося каждую из полученных совокупностей векторов в начало координат ячейки векторного пространства. В результате в такой ячейке окажется  $N(N-1)$  векторов с "весами"  $F_q$  на их концах, где  $N$  – число атомов в ячейке объекта.

Всю совокупность концов межатомных векторов можно получить, совмещая с началом координат поочередно все атомы, содержащиеся в элементарной ячейке, каждый раз отмечая положение всех остальных атомов (рис. 21, *a*). Если концы межатомных векторов рассматривать как своеобразные точечные максимумы с "весом"  $F_q$ , то их взаимное расположение, по существу, – результат  $N$ -кратного наложения одной и той же атомной конфигурации, каждый атом которой поочередно совмещался с началом координат. Если положение атомов в ячейке задано

векторами  $\vec{r}_j$ , то очевидно, что когда  $i$ -й атом помещался в начало координат, атомная конфигурация смещалась при этом на  $-\vec{r}_i$ .

Таким образом, вся совокупность смещений исходного мотива определяется совокупностью векторов  $\vec{r}_j$  с обратным знаком. Пометив в каждой из  $N$  совмещенных конфигураций один и тот же атом, получим, как нетрудно видеть на рис. 21, изображение структурного мотива, центросимметричное исходной конфигурации. Если последняя сама обладала центром симметрии, то в результате указанной операции установлено распределение атомов в первоначальной структурной модели.

Из этого простого рассмотрения видно, что совокупность межатомных векторов содержит всю необходимую информацию об исходной кристаллической структуре, что принципиально важно для проведения структурных определений с помощью анализа распределения межатомных векторов. Естественно, что определения кристаллических структур были бы особенно легко выполнимы в случае точечных атомов, поскольку при этом векторное пространство, также было бы представлено совокупностью точечных максимумов. Однако в действительности "рассеивающей" материей является электростатический потенциал, распределение которого представляет собой непрерывную функцию  $\varphi(x, y, z)$ .

В этих условиях ясно, что каково бы ни было положение данного вектора  $\vec{r}$  в ячейке, мало вероятно, чтобы оба его конца попали в точки с нулевым потенциалом. Поэтому пространство межатомных векторов также следует описывать с помощью непрерывной функции  $\mathcal{P}(\vec{r})$  или  $\mathcal{P}(uvw)$ , где  $u, v, w$  — компоненты вектора  $\vec{r}$ . Если структурная амплитуда элементарной ячейки, в которой распределение потенциала задано функцией  $\varphi(\vec{r})$ , определяется формулой

$$\Phi(\vec{H}) = \int_{V_0} \varphi(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{r} \vec{H} dV, \quad (4.34)$$

то выражение структурного фактора имеет вид:

$$\Phi^2(\vec{H}) = \iint \varphi(\vec{r}') \varphi(\vec{r}'') \exp 2\pi i (\vec{r}' - \vec{r}'') \vec{H} dV_r' dV_r''.$$

Введем новые переменные  $\vec{t} = \vec{r}' - \vec{r}''$  и  $\vec{r} = \vec{r}''$ . Тогда

$$\begin{aligned} \Phi^2(\vec{H}) &= \iint \varphi(\vec{r}) \varphi(\vec{r} + \vec{t}) \exp 2\pi i \vec{t} \vec{H} dV_r dV_t = \\ &= \int \mathcal{P}(\vec{t}) \exp 2\pi i \vec{t} \vec{H} dV_t, \end{aligned} \quad (4.35)$$

где

$$\mathcal{P}(\vec{t}) = \int \varphi(\vec{r}) \varphi(\vec{r} + \vec{t}) dV_r. \quad (4.36)$$

Вновь выражения (4.34) и (4.35) аналогичны, но в данном случае в качестве "рассеивающей материи" векторного пространства выступает непрерывная функция межатомных векторов  $\mathcal{P}(\vec{t})$ , которая для кристаллических веществ с периодическими структурами называется функцией Патерсона. Из сравнения выражения (4.16) и (4.36) видно, что функция Патерсона представляет собой свертку функции  $\varphi(\vec{r})$  с симметричной ей функцией  $\varphi(-\vec{r})$ . Действительно,

$$\varphi(\vec{r}) * \varphi(-\vec{r}) = \int \varphi(\vec{r}) \varphi(\vec{t} + \vec{r}) d\vec{r} = \mathcal{P}(\vec{t}). \quad (4.37)$$

Другими словами, межатомную функцию  $\mathcal{P}(\vec{t})$  можно рассматривать как результат распределения электростатического потенциала  $\varphi(\vec{r})$  по закону, задаваемому инвертированным распределением  $\varphi(-\vec{r})$ . Функция  $\mathcal{P}(\vec{t})$  является центросимметричной и периодической с такими же периодами повторяемости, как и у  $\varphi(\vec{r})$ .

Из формулы (4.36) следует, что значение  $\mathcal{P}(\vec{t})$  при каждом  $\vec{t}$  определяется суммой произведений электростатических потенциалов точек, соединяемых вектором  $\vec{t}$  при параллельном его переносе в пределах элементарной ячейки. Очевидно, что функция  $\mathcal{P}(\vec{t})$  принимает большие значения, когда вектор  $\vec{t}$  соответствует таким расстояниям между точками  $\vec{r}$  и  $\vec{r} + \vec{t}$  исходной функции  $\varphi(\vec{r})$ , в кото-

рых эта последняя одновременно имеет большие значения. Поскольку в пределах ближайшего окружения атомов их центрам соответствуют максимальные значения электростатических потенциалов, естественно, что максимумы функции  $\mathcal{P}(\vec{r})$  представляют концы всех возможных межатомных векторов в элементарной ячейке структуры. Высота каждого максимума, заданного вектором  $\vec{r}_q$ , пропорциональна высотам пиков потенциала атомов, находящихся на этом расстоянии.

При рассмотрении свойств сверток было показано, что свертка функций равна преобразованию Фурье от произведения трансформант Фурье каждой из этих функций. Поскольку трансформантами от  $\varphi(\vec{r})$  и  $\varphi(-\vec{r})$  будут  $\Phi(\vec{H})$  и  $\Phi^*(\vec{H})$ ,

$$\mathcal{P}(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) * \varphi(-\vec{r}) = \int \Phi^2(\vec{H}) \exp -2\pi i \vec{r} \vec{H} dV_{\vec{H}}. \quad (4.38)$$

С другой стороны, так как межатомная функция  $\mathcal{P}(\vec{r})$  — непрерывная и периодическая, ее можно разложить в ряд Фурье, коэффициенты которого определяются в соответствии с (4.7) выражением:

$$\begin{aligned} K(hkl) &= \frac{1}{V_0} \int_0^a \int_0^b \int_0^c \mathcal{P}(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{r} \vec{H} dV_0 = \\ &= \frac{1}{V_0} \int_0^a \int_0^b \int_0^c \mathcal{P}(uvw) \exp 2\pi i (hu + kv + lw) dV_0, \end{aligned} \quad (4.39)$$

где  $u, v, w$  и  $hkl$  — компоненты векторов  $\vec{r}$  и  $\vec{H}$  соответственно.

Из сравнения (4.39) и (4.35) очевидно, что в качестве коэффициентов ряда Фурье следует использовать значения структурных факторов, так как

$$K(hkl) = \Phi^2(hkl)/V_0.$$

Следовательно,

$$\mathcal{P}(uvw) = \frac{1}{V_0} \sum \sum \sum \Phi^2(hkl) \exp 2\pi i (hu + kv + lw).$$

Поскольку функция  $\mathcal{P}(uvw)$  центросимметрична,

$$\mathcal{P}(uvw) = \frac{1}{V_0} \sum_{h,k,l} \sum_{h',k',l'=-\infty}^{\infty} \Phi^2(hkl) \cos 2\pi (hu + kv + lw), \quad (4.40)$$

Очевидно, что в случае проекции на ось  $w$  будем иметь:

$$\mathcal{P}(uv) = \frac{1}{S} \sum \sum \Phi^2(hko) \cos 2\pi (hu + kv).$$

Суммирование рядов Фурье с использованием в качестве коэффициентов структурных факторов, или синтез Патерсона, позволяет построить функцию межатомных векторов без каких бы то ни было предварительных предположений о структуре исследуемого объекта. Задача состоит в том, чтобы на основе анализа функции  $\mathcal{P}(uvw)$  найти порождающую ее функцию потенциала  $\varphi(xyz)$ . Решение осложняется многими факторами. Если в ячейке структуры имеется, например, 20 атомов, то функция Патерсона содержит, в принципе, 380 максимумов, которые к тому же размыты и могут перекрываться. Особенно трудно выявляются максимумы, соответствующие концам векторов, соединяющих легкие атомы. Так как на начало координат приходится  $N$  атомов, то возникающий вследствие этого пик вуалирует все детали строения межатомной функции вблизи начала координат.

Наиболее просто и быстро с помощью синтеза Патерсона можно устанавливать структуры с одним "тяжелым" атомом. Очевидно, что в этих условиях наиболее интенсивные максимумы межатомной функции будут непосредственно отражать взаимное расположение атомов в искомой структуре. Однако в общем случае ис-

следование функции Патерсона представляет сложную и многоплановую проблему структурного анализа, и здесь приходится ограничиться лишь изложением принципов ее расшифровки. Свойства межатомной функции и практические приемы ее анализа содержатся в достаточно обширной литературе последних лет [6, 50]. Отметим, что синтезы Патерсона еще менее чувствительны к ошибкам в определении модулей структурных факторов, чем синтезы Фурье [7].

#### УТОЧНЕНИЕ КООРДИНАТ АТОМОВ МЕТОДОМ НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

После того как с помощью синтезов Патерсона и Фурье установлена структурная модель анализируемого минерала, можно уточнить координаты атомов методом наименьших квадратов. Сущность этого метода состоит в том, чтобы путем варьирования значений координат атомов и температурных множителей добиться наилучшего соответствия между структурными амплитудами, вычисленными по формулам (2.52) и (2.55) и наблюдаемым экспериментально. При практической реализации этого подхода ищется минимальное значение величины

$$K = \sum_{hkl} (|\Phi_3| - |\Phi_p|)^2$$

— суммы квадратов разностей между экспериментальными и рассчитанными структурными амплитудами. Координаты атомов, при которых достигнуто наименьшее значение  $K$ , очевидно, в наибольшей степени соответствует их объективным значениям. Количественной мерой сходимости  $\Phi_3$  и  $\Phi_p$  служит так называемый фактор несоответствия, или  $R$ -фактор, равный

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||\Phi_3| - |\Phi_p||}{\sum_{hkl} |\Phi_3|}$$

Существенное достоинство метода наименьших квадратов в том, что при его применении нет необходимости требовать использования полного набора отражений, а при поисках максимальной сходимости между  $\Phi_3$  и  $\Phi_p$  можно учесть степень достоверности, с которой оценены модули экспериментальных структурных амплитуд. С этой целью вводятся весовые множители, чтобы учесть предпочтительную роль тех отражений, интенсивности которых оценены с большей точностью. Более того, из процедуры расчета можно исключить те отражения, чьи интенсивности в наибольшей степени искажены динамическими эффектами или еще по каким-либо причинам оценены слишком грубо. Наконец, в процессе уточнения координат атомов можно одновременно уточнять изотропные или анизотропные температурные множители, которые могут иметь важное познавательное значение.

ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ  
(двухволновое приближение)

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Основное допущение кинематической теории состоит в том, что амплитуды дифрагированных волн пренебрежимо малы по сравнению с амплитудой первичной волны электронов. Вместе с тем в отличие от рентгеновских лучей электроны значительно сильнее взаимодействуют с веществом. По этой причине можно ожидать, что в определенных условиях амплитуды дифрагированных волн могут оказаться настолько значительными, что в кристалле возникают процессы многократного рассеяния уже рассеянных электронов, т.е. дифрагированные лучи как бы становятся равноправными "партнерами" с первичным пучком электронов.

Решение задачи рассеяния электронов в кристалле с учетом многократных отражений, неупругого рассеяния, граничных условий — предмет динамической теории. Поведение электронов в потенциальном поле кристалла было первоначально проанализировано в классической работе Бете [74], а затем развито и детально изложено в работах других авторов [57, 58, 75]. Рассмотрим в первую очередь так называемое двухволновое приближение динамической теории, в котором предполагается, что в кристалле взаимодействуют только две волны — первичная и дифрагированная. С одной стороны, уже в этом приближении четко выявляются все основные физические выводы динамической теории. С другой стороны, на основе полученных результатов можно оценить критерии перехода от кинематического к динамическому взаимодействию электронов с веществом, т.е. более строго установить области применимости кинематической теории. Наконец, немаловажное обстоятельство заключается в том, что, несмотря на априорную приближенность двухволновой теории Бете—Блекмана, ее результаты удовлетворительно описывают разнообразные экспериментальные данные даже тогда, когда в дифракционной картине содержится ряд сильных рефлексов.

В рамках нерелятивистских энергий поведение электрона, движущегося в потенциальном поле кристалла  $\varphi(\vec{r})$ , описывается с помощью стационарных (не зависящих от времени) волновых функций, удовлетворяющих уравнению Шредингера

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) + (8\pi^2 m/h^2) [E - U(\vec{r})] \Psi(\vec{r}) = 0. \quad (5.1)$$

Поскольку функция электростатического потенциала непрерывна и периодична, ее можно разложить в ряд Фурье. При этом

$$U(\vec{r}) = -e\varphi(\vec{r}) = -(h^2/2m) \sum_N \nu_N \exp 2\pi i \vec{r} \vec{H}. \quad (5.2)$$

Так как  $\varphi(\vec{r})$  — действительная, то  $\nu_N = \nu_{-N}^*$ . Решение уравнения (5.1) ищем в форме суперпозиции волн типа

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_H C_H(\vec{k}_0) \exp 2\pi i \vec{r} (\vec{k}_0 + \vec{H}) = \sum_H C_H(\vec{k}_0) \exp 2\pi i \vec{k}_H \vec{r}. \quad (5.3)$$

Отличительная особенность каждой из волн в (5.3) в том, что они имеют постоянную амплитуду с определенным волновым числом. Ниже показано, что (5.3) экви-

валентно суперпозиции нескольких плоских волн. Подставим выражение для  $\Psi(\vec{r})$  (5.3) в уравнение Шредингера (5.1) с учетом (5.2):

$$-4\pi^2 \sum_H k_H^2 C_H(\vec{k}_0) \exp 2\pi i(\vec{k}_0 + \vec{H})\vec{r} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \sum_H C_H(\vec{k}_0) \exp 2\pi i\vec{r}(\vec{k}_0 + \vec{H}) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \frac{h^2}{2m} \sum_{H'} v_{H'} \exp 2\pi i\vec{r}\vec{H}' \sum_{H''} C_{H''}(\vec{k}_0) \exp 2\pi i(\vec{k}_0 + \vec{H}'')\vec{r} = 0.$$

Сократим постоянные множители, вынесем нулевой член разложения потенциала из общей суммы по  $H'$  и заменим переменные  $H' = N$  и  $\vec{H}' + \vec{H}'' = \vec{H}$ . В результате

$$(-k_H^2 + 2mE/h^2 + v_0) \sum_H C_H(\vec{k}_0) \exp 2\pi i(\vec{k}_0 + \vec{H})\vec{r} + \sum_N \sum_H v_N C_{H-N} \exp 2\pi i(\vec{k}_0 + \vec{H})\vec{r} = 0.$$

В этой сумме экспонент следует приравнять нулю сумму коэффициентов, стоящих перед экспонентами с одинаковыми фазовыми множителями, т.е.

$$(-k_H^2 + 2mE/h^2 + v_0) C_H(\vec{k}_0) + \sum_N v_N C_{H-N}(\vec{k}_0) = 0. \quad (5.4)$$

Выше было показано, что в кристалле под действием среднего внутреннего потенциала  $v_0$  происходит изменение длины волны, и квадрат волнового числа в соответствии с (2.33) равен

$$k^2 = (2mE/h^2) + v_0. \quad (5.5)$$

В выражении (5.4) штрих у суммы по  $N$  означает, что исключен член с  $N = 0$ .

Поскольку нас интересует двухволновое приближение, с учетом (5.5) выражение (5.4) запишется в виде:

$$(k^2 - k_0^2) C_0(\vec{k}_0) + v_{-H} C_H(\vec{k}_0) = 0, \quad (5.6)$$

$$v_H C_0(\vec{k}_0) + (k^2 - k_H^2) C_H(\vec{k}_0) = 0.$$

Система уравнений имеет решение, если ее детерминант равен нулю, т.е.

$$(k^2 - k_0^2)(k^2 - k_H^2) - v_H v_{-H} = 0. \quad (5.7)$$

Поскольку  $\varphi(\vec{r})$  — действительная,  $v_H^2 = v_H v_{-H}$ . Поэтому (5.7) принимает вид:

$$k^4 - k^2(k_0^2 + k_H^2) - v_H^2 + k_0^2 k_H^2 = 0. \quad (5.8)$$

Следует подчеркнуть, что полная энергия электрона  $E$  — величина постоянная и, следовательно, постоянно значение  $k^2$  [см. выражение (5.5)]. С другой стороны, постоянному значению  $k^2$  соответствуют, как это следует из уравнения (5.8), два выражения:

$$k^2 = \frac{1}{2}(k_0^2 + k_H^2) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(k_0^2 - k_H^2)^2 + v_H^2}.$$

После небольших преобразований получим:

$$k^2 - k_0^2 = \frac{1}{2}(k_H^2 - k_0^2) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(k_H^2 - k_0^2)^2 + v_H^2}.$$

Поскольку  $E : ev_H \approx 10^5$ , значения  $k_0$ ,  $k_H$  и  $k$  велики по сравнению с их разностями, и в этих условиях

$$2(k - k_0) = k_H - k_0 \pm \sqrt{(k_H - k_0)^2 + \left(\frac{v_H}{k}\right)^2}. \quad (5.9)$$

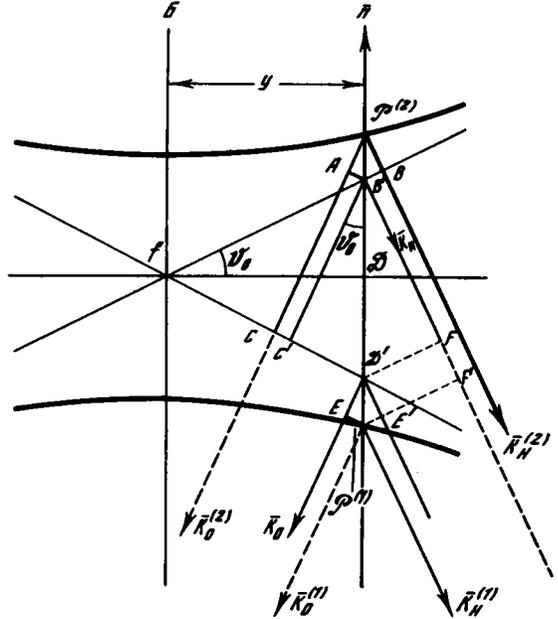
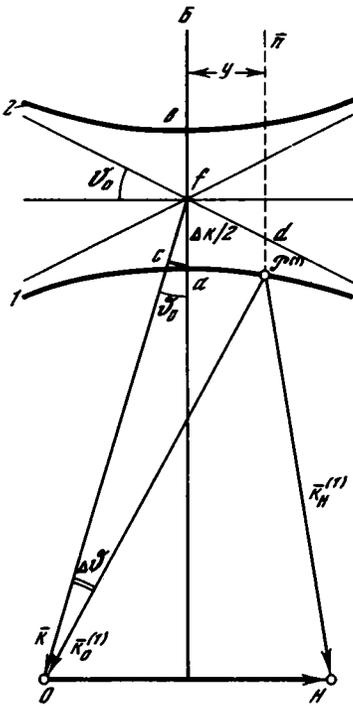


Рис. 22. Дисперсионные кривые, образованные волновыми векторами  $\vec{k}_0^{(1)}$ ,  $\vec{k}_0^{(2)}$ ,  $\vec{k}_H^{(1)}$ ,  $\vec{k}_H^{(2)}$   
 B — граница зоны Бриллюэна. Взаимное расположение вектора обратной решетки  $\vec{H}$ , волновых векторов и дисперсионных кривых

Рис. 23. Увеличенное изображение дисперсионных кривых вблизи зоны Бриллюэна (B)

Из уравнения (5.9) следует:

$$k_0^{(1)} = k - \frac{1}{2}(k_H^{(1)} - k_0^{(1)}) - \left[ \frac{(k_H^{(1)} - k_0^{(1)})^2}{4} + \left(\frac{v_H}{2k}\right)^2 \right]^{1/2}, \quad (5.10)$$

$$k_0^{(2)} = k - \frac{1}{2}(k_H^{(2)} - k_0^{(2)}) + \left[ \frac{(k_H^{(2)} - k_0^{(2)})^2}{4} + \left(\frac{v_H}{2k}\right)^2 \right]^{1/2}. \quad (5.11)$$

Уравнения (5.10)–(5.11) определяют допустимые значения волновых векторов в кристалле. Ситуацию можно представить таким образом, что в кристалле возникает две ветви энергетического спектра электронов, каждой из которых при постоянной полной энергии электронов отвечают по два значения волновых векторов  $\vec{k}_0^{(1)}$ ,  $\vec{k}_0^{(2)}$  для падающей и  $\vec{k}_H^{(1)}$ ,  $\vec{k}_H^{(2)}$  для дифрагированной волн. Основная причина того, что падающий электрон с волновым вектором  $k$  переводится в два новых состояния, в одном из которых волновой вектор несколько больше, а в другом — несколько меньше  $k$ , связана с возмущающим влиянием потенциала  $v_H$  кристалла.

Уравнение (5.7), связывающее энергию и волновой вектор, описывает так называемую дисперсионную поверхность, образованную концами волновых векторов. Две ветви дисперсионной поверхности, каждая из которых отвечает одному из уравнений системы (5.9), схематично показаны на рис. 22. Точнее, показаны дисперсионные кривые, получающиеся как результат сечения дисперсионных поверхностей плоскостью, в которой лежат волновые векторы и анализируемый вектор обратной решетки  $\vec{H}$ . Дисперсионную поверхность можно получить вращением дисперсионных кривых относительно неподвижного вектора  $\vec{H}$ . Напомним, что плоскость, перпендикулярная вектору  $\vec{H}$  и делящая его пополам, называется грани-

цей зоны Бриллюэна. Приблизительную форму дисперсионных кривых можно установить, переписав уравнения (5.10) и (5.11) в виде:

$$(k - k_0^{(i)}) (k - k_H^{(i)}) = (v_H/2k)^2 \quad \text{при } i = 1 \text{ или } 2. \quad (5.12)$$

Нетрудно видеть, что вблизи зоны Бриллюэна эти кривые должны иметь гиперболическую форму. Обозначим дисперсионную кривую, соответствующую уравнению (5.12) при  $i = 1$  [см. аналогичное выражение (5.10)], цифрой 1, а при  $i = 2$  [см. также выражение (5.11)] – цифрой 2. Таким образом, из каждой точки  $\mathcal{P}^{(1)}$  кривой 1 в узлы обратной решетки 0 и  $H_{hkl}$  откладываются векторы  $\vec{k}_0^{(1)}$  и  $\vec{k}_H^{(1)}$ , и соответственно из точек  $\mathcal{P}^{(2)}$  кривой 2 – векторы  $\vec{k}_0^{(2)}$  и  $\vec{k}_H^{(2)}$ .

Условие Брегга точно выполняется тогда, когда точки  $\mathcal{P}^{(1)}$  и  $\mathcal{P}^{(2)}$  лежат в плоскости зоны Бриллюэна. При этом  $k_0^{(i)} = k_H^{(i)}$ , где  $i = 1$  или  $2$  и, как следует из (5.12),  $k_0^{(2)} - k = k - k_0^{(1)} = v_H/2k$ . С другой стороны, на рис. 22 видно, что на границе зоны Бриллюэна расстояние между дисперсионными кривыми  $\Delta k$  также связано с  $k - k_0^{(1)}$  соотношением:

$$k - k_0^{(1)} = (\Delta k/2) \cos \vartheta_0 = v_H/2k.$$

Отсюда

$$\Delta k = v_H/k \cos \vartheta. \quad (5.13)$$

Здесь возмущающее влияние потенциала проявляется наиболее четко. Действительно, при последовательном уменьшении  $v_H$  дисперсионные ветви смещаются навстречу друг другу ( $\Delta k$  уменьшается) и в предельном случае  $v_H = 0$  вырождаются в две пересекающиеся сферы, след которых из-за большой величины вектора  $\vec{k}$  изображен на рис. 22 в виде двух прямых, пересекающихся в точке  $f$  под углом  $2\vartheta_0$ . Естественно, что в этом случае поведение электрона можно описать в кинематическом приближении с помощью пары векторов  $\vec{k}_0$  и  $\vec{k}_H$  и одной дисперсионной поверхности, имеющей вид сферы. Напротив, большие значения  $v_H$  обуславливают существенные перераспределения энергии в пределах дозволённых энергетических спектров электронов. По мере отклонения точек выхода векторов  $\vec{k}_0^{(1)}$ ,  $\vec{k}_H^{(1)}$  и  $\vec{k}_0^{(2)}$ ,  $\vec{k}_H^{(2)}$  от границы зоны Бриллюэна, т.е. по мере их перемещения вдоль дисперсионных кривых, будет происходить все большее отклонение от брегговских условий отражения с увеличением разницы между  $k_0^{(i)}$  и  $|\vec{k}_0^{(i)} + \vec{H}|$ .

Важно подчеркнуть, что из бесчисленного множества комбинаций волновых векторов, удовлетворяющих (5.12), следует выбрать лишь ту, которая удовлетворяет граничным условиям. В частности, необходимо, чтобы на границе раздела, т.е. при  $z = 0$ , тангенциальные составляющие всех волновых векторов были одинаковыми. Этому требованию каждый раз удовлетворяют две точки  $\mathcal{P}^{(1)}$  и  $\mathcal{P}^{(2)}$  на дисперсионных кривых, лежащие в плоскости, перпендикулярной плоскости фольги, или, в частном случае рис. 22, перпендикулярно вектору  $\vec{H}$ .

Покажем теперь, что при сохранении граничных условий выполняются соотношения:

$$|\vec{k}_0^{(1)} + \vec{H}| - k_0^{(1)} = |\vec{k}_0^{(2)} + \vec{H}| - k_0^{(2)},$$

или

$$k_H^{(1)} - k_0^{(1)} = k_H^{(2)} - k_0^{(2)}.$$

Введем параметр  $\delta$ , характеризующий степень отклонения от точного брегговского отклонения, значение которого, как видно на рис. 9, равно

$$\delta = H \operatorname{tg} \Delta \vartheta = \left( \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda} \right) \operatorname{tg} \Delta \vartheta = 2k \sin \vartheta \operatorname{tg} \Delta \vartheta.$$

С другой стороны, из рис. 22 видно, что

$$\operatorname{tg} \Delta \vartheta = df/k = y/k \cos \vartheta_0 = \delta/2k \sin \vartheta_0.$$

Отсюда  $\delta = 2y \operatorname{tg} \vartheta_0$ .

Рассмотрим взаимное расположение дисперсионных ветвей вблизи зоны Бриллюэна в увеличенном масштабе, как показано на рис. 23. На этом рисунке видно, что  $\mathcal{P}^{(2)} B = k_H^{(2)} - k$ ,  $\mathcal{P}^{(2)} C = k_0^{(2)} - k$  и  $k_0^{(2)} - k_H^{(2)} = \mathcal{P}^{(2)} C - \mathcal{P}^{(2)} B$ . Из точки  $B'$  проведем перпендикуляр на линию  $\mathcal{P}^{(2)} C$ . Прямоугольные треугольники  $AB'\mathcal{P}^{(2)}$  и  $BB'\mathcal{P}^{(2)}$  равны, поскольку  $\mathcal{P}^{(2)} B'$  — общая сторона и  $\angle A\mathcal{P}^{(2)} B' = \angle B\mathcal{P}^{(2)} B'$ . Следовательно,  $\mathcal{P}^{(2)} B = \mathcal{P}^{(2)} A$  и

$$\begin{aligned} k_0^{(2)} - k_H^{(2)} &= \mathcal{P}^{(2)} C - \mathcal{P}^{(2)} A = AC = B'C' = B'D' \cos \vartheta_0 = \\ &= 2y \operatorname{tg} \vartheta_0 \cos \vartheta_0 = \delta \cos \vartheta_0. \end{aligned}$$

Аналогично

$$k - k_0^{(1)} = \mathcal{P}^{(1)} E, \quad k - k_H^{(1)} = B'F', \quad k_0^{(1)} - k_H^{(1)} = B'F = \delta \cos \vartheta_0.$$

В этих условиях уравнения (5.10) примут вид:

$$\begin{aligned} k_0^{(i)} &= k + \frac{1}{2} \delta \cos \vartheta_0 \mp \left[ \left( \frac{\delta \cos \vartheta_0}{2} \right)^2 + \left( \frac{v_H}{2k} \right)^2 \right]^{1/2} = k + \Delta k_0^{(i)}, \\ k_H^{(i)} &= k - \frac{1}{2} \delta \cos \vartheta_0 \mp \left[ \left( \frac{\delta \cos \vartheta_0}{2} \right)^2 + \left( \frac{v_H}{2k} \right)^2 \right]^{1/2} = k + \Delta k_H^{(i)}, \end{aligned} \quad (5.14)$$

причем, знаку минус перед корнем соответствует  $i = 1$ .

Из системы уравнений (5.6) следует, что коэффициенты волновых функций связаны соотношением:

$$C_H^{(i)} = \left[ \frac{(k_0^{(i)} - k) 2k}{v_{-H}} \right] C_0^{(i)}. \quad (5.15)$$

С другой стороны, если учесть, что амплитуда отраженных волн пренебрежимо мала, то граничные условия, требующие непрерывности волновых функций, на границе раздела, приведут к соотношениям:

$$C_0^{(1)} + C_0^{(2)} = 1, \quad C_H^{(1)} + C_H^{(2)} = 0. \quad (5.16)$$

Решая систему уравнений (5.15) и (5.16) относительно  $C_0^{(i)}$  и  $C_H^{(i)}$ , получим:

$$\begin{aligned} C_0^{(1)} &= \frac{\delta \cos \vartheta_0 + \left[ \delta^2 \cos^2 \vartheta_0 + \left( \frac{v_H}{k} \right)^2 \right]^{1/2}}{2 \left[ \delta^2 \cos^2 \vartheta_0 + \left( \frac{v_H}{k} \right)^2 \right]^{1/2}} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\delta}{\omega} \right), \\ C_0^{(2)} &= \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\delta}{\omega} \right), \\ C_H^{(1)} &= \frac{-v_H}{2k \left[ \delta^2 \cos^2 \vartheta_0 + \left( \frac{v_H}{k} \right)^2 \right]^{1/2}} = -\frac{1}{2 t_3 \omega} = -C_H^{(2)}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Для того чтобы приведенные выше формулы имели более простой вид, вводим следующие условные обозначения:

$$t_3 = \frac{k \cos \vartheta_0}{v_H}, \quad \omega = \left[ \delta^2 + \left( \frac{v_H}{k \cos \vartheta_0} \right)^2 \right]^{1/2} = (\delta^2 + t_3^{-2})^{1/2}. \quad (5.18)$$

Обычно значение  $t_3$  называют экстинкционной длиной. Таким образом, искомая волновая функция имеет вид:

$$\Psi(\vec{r}) = C_0^{(1)}(\vec{k}_0^{(1)}) \exp 2\pi i \vec{k}_0^{(1)} \vec{r} + C_0^{(2)}(\vec{k}_0^{(2)}) \exp 2\pi i \vec{k}_0^{(2)} \vec{r} + C_H^{(1)}(\vec{k}_0^{(1)}) \exp 2\pi i (\vec{k}_0^{(1)} + \vec{H}) \vec{r} + C_H^{(2)}(\vec{k}_0^{(2)}) \exp 2\pi i (\vec{k}_0^{(2)} + \vec{H}) \vec{r} \quad (5.19)$$

и значения  $k_0^{(i)}$ ,  $k_H^{(i)}$ ,  $C_0^{(i)}$  и  $C_H^{(i)}$  выражаются формулами (5.14) и (5.17).

Из соотношений (5.14), определяющих экспоненциальные множители функции  $\Psi(\vec{r})$ , следует, что общим для всех слагаемых в выражении (5.19) является множитель  $\exp 2\pi i \vec{k} \vec{r}$ . Поэтому

$$\Psi(\vec{r}) = A(\vec{r}) \exp 2\pi i \vec{k} \vec{r},$$

где  $A(\vec{r})$  – не что иное, как сумма амплитудных значений плоских волн, т.е.

$$A(\vec{k} \vec{r}) = \frac{\delta + \omega}{2\omega} \exp 2\pi i \Delta \vec{k}_0^{(1)} \vec{r} + \frac{\omega - \delta}{\omega} \exp 2\pi i \Delta \vec{k}_0^{(2)} \vec{r} - \frac{1}{\omega t_3} \exp 2\pi i (\Delta \vec{k}_0^{(1)} + \vec{H}) \vec{r} + \frac{1}{\omega t_3} \exp 2\pi i (\Delta \vec{k}_0^{(2)} + \vec{H}) \vec{r}. \quad (5.20)$$

Таким образом, волновая функция электрона  $\Psi(\vec{r})$  – действительно суперпозиция плоских волн, хотя ее удобнее представлять в форме (5.3), отвечающей суперпозиции так называемых блоховских волн, отличительная особенность которых – постоянные значения амплитуд с определенным волновым числом.

Амплитуды волновых функций электрона с векторами  $\vec{k}_0^{(1)}$  и  $\vec{k}_0^{(2)}$ , соответствующих различным энергетическим ветвям дисперсионной поверхности, описываются формулами:

$$A^{(1)}(\vec{k}_0^{(1)}, \vec{r}) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\omega + \delta}{\omega} - \frac{\exp 2\pi i \vec{r} \vec{H}}{\omega t_3} \right] \exp 2\pi i (\vec{k}_0^{(1)} - \vec{k}) \vec{r}, \quad (5.21)$$

$$A^{(2)}(\vec{k}_0^{(2)}, \vec{r}) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\omega - \delta}{\omega} + \frac{\exp 2\pi i \vec{r} \vec{H}}{\omega t_3} \right] \exp 2\pi i (\vec{k}_0^{(2)} - \vec{k}) \vec{r}.$$

Заметим, что параметр  $\delta$ , характеризующий степень отклонения от точного берегового положения, в зависимости от ориентировки кристалла может принимать два значения: если угол падения первичного пучка превышает береговский угол  $\vartheta_0$ , то  $\delta < 0$ , а если, напротив, угол  $\vartheta_0$  больше угла падения, то  $\delta > 0$  (рис. 2, б). Поэтому, как нетрудно видеть из формул (5.21), при  $\delta > 0$  амплитудное значение  $A^{(1)}(r)$  превышает  $A^{(2)}(r)$ , а при  $\delta < 0$  ситуация изменяется на обратную.

Для того чтобы получить амплитудные значения прошедшей и дифрагированной волн на глубине кристалла  $z$ , следует учесть, что в силу граничных условий волновые векторы  $\vec{k}$ ,  $\vec{k}_0^{(1)}$  и  $\vec{k}_0^{(2)}$  имеют одни и те же значения в проекции на плоскость  $xy$ , но разные в направлении оси  $z$ . В частности, как это видно на рис. 23,

$$\mathcal{P}_2 \mathcal{D}' = k_{0z}^{(2)} - k_z = \frac{k_0^{(2)} - k}{\cos \vartheta_0} = \frac{\delta + \sqrt{\delta^2 + t_3^2}}{2} = \frac{\delta + \omega}{2} = \Delta k_{0z}^{(2)}.$$

Аналогично можно показать, что

$$\Delta k_{0z}^{(1)} = k_{0z}^{(1)} - k_z = \frac{k_0^{(1)} - k}{\cos \vartheta_0} = \frac{\delta - \omega}{2}$$

С учетом полученных соотношений для  $k_0^{(j)}$  амплитуды прошедшей и дифрагированной волн на глубине  $z$  можно представить следующим образом:

$$A_0(z) = \left[ \frac{(\delta + \omega)}{2\omega} + \frac{(\omega - \delta)}{2\omega} \exp 2\pi i \omega z \right] \exp 2\pi i \Delta k_0^{(1)} z, \quad (5.22)$$

$$A_H(z) = [\exp 2\pi i \omega z - 1] \exp 2\pi i \Delta k_0^{(1)} z / 2\omega t_3.$$

Полная волновая функция при этом принимает вид:

$$\Psi(\vec{r}) = [A_0(z) + A_H(z) \exp 2\pi i \vec{r} \vec{H}] \exp 2\pi i \vec{k} \vec{r}.$$

Интенсивности прошедшей и дифрагированной волн на выходе кристалла толщиной  $t$  имеют значения:

$$I_0(\delta, t) = \frac{\omega^2 \cos^2 \pi \omega t + \delta^2 \sin^2 \pi \omega t}{\omega^2} = 1 - \frac{\sin^2 \pi \omega t}{\omega^2 t_3^2}, \quad (5.23)$$

$$I_H(\delta, t) = \frac{\sin^2 \pi \omega t}{\omega^2 t_3^2} = \frac{v_H^2 \sin^2 \pi \omega t}{k^2 \cos^2 \vartheta_0 \omega^2} = \frac{\Phi_H^2 \sin^2 \pi \omega t}{\pi^2 k^2 V_0^2 \cos^2 \vartheta_0 \omega^2},$$

где  $\Phi_H^2$  – структурный фактор дифрагированной волны,  $V_0$  – объем элементарной ячейки.

Обратим внимание на то, что сумма интенсивностей прошедшей и дифрагированной волн при любом заданном  $t$  (или  $z$ ) всегда равна 1. Это связано с введением нормировки, согласно которой амплитуда исходной волны  $C_0$  определялась условием  $|C_0|^2 = 1$ .

Проанализируем подробнее выражение для интенсивности дифрагированной волны электронов. Как видно из формулы (5.23), значения  $I_H$  периодически изменяются как в зависимости от толщины образца, так и от степени отклонения от брегговских условий отражения. Рассмотрим вначале случай, когда  $\delta = 0$ , т.е. сфера Эвальда точно пересекает узел обратной решетки  $\vec{H}$  и  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_0 + \vec{H}|$ . При этом

$$I_0 = \cos^2 \pi(t/t_3), \quad I_H = \sin^2 \pi(t/t_3). \quad (5.24)$$

Очевидно, что интенсивности первичной и дифрагированной волн осциллируют по мере прохождения через кристалл с периодом  $t_3 = k \cos \vartheta_0 / v_H = \pi V_0 \cos \vartheta_0 / \lambda \Phi_H$ .

Для того чтобы нагляднее представить общую картину распределения интенсивностей первичных и рассеянных электронов в процессе их распространения в объекте, удобно в качестве модели использовать кристалл в форме клина. Это позволяет проследить динамику изменения интенсивностей электронов на выходе образца с непрерывно меняющейся толщиной. Как показано на рис. 12, при толщине клина  $t_3/2$  интенсивность первичного пучка уменьшится до 0, а дифрагированного возрастает до 1. Ситуация будет аналогичной при любых толщинах, для которых выполняется условие  $t = (n + 1/2)t_3$ .

Таким образом, из соответствующих геометрических мест точек нижней поверхности клина выйдут лишь дифрагированные пучки, а первичные волны полностью погасятся в кристалле. Напротив, при  $t = nt_3$  нулевые значения будут иметь дифрагированные волны, тогда как интенсивность прошедших пучков будет равна единице. На выходе кристалла из геометрических мест точек, для которых  $t = ((2n + 1)/4)t_3$ , должно наблюдаться равенство интенсивностей прошедших и рассеянных электронов.

Если с помощью апертурной диафрагмы отсечь дифрагированный пучок, то на изображении клиновидного кристалла должны появиться так называемые толщинные контуры экстинкции, т.е. чередование с периодом  $t_3 \operatorname{ctg} \alpha$  темных и светлых полос, параллельных краю клина. Отсюда становится ясным физический смысл параметра  $t_3$ , характеризующего периодичность, с которой происходят осцилляции  $I_0$  и  $I_H$  в процессе распространения электронов в кристалле. Значение экстинкцион-

ной длины  $t_3 = \pi V_0 / \lambda \Phi_H$  зависит не только от длины волны  $\lambda$  и объема элементарной ячейки  $V_0$ , параметров, постоянных независимо от анализируемого узла обратной решетки, но и от величины структурной амплитуды, которая и определяет специфику поведения рассеянных электронов в кристалле. В этих условиях анализ контуров экстинкции интересен и в практическом отношении, так как по расстоянию  $t_3 \operatorname{ctg} \alpha$  между соседними полосами можно оценить  $t_3$  и затем вычислить значения структурной амплитуды  $\Phi(hkl)$ , если известны параметры ячейки объекта и угол клина  $\alpha$ .

Отметим еще два существенных обстоятельства. В том случае, когда толщина кристалла  $t$  заметно меньше экстинкционной длины, в выражении (5.24) для интенсивности дифрагированных лучей можно заменить синус на его аргумент. В этом приближении получается формула:

$$I_H \simeq \pi^2 t^2 / t_3^2 = \lambda^2 (\Phi / V_0)^2 t^2,$$

аналогичная выведенной в кинематической теории [см. (2.58)]. С другой стороны, для очень толстых кристаллов, когда  $t > t_3$  и  $\delta = 0$ , кинематическое приближение допускает физически невозможный результат, при котором  $I_H / I_0 S > 1$ . Динамическое рассмотрение задачи устраняет приближенный характер формулы (2.58).

Рассмотрим ситуацию, когда клиновидный кристалл ориентирован таким образом, что  $\delta \neq 0$ . В этом случае осцилляция первичной и рассеянной волн по-прежнему будет происходить по мере их распространения в кристалле, однако период колебаний будет равен уже некой эффективной экстинкционной длине  $t_{3\Phi} = t_3 (1 + \delta^2 t_3^2)^{-1/2}$ . Особенность осцилляций в данных условиях состоит в том, что, как показано на рис. 12, интенсивность первичного пучка в кристалле уже не достигает нулевых значений. Осцилляции интенсивностей  $I_0$  и  $I_H$  в кристалле непосредственно связаны с тем, что каждая волна представляет собой, по существу, суперпозицию двух волн со слегка отличающимися значениями волновых векторов.

Представим тонкий кристалл в форме цилиндра, т.е. в форме равномерно изогнутой пластинки, в центральной части которой точно выполняются дифракционные условия, т.е.  $\delta = 0$ . Очевидно, что по мере отдаления образующих цилиндра от центра происходит увеличение  $\delta$ , причем с одной стороны кристалла  $\delta > 0$ , а с другой  $\delta < 0$ . Чтобы обеспечить двухволновое приближение, предположим, что левая половина кристалла в дифракции не участвует. Из формулы (5.23) видно, что при однородной толщине пластинки  $I_H$  — периодическая функция от параметра  $\delta$ , характеризующего степень отклонения падающего пучка от брегговского угла отражения  $\vartheta_0$ . Пусть толщина кристалла  $t = p t_3$ , где  $p$  — какое-то фиксированное и не обязательно целое число. Интенсивность дифрагированной волны примет вид:

$$I_H = \frac{\sin^2 \pi p (1 + \delta^2 t_3^2)^{1/2}}{1 + \delta^2 t_3^2}. \quad (5.25)$$

Когда  $\delta = 0$ ,  $I_H = \sin^2 \pi p$  и  $I_0 = 1 - \sin^2 \pi p$ . Экстремальные значения будут возникать при выполнении соотношений типа:

условия максимальных значений  $I_H$

$$p(1 + \delta^2 t_3^2)^{1/2} = \frac{2n + 1}{2}, \quad \delta_{\max} = \pm \frac{1}{p t_3} \left[ \left( \frac{2n + 1}{2} \right)^2 - p^2 \right]^{1/2}, \quad n \geq \frac{2p - 1}{2} \text{ при}$$

любых целых  $n$ ;

условия нулевых значений  $I_H$

$$p(1 + \delta^2 t_3^2)^{1/2} = n, \quad \delta_{\min} = \pm \frac{1}{p t_3} (n^2 - p^2)^{1/2}, \quad n \geq p \text{ при любых целых } n. \quad (5.25a)$$

Расстояния между экстремумами неодинаковы, и по мере отдаления от точки с  $\delta = 0$ , т.е. с увеличением  $n$ , периодичность приближается к  $1/\delta$ , т.е. к случаю осцилляций в кинематической теории. Аналогичный результат получается при малых

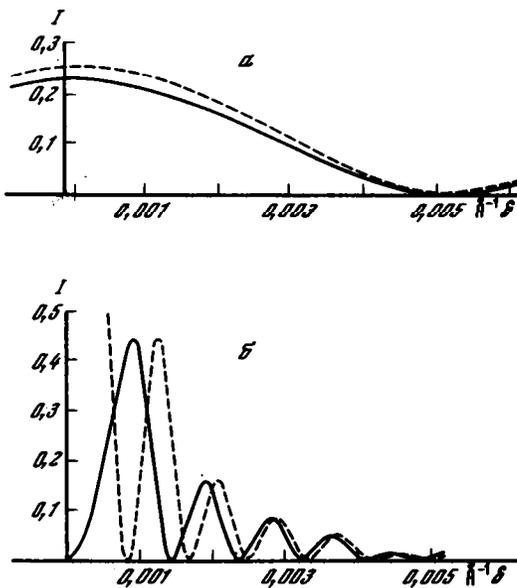
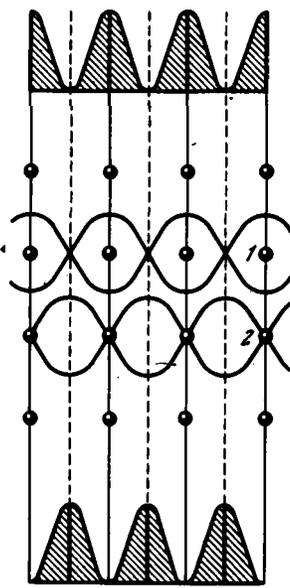


Рис. 24. Изменение интегральной интенсивности дифракционного отражения  $\bar{3}31$  мусковита  $2M_1$  в зависимости от  $\delta$  при разных толщинах  $t$

$a - t = \frac{1}{3}t_3$ ,  $b - t = 3t_3$ . Сплошные кривые рассчитаны по формулам динамической теории, пунктирные — по формулам кинематической теории

Рис. 25. Особенности распространения волн с векторами  $\vec{k}_0^{(1)}$  и  $\vec{k}_0^{(2)}$  вдоль атомных плоскостей кубического кристалла



толщинах  $t$ , когда можно пренебречь величиной  $p$ . Максимальные значения  $I_H$  зависят от  $n$  следующим образом:

$$I_H^m = 4(t/t_3)^2 / (2n + 1)^2. \quad (5.26)$$

Интересно, что при  $n \geq 1$  значения  $I_H^m$  точно совпадают с максимумами функции (2.57), определяющей интегральную интенсивность дифрагированных лучей в кинематическом приближении [7].

Для того чтобы оценить разницу результатов, к которой приводит применение динамической и кинематической теории, на рис. 24 приведены примеры изменения кривых  $I_{\text{отн}} = I_n/I_0S$  в зависимости от  $\delta$  для  $\bar{3}31$  отражения  $2M_1$  мусковита ( $\Phi = 61,5$ ,  $V_0 = 930 \text{ \AA}^3$ ,  $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ ,  $t_3 = 400 \text{ \AA}$ ). Рисунок наглядно иллюстрирует все основные особенности распределения интенсивностей рассеянных электронов в рамках каждого из рассматриваемых приближений. Для очень тонких кристаллов ( $t = 0,5 \cdot t_3 = 200 \text{ \AA}$ ) выявляется близость кривых  $I^K$  и  $I^\infty$  (рис. 24). Для относительно толстых кристаллов ( $t = 3 \cdot t_3 = 1200 \text{ \AA}$ ) при  $\delta = 0$  мощному максимуму от кривой  $I^K$  соответствует нулевое значение  $I^\infty$ . Хорошо видно, что независимо от толщины кристалла соответствие между  $I^K$  и  $I^\infty$  улучшается по мере увеличения  $\delta$ . Хотя побочные максимумы кривых  $I^K$  и  $I^\infty$  смещены относительно друг друга, высоты ближайших максимумов разных кривых оказываются одинаковыми. Если с помощью апертурной диафрагмы из общей дифракционной картины равномерно изогнутого кристалла выделить самый интенсивный рефлекс, то на темнопольном изображении объекта в соответствии с распределением максимальных и минимальных значений  $I_H$  в выражении (5.25) будет наблюдаться система чередующихся светлых и темных полос. Это так называемые изгибные контуры экстинкции. Они обладают очень высокой чувствительностью к ориентировке образца и при ее изменении быстро перемещаются по изображению. Если на изображении измерить расстояния  $\delta_{\min}^{(n-1)}$ ,  $\delta_{\min}^{(n)}$  и  $\delta_{\min}^{(n+1)}$  между тремя последовательными темными полосами, значения которых определяются выражениями (5.25a), то, решая систему

трех уравнений, можно определить значения  $n$ ,  $t$  и  $t_3$  [2]. С помощью  $t_3$  можно оценить величину структурной амплитуды, не прибегая к непосредственной оценке интенсивности рассматриваемого рефлекса.

Аналогичную задачу можно решать не на изогнутом, а на плоскопараллельном кристалле, если сходящийся в форме конуса падающий пучок электронов сфокусировать его вершиной посередине между верхней и нижней поверхностями исследуемой тонкой пластинки. Очевидно, что непрерывный набор различных ориентировок вектора  $\vec{k}_0$  эквивалентен непрерывному набору ориентировок кристалла при заданном  $\vec{k}_0$ , что фактически отвечает условиям равномерно изогнутого кристалла. В таком случае тонкая структура анализируемого рефлекса будет состоять из совокупности максимумов и минимумов, распределение которых описывается выражениями (5.25) и (5.25a). Вновь имеется возможность определить экстинкционные расстояния и структурные амплитуды без прямого измерения интенсивностей рефлексов [123].

Экспериментальное изучение изгибных и толщинных контуров экстинкции показало, что с предсказаниями теории согласуется периодичность полос, но не их число и распределение интенсивностей [58]. В частности, даже в не очень толстых кристаллах ( $t = 5t_3$ ) наблюдалось лишь около пяти экстинкционных полос, хотя через вдвое более толстые кристаллы проходили пучки с высокими значениями  $I_0$  и  $I_H$ . Кроме того, в случае изгибных контуров проявлялось асимметричное распределение интенсивности прошедшего пучка по обе стороны от центральной полосы, отвечающей случаю  $\delta = 0$ . В частности, наблюдалось меньшее рассеивание электронов со стороны положительных  $\delta$  по сравнению с областью  $\delta < 0$ .

Выше отмечалось, что соотношение между амплитудными значениями  $A^{(1)}$  и  $A^{(2)}$  [см. (5.21)] зависит от знака  $\delta$ . Поэтому можно априори предполагать, что процесс распространения в кристалле волн с разными волновыми векторами  $\vec{k}_0^{(1)}$  и  $\vec{k}_0^{(2)}$  не полностью идентичен. Обсудим этот вопрос для случая  $\delta = 0$ , когда

$$I^{(1)} = \sin \pi \vec{r} \vec{H}, \quad I^{(2)} = \cos \pi \vec{r} \vec{H}. \quad (5.27)$$

Скалярное произведение  $\vec{r} \vec{H}_{hkl}$  представляет собой уравнение отражающих плоскостей и равно целому числу  $n$ . В любой структуре отражающие узловые плоскости можно совместить с атомными, т.е. "заселить" их рассеивающими атомами, конфигурация взаимного расположения которых зависит от конкретной структуры. Вообразим модель такой структуры, в которой упорядоченно с расстоянием по нормали в  $d(hkl)/2$  чередуются "пустые" и заселенные атомами плоскости. При этом целочисленные значения  $\vec{r} \vec{H}$  будут соответствовать атомным плоскостям, а значения  $(2n + 1)/2$  — пустым. В этих условиях в соответствии с формулами (5.27) волны, связанные с волновым вектором  $\vec{k}_0^{(1)}$ , будут локализованы вдоль "пустых" плоскостей, тогда как вдоль атомных плоскостей интенсивности соответствующих волн равны нулю. Напротив, волны, связанные с волновым вектором  $\vec{k}_0^{(2)}$ , будут концентрироваться вблизи атомных плоскостей, имея нулевые значения посередине между ними.

Схематично рассмотренные особенности распространения волн с различными волновыми векторами изображены на рис. 25. В данном случае взаимодействуют первичная и рассеянная волны с одинаковым волновым числом. Свообразие рассматриваемой ситуации в том, что волны с вектором  $\vec{k}_0^{(1)}$  в процессе своего распространения как бы минуют рассеивающие центры, тогда как волны с вектором  $\vec{k}_0^{(2)}$ , напротив, должны в наибольшей степени испытывать их рассеивающее влияние. На первый взгляд сильное затухание одних волн и аномальное прохождение других по крайней мере качественно объясняют наблюдаемый экспериментально эффект асимметричного распределения интенсивностей экстинкционных контуров. Действительно, в области значений  $\delta > 0$ , как видно из уравнений (5.21), амплитудное значение  $A^{(1)}$  превалирует над  $A^{(2)}$ . Кроме того, волны с вектором  $\vec{k}_0^{(1)}$ , будучи локализованы в областях минимальных значений потенциала, испытывают

минимальное рассеяние. Поэтому на выходе кристалла интенсивность волн  $|A^{(1)}|^2$  будет преобладать над  $|A^{(2)}|^2$ .

В области значений  $\delta < 0$  амплитуда  $A^{(2)}$  должна превышать значение  $A^{(1)}$ . С другой стороны, из-за аномального поглощения  $A^{(2)}$  быстро уменьшается по мере распространения волн с  $\vec{k}_0^{(2)}$  в кристалле. Результирующий эффект проявляется в суммарно низкой интенсивности волн, вышедших с нижней поверхности кристалла в рассматриваемой области значений  $\delta$ .

На самом деле все обстоит гораздо сложнее из-за ряда дополнительных обстоятельств, таких, например, как нелокальный характер неупругого рассеяния электронов, наличие плазменных переходов и т.п. [57]. Подобные явления, сопровождающиеся энергетическими потерями, на столько сильно проявляются для всех волн, независимо от значений их волновых векторов, что выявление истинной природы эффекта аномального поглощения оказывается затруднительным. Несмотря на отмеченные трудности, эффект аномальной абсорбции вполне удовлетворительно описывается в рамках феноменологической теории, в которой вводится представление о мнимом потенциале  $i\varphi'(\vec{r})$ , добавляемом в качестве слагаемого к вещественным значениям  $\varphi(\vec{r})$  [58, 131].

Разлагая функцию  $\varphi(\vec{r}) + i\varphi'(\vec{r})$  в ряд Фурье, получим коэффициенты  $\nu_H + i\nu'_H$ . Вместо  $\nu_H = k \cos \vartheta_0/t_3$  и  $\nu_0 = k \cos \vartheta_0/t_0$  появятся выражения:

$$\nu_H + i\nu'_H = k \cos \vartheta_0 (1/t_3 + i/t'_3),$$

$$\nu_0 + i\nu'_0 = k \cos \vartheta_0 (1/t_0 + i/t'_0),$$

использование которых при условии, что  $\nu_H \gg \nu'_H$  и  $\nu_0 \gg \nu'_0$ , приведет к следующим формулам для амплитуд прошедшей и дифрагированной волн:

$$A_0(z) = \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{\omega + \delta}{\omega} \right) \exp -\pi i \left( \omega + \frac{i}{t'_3 t_3 \omega} \right) z + \frac{1}{2} \left( \frac{\omega - \delta}{\omega} \right) \exp \pi i \left( \omega + \frac{i}{t'_3 t_3 \omega} \right) z \right\} \exp - \frac{\pi z}{t'_0}, \quad (5.28)$$

$$A_H(z) = - \frac{1}{t_3 \omega} \left\{ \exp -\pi i \left( \omega + \frac{i}{t_3 t'_3 \omega} \right) z - \exp \pi i \left( \omega + \frac{i}{t_3 t'_3 \omega} \right) z \right\} \exp - \frac{\pi z}{t'_0}.$$

При сравнении этих формул с выражениями (5.22), полученными для  $A_0(z)$  и  $A_H(z)$  без учета эффекта поглощения, нетрудно заметить, что разница состоит лишь в появлении дополнительных экспоненциальных множителей, тогда как коэффициенты  $C_0^{(i)}$  и  $C_H^{(i)}$  остались прежними. Одинаковый для прошедшей и дифрагированной волн эффект нормального поглощения электронов в образце учитывается экспоненциальным множителем с коэффициентом поглощения  $\mu = \pi/t'_0 = \pi k \cos \vartheta_0/\nu'_0$ , обратно пропорциональным мнимой компоненте среднего внутреннего потенциала кристалла.

Из выражений (5.28) следует, что их вторые слагаемые содержат экспоненциальный множитель  $\exp -\pi(1/t'_3 + 1/t_3 t'_3 \omega)z$  и уменьшаются быстрее с ростом  $z$ , чем первые, для которых соответствующая экспонента равна  $\exp -\pi(1/t'_3 - 1/t_3 t'_3 \omega)z$ . Соответственно, волны, связанные с волновым вектором  $\vec{k}_0^1$ , будут испытывать более сильные энергетические потери по сравнению с волнами другой ветви дисперсионной поверхности. Из выражений (5.28) также очевидно, что  $I_0(\delta) \neq I_0(-\delta)$ , а  $I_H(\delta) = I_H(-\delta)$ . Следовательно, распределение интенсивности прошедшей волны должно быть различным в областях положительных и отрицательных значений  $\delta$ . В целом введение представления о мнимой части потенциала решетке и, как следствие, об "абсорбционной" длине  $t'_3$  позволило успешнее описать эффект аномального поглощения электронов.

При попытках проведения количественных оценок таких параметров, как  $t_3$  и  $t'_3$ , необходимо учитывать роль релятивистских эффектов [118]. Повышение ускоряющих напряжений до 100 кВ заметно влияет на длину волны электронов, а при использовании более высоких энергий изменения массы и длины волны электронов становятся весьма существенными. Поскольку экстинкционная длина прямо пропорциональна скорости электронов, можно было ожидать ослабления динамических эффектов при значительных ускоряющих напряжениях. Этот вопрос требует специальных исследований, так как до настоящего времени он является дискуссионным. А. С. Авилов с соавторами [1] обнаружили уменьшение роли динамических эффектов при повышении напряжения от 100 до 400 кВ на примере изучения интенсивностей отражений от поликристаллических пленок германия и соединения  $\text{CuSbS}_3$ .

### ИНТЕГРАЛЬНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ ДИФРАКЦИОННЫХ МАКСИМУМОВ В РАМКАХ ДИНАМИЧЕСКОЙ ДВУХВОЛНОВОЙ ТЕОРИИ

Если принять, что интенсивность первичного пучка электронов в вакууме равна  $I_0 = C_0^2$ , а не единице, как предполагалось ранее, и что облучается кристалл площадью  $S$ , то выражение (5.23) для интенсивности дифрагированной волны примет вид:

$$I_n = I_0 S \frac{\sin^2 A (1 + \delta^2 t_3^2)^{1/2}}{1 + \delta^2 t_3^2}, \quad (5.29)$$

где  $A = \pi \frac{t}{t_3} = \lambda \frac{\Phi_H}{V_0 \cos \vartheta_0} t$ .

Интегральную интенсивность от мозаичной монокристаллической пленки, образованной совокупностью достаточно крупных, разориентированных по закону  $f(\alpha)$  блоков, можно получить, как и в случае кинематического приближения, интегрируя выражение (5.29) по  $d\alpha = d(hkl) d\delta$  [7, 75]:

$$\begin{aligned} I_{\text{отн}} &= \frac{I_n}{I_0 S} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 A (1 + \delta^2 t_3^2)^{1/2}}{1 + \delta^2 t_3^2} d\alpha \approx \\ &\approx \frac{d(hkl)}{t_3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 A (1 + \delta^2 t_3^2)^{1/2}}{1 + \delta^2 t_3^2} d(\delta t_3) = \frac{d(hkl)}{t_3} I(A). \end{aligned} \quad (5.30)$$

Функция  $I(A)$  может быть представлена в виде:

$$I(A) = \int_0^A J_0(2x) dx,$$

где  $J_0(2x)$  — функция Бесселя.

Для малых  $A$  функция Бесселя равна 1 и  $I(A) = A$ . При этом получается выражение:

$$J'_{\text{отн}} = \lambda^2 \frac{\Phi_H^2}{V_0^2} \frac{d(hkl)}{\pi} t, \quad (5.31)$$

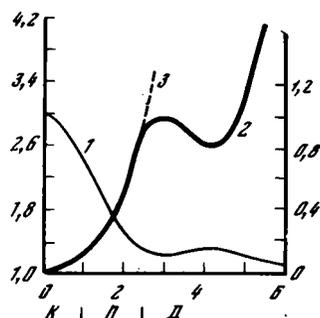
эквивалентное формуле (2.60) в кинематическом рассмотрении. Для очень больших  $A$ , когда  $t \gg t_3$ , величина  $I(A) = 1/2$  и

$$J_{\text{отн}} = \frac{d(hkl)}{2t_3} = \frac{\lambda \Phi_H}{V_0} \frac{d(hkl)}{2\pi}. \quad (5.32)$$

Следовательно, интегральная интенсивность отражений в динамическом приближении пропорциональна не структурному фактору, а структурной амплитуде, т.е.  $\Phi_H$ .

Рис. 26. Вид функций  $\mathcal{D}(A)$  (1) и  $K(A)$  (2), используемых для введения динамических поправок

3 — продолжение участка кривой  $K(A)$ , которую можно аппроксимировать экспоненциальной зависимостью  $K(A)$  от  $A$ ; К, Д и П — области, для которых выполняется кинематический, динамический или промежуточный характер взаимодействия электронов с веществом [8]



Для не слишком больших значений  $A$  М. Блэкман [75] рассчитал зависимость  $I(A)$  от  $A$ . Он предложил использовать функцию  $I(A)$  для введения динамических поправок в экспериментально измеренные интенсивности, при использовании последних для оценки структурных амплитуд. Поскольку двухволновая динамическая теория включает в себя все основные особенности кинематической теории, по мнению Блэкмана, имеются достаточно веские основания предполагать, что в случае использования тонких пленок характер взаимодействия электронов с веществом может иметь промежуточный характер, и поэтому при обработке экспериментальных данных целесообразно воспользоваться той более высокой степенью приближения, которая достигнута в динамической теории.

Конечно, в рассмотренном виде эта теория обладает рядом серьезных недостатков и фактически лишена строгого теоретического обоснования. Действительно, нереальна ситуация, ограниченная рассмотрением только двух распространяющихся в кристалле волн, неравномерно рассмотрение узлов обратной решетки в качестве точек, когда объект имеет конечные размеры, и т.д. В этих условиях, как это ни парадоксально, при всех своих недостатках именно двухволновая теория до сих пор с наибольшим успехом применяется в практике структурных электронографических исследований и получила неоднократное экспериментальное подтверждение [37].

Удобный способ введения динамических поправок по Блэкману предложили Б. К. Вайнштейн и А. Н. Лобачев [8]. Воспользовавшись выражением (5.29), модифицируем формулу (5.30) следующим образом:

$$I_{\text{отн}}^{\mathcal{D}} = I_{\text{отн}}^{\text{К}} (I(A)/A) = I_{\text{отн}}^{\text{К}} \mathcal{D}(A), \quad (5.33)$$

где  $I_{\text{отн}}^{\text{К}}$  определяет в соответствии с (5.31) относительную интегральную интенсивность рефлекса  $hkl$  в кинематическом приближении, а

$$\mathcal{D}(A) = \frac{1}{A} \int_0^A J_0(2x) dx.$$

Можно предположить, что

$$\left( \frac{I_{\text{отн}}^{\mathcal{D}}}{I_{\text{отн}}^{\text{К}}} \right)^{1/2} = \frac{|\Phi(hkl)|^{\mathcal{D}}}{|\Phi(hkl)|^{\text{К}}} = \sqrt{\mathcal{D}(A)} = K(A). \quad (5.34)$$

Вид функций  $\mathcal{D}(A)$  и  $K(A)$  изображен на рис. 26. Их практическое использование состоит в следующем. Динамическим эффектам в первую очередь должны быть подвержены наиболее сильные отражения, которые обычно сосредоточены в области  $\sin \vartheta/\lambda < 0,3$ . Поэтому первоначально для этих рефлексов на основе экспериментально измеренных интенсивностей вычисляются относительные значения  $|\Phi|_{\text{отн}}$  с учетом, что зависимость между  $I_{\text{экс}}^{\mathcal{D}}$  и  $|\Phi^2|_{\text{экс}}^{\mathcal{D}}$  определяется формулами  $I_{\text{отн}} \sim \Phi^2$  или  $I_{\text{отн}} \sim \Phi^2/d(hkl)$ . Поскольку предварительная модель структуры уже установлена, рассчитываются значения  $\Phi_{hkl}^{\text{К}}$ . Для каждого сильного рефлекса находится отношение  $\frac{|\Phi(hkl)|^{\mathcal{D}}}{|\Phi(hkl)|^{\text{К}}} = K(A)$ . С помощью кривой  $K(A)$  для каждой

величины  $K$  определяют соответствующие значения  $A(hkl)$ , затем оценивают толщину кристалликов  $t = .1(hkl) V_0 / \lambda \Phi(hkl)$ . Усредняя полученную совокупность  $t$ , устанавливают среднюю толщину кристалликов в исследуемом образце  $t_{cp}$ . Далее рассчитывают значения  $A(hkl)$  для всех зарегистрированных в дифракционной картине рефлексов, определяют совокупность  $K(A)$  и по формуле (5.34) находят искомые значения  $|\Phi(hkl)|_3^K$ .

#### КРИТЕРИИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ОБЛАСТЬ ПРИМЕНИМОСТИ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Несмотря на очевидные недостатки и ограничения двухволновой динамической теории, к ее бесспорным достижениям следует отнести то, что с ее помощью удалось выявить общие закономерности процесса взаимодействия электронных волн с кристаллическими телами. В частности, анализ факторов, определяющих особенности дифракционных явлений, позволил сформулировать условия, при которых следует ожидать выполнения кинематического приближения. В то же время стало ясно, при каких ситуациях возрастает вероятность появления динамических эффектов.

Перепишем уравнения (5.23) и (2.57) для относительных интегральных интенсивностей дифрагированной волны в кинематическом и динамическом приближении, обозначив в (5.23)  $\omega = \delta_{\Delta\Phi}$ . Тогда

$$I^D = (\lambda \Phi_H / V_0)^2 \sin^2 \pi \delta_{\Delta\Phi} t / (\pi \delta_{\Delta\Phi})^2, \quad (5.35)$$

$$I^K = (\lambda \Phi_H / V_0)^2 \sin^2 \pi \delta t / (\pi \delta)^2. \quad (5.36)$$

По внешней форме уравнения (5.35) и (5.36) одинаковы. Они становятся идентичными при выполнении условия  $\delta = \delta_{\Delta\Phi} = (\delta^2 + t_3^{-2})^{1/2}$ . Это возможно, когда

$$1/t_3 = \lambda \Phi_H / \pi V_0 \rightarrow 0. \quad (5.37)$$

В предельном случае условие (5.37) равносильно требованию того, чтобы интенсивности всех дифрагированных отражений равнялись нулю. Очевидно, что уравнения (5.35) и (5.36) будут приводить к близким результатам при малых величинах  $1/t_3$ . Из (5.37) следует, что кинематическому приближению должны способствовать малые значения структурных амплитуд, высокие ускоряющие напряжения и большие размеры элементарных ячеек. Чтобы конкретизировать область применимости кинематической теории, рассмотрим уравнение (5.35) при  $\delta = 0$ . В качестве параметра, определяющего переход от кинематического рассеяния к динамическому, можно выбрать такую минимальную толщину  $t_k$  плоскопараллельной кристаллической пластинки, при которой интенсивности вышедших из кристалла первичной и дифрагированной волн окажутся одинаковыми:

$$\pi(t_k/t_3) = \pi/4, \quad t_k = \pi V_0 / 4 \lambda \Phi_H = t_3/4. \quad (5.38)$$

С другой стороны, в кинематической теории в качестве граничного условия также можно принять равенство относительных интенсивностей прошедшей и дифрагированных волн [7]. При этом из (2.58) получим:

$$(\lambda \Phi_H / V_0) t_k = 1, \quad t_k = v_0 / \lambda \Phi_H. \quad (5.39)$$

В обоих случаях получены близкие результаты.

Б. К. Вайнштен [7] детально проанализировал основные критерии, определяющие границы перехода от кинематической области рассеяния к динамической. Из (5.38) ясно, что критическая толщина объекта обратно пропорциональна  $\Phi_H$ , величина которых непосредственно зависит от атомных амплитуд  $f$ . Поскольку значения  $f$ -кривых в общем увеличиваются с ростом порядкового номера  $Z$  элемента, очевидно, что соединения с легкими элементами — наиболее благоприятные объекты для электронографических структурных исследований. Закономерное уменьшение

атомных амплитуд с ростом  $\sin \vartheta/\lambda$  для элемента с любым порядковым номером  $Z$  приводит к тому, что наиболее сильные отражения независимо от структурных особенностей объекта группируются преимущественно в малоугловой области рассеяния. По этой причине в дифракционной картине любого объекта содержится набор различных значений  $\Phi_H$  и, следовательно, при данной толщине пластинки условия (5.38)–(5.39) могут по-разному выполняться для разных рефлексов. В частности, интенсивности наиболее сильных рефлексов могут быть уже подвержены влиянию динамических эффектов, тогда как для остальных еще справедливы закономерности кинематического рассеяния. В этих условиях может оказаться, что для разных рефлексов необходимо использовать разные формулы перехода от интенсивностей к структурным амплитудам и, в частности, вводить динамические поправки по Блэкману.

В целом проведение структурного анализа на основе микродифракционных данных оказывается затруднительным в случае объектов с простыми структурами, малыми размерами ячеек, содержащими тяжелые элементы. Ситуация существенно изменяется, когда объекты исследования представлены сложными структурами с относительно большим числом атомов в элементарной ячейке.

Поскольку объектами структурных электронографических и микродифракционных исследований являются кристаллические вещества с достаточно крупными ячейками, содержащими сравнительно большое число умеренно рассеивающих атомов, проблема сводится к нахождению микрокристаллов минимально возможной толщины, которая по всех случаях должна быть меньше экстинкционных длин для самых сильных рефлексов.

## МНОГОВОЛНОВАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

### РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ НА ОСНОВЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ОПТИКИ

Ограничения рассмотренной выше динамической теории становятся очевидными, если учесть, что в условиях реального эксперимента объект имеет конечные, более того — очень малые, по крайней мере в одном направлении, размеры. В нем могут одновременно возникать десятки и даже сотни дифрагированных отражений разной интенсивности, в том числе и очень сильных. Естественно ожидать, что взаимодействие всех рассеянных волн приводит к каким-то новым эффектам, которые не могут быть предсказаны с рамках двухволновой динамической теории. Поэтому уже сравнительно давно, фактически начиная с классической работы Бете [74] предпринимаются попытки решить задачу о рассеянии электронов кристаллическими телами в более общем виде, учитывая как многократное взаимодействие дифрагированных волн, так и конечные размеры объекта, а также различные энергетические потери, которыми сопровождается процесс рассеяния электронов и т.п.

Существует несколько подходов к решению задачи многоволнового, или многолучевого, рассеяния электронов веществом [7, 101, 117, 118, 131, 179, 180]. Одни из них основываются на квантово-механических представлениях, другие используют представления волновой оптики. Для первых исходным служит уравнение Шредингера. Как и в случае двухволнового приближения, естественным было решать систему дисперсионных уравнений (5.4), связывающих амплитуды рассеянных волн, коэффициенты разложения потенциала  $\varphi(\vec{r})$  в ряд Фурье и энергию электронов, т.е. все те параметры, которые и определяют процесс рассеяния электронов в целом.

Однако аналитическое решение такой системы в общем случае оказалось невозможным. Фактически единственным исключением является уже рассмотренный пример двухволнового приближения. Тем не менее Хови и Уэлан [131] показали, что дисперсионную систему уравнений (5.4) можно решить с помощью матричной формы их записи, используя численные методы расчета и вычислительную технику. Стерки [179, 180], решая уравнение Шредингера, ввел так называемую матрицу рассеяния, определяющую те амплитудные изменения, которые претерпевают дифрагированные пучки при прохождении через тонкую плоскопараллельную кристаллическую пластинку. Он показал, что с помощью численных методов, на основе вычислений матрицы рассеяния с последовательно увеличивающимся показателем степени, можно находить распределение дифрагированных пучков на нижней поверхности плоскопараллельного кристалла любой толщины. Фудживара [118] получил общее решение методом последовательных приближений упомянутой выше серии Борна. Принципиально новый подход к рассмотрению проблемы многоволнового рассеяния электронов при их прохождении через кристалл был разработан Каули и Муди [101]. Эти авторы базировались на представлениях физической оптики и смогли получить строгое аналитическое решение поставленной задачи.

В связи с тем, что квантовомеханическая трактовка динамической теории, основанная на решении уравнения Шредингера, была рассмотрена при анализе двухволнового приближения, многолучевую теорию рассеяния электронов целесообразно изложить с позиций волновой оптики, опираясь на результаты, полученные Каули и Муди [97, 101].

Основные физические представления рассматриваемой теории сводятся к следующему. Объект в форме плоскопараллельной пластинки толщиной  $t$  рассматривается как совокупность  $N$  плоскостей, отстоящих друг от друга на расстояниях, равных  $\Delta z$ . В предельном случае, когда  $N$  стремится к бесконечности, а  $\Delta z \rightarrow 0$ ,  $N\Delta z \rightarrow t$ . Каждая  $n$ -я плоскость с координатой  $z_n$  характеризуется двумерно модулированным распределением потенциала, представляющим плоское сечение трехмерной функции  $\varphi(x, y, z_n)$ . Такое рассмотрение вполне возможно, если  $\Delta z$  выбрана настолько малой величиной, что распределение потенциала в каждом слое в интервале  $z_n + \Delta z$  одинаково и, следовательно, слой можно заменить на плоскость. Предполагается далее, что между последовательными плоскостями находится вакуум. Задача сводится к анализу амплитудных и фазовых изменений падающей волны в процессе ее распространения через последовательность выбранных рассмотренным выше способом рассеивающих плоскостей образца.

В случае быстрых электронов при очень малой длине волны можно рассматривать процессы рассеяния в малоугловом приближении, что существенно упрощает многие аналитические расчеты и уравнения. Это связано, с тем, что при небольших углах, которые образует пучок электронов с нормалью к поверхности, можно пренебречь отраженными волнами и задавать граничные условия независимо для каждой поверхности тонкого объекта. Кроме того, в условиях малоуглового приближения процессы распространения рассеянных волн между близко расположенными рассеивающими плоскостями успешно описываются дифракционной теорией Френеля.

Для того чтобы конкретизировать исходные предпосылки многолучевой теории, рассмотрим вначале изменения, возникающие в монохроматической когерентной волне при прохождении электронов через тонкий слой со средним внутренним потенциалом  $\varphi_0$ . Пусть на рассматриваемый слой толщиной  $t$  падает плоская волна с волновым вектором  $\vec{k}$ , равным в условиях вакуума  $k = \sqrt{\frac{2me}{h^2}V}$ , где  $V$  — ускоряющее напряжение.

Для простоты предположим, что угол между поверхностью пленки и пучком электронов равен  $90^\circ$ . Как отмечено выше, в случае малоугловой аппроксимации можно пренебречь отраженными волнами, что приводит к смягчению граничных условий, которые сводятся теперь только к требованию непрерывности падающей и прошедшей волн на границе раздела. Поскольку в кристалле со средним внутренним потенциалом  $\varphi_0$  происходит изменение длины волны, величина соответствующего вектора  $\vec{k}'$  прошедшей волны определяется формулой:

$$k' = \left[ \frac{2me(V + \varphi_0)}{h^2} \right]^{1/2} = \left[ \frac{2me}{h^2} \left( 1 + \frac{\varphi_0}{V} \right) \right]^{1/2} = k \left( 1 + \frac{\varphi_0}{2V} \right), \quad (6.1)$$

полученной в условиях, когда  $\varphi_0 \ll V$ .

После выхода из кристалла волновой вектор вновь равен  $k$ . Пусть расстояние от источника первичной плоской волны до внешней поверхности образца равно  $R$ , а распространение волны в кристалле характеризуется изменением координаты  $z$  от 0 до  $t$  (см. рис. 13). Волновая функция в кристалле имеет вид:

$$\Psi_k = C \exp 2\pi i (kR + k'z) = C \exp 2\pi i k \left( R + z + \frac{\varphi_0}{2V} z \right).$$

При  $z = 0$  выполняется требование непрерывности падающей и прошедшей волн на внешней поверхности кристалла. Волновая функция на поверхности выхода из кристалла описывается уравнением

$$\Psi'_k = C \exp 2\pi i k \left( R + t + \frac{\varphi_0}{2V} t \right), \quad (6.2)$$

а после выхода из кристалла на расстоянии  $R'$  от его нижней поверхности формулой

$$\Psi' = C_1 \exp 2\pi i k (R + t + R').$$

В силу граничных условий при  $R' = -0$

$$\Psi' = \Psi'_k,$$

$$C_1 \exp 2\pi ik(R+t) = C \exp 2\pi ik \left( R+t + \frac{\varphi_0}{2V} t \right).$$

Отсюда

$$C_1 = C \exp 2\pi ik \frac{\varphi_0}{2V} t = C \exp i\sigma\varphi_0 t, \quad (6.3)$$

где постоянная при данном ускоряющем напряжении величина  $\sigma$  выражается через релятивистскую длину волны  $\lambda$  с помощью формулы

$$\sigma = \frac{\pi}{V\lambda} \frac{2}{1 + \left[ 1 - \frac{u^2}{c^2} \right]^{1/2}}. \quad (6.4)$$

Из соотношения (6.3) можно сделать весьма важный вывод, что после прохождения через тонкий слой с потенциалом  $\varphi_0$  амплитуда первичной волны не меняет своей величины. В то же время волна, прошедшая через тонкую пластинку толщиной  $t = \Delta z$ , приобретает по сравнению с волной в вакууме дополнительную фазу, равную  $\sigma\varphi_0 \Delta z$ .

Двумерные объекты, изменяющие фазу, но не амплитуду прошедшей волны, называют фазовыми объектами. В оптике изменение фазы зависит от толщины и показателя преломления анализируемого препарата. В случае быстрых электронов в качестве фазового объекта можно рассматривать очень тонкую кристаллическую пластинку толщиной  $\Delta z$ , которая характеризуется двумерным распределением потенциала  $\varphi(xy)$ , т.е. его проекцией на плоскость пластинки

$$\varphi(xy) = \int_0^{\Delta z} \varphi(xyz) dz.$$

В этих условиях в выражении (6.3) следует постоянную величину  $\varphi_0$  заменить на  $\varphi(xy)$ . Тогда амплитуда прошедшей через кристалл волны также окажется функцией  $x, y$  координат фазового объекта, т.е.

$$C_1(xy) = C \exp i\sigma\varphi(xy) \Delta z.$$

Возможность такой замены оправдана тем, что каждое среднее значение потенциала, взятое по толщине тонкого кристалла при заданных  $x, y$ , можно рассматривать как средний внутренний потенциал в точке  $x, y$ . Другими словами, распределение потенциала  $\varphi(xy)$  моделирует в плоскости фазового объекта соответствующее распределение значений волновых векторов.

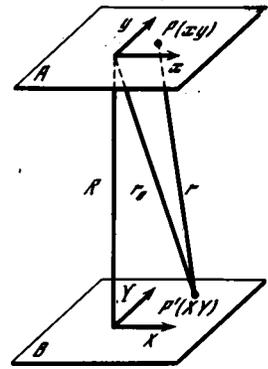
Если предположить, что падающая плоская когерентная волна имеет единичную амплитуду и нулевую фазу на внешней поверхности объекта при  $z = 0$ , то амплитудное распределение волны, прошедшей через фазовую пластинку толщиной  $\Delta z$  и с потенциалом  $\varphi(xy)$ , запишется в форме:

$$q(xy) = \exp i\sigma\varphi(xy) \Delta z. \quad (6.5)$$

Функцию  $q(xy)$  называют функцией прошедшей волны, или трансмиссионной функцией.

Рассмотрим изменения, происходящие с волновыми функциями при распространении волн в вакууме от нижней поверхности одного фазового объекта до верхней поверхности другого. На рис. 27 изображены две плоскости  $A$  и  $B$ , отстающие друг от друга на расстояние  $R$ . Пусть плоскость  $A$  представляет совокупность точечных источников сферических волн, положение которых задается координатами  $x, y$ ,

Рис. 27. Распространение волн от верхней поверхности одного объекта до нижней поверхности другого



а рассеивающая способность — трансмиссионной функцией  $q(x, y)$ . Амплитуда сферической волны, распространившейся от точки  $x, y$  на плоскости  $A$  к точке  $XY$  на плоскости  $B$ , равна

$$q(x, y) = \frac{\exp - 2\pi i k r}{r} = \frac{\exp \frac{1}{2} \pi i}{\lambda} \quad (6.6)$$

где  $r$  — расстояние между рассматриваемыми точками.

Второй множитель в выражении (6.6) учитывает то, что рассеянная волна отличается по фазе от исходной на  $\pi/2$ . Из рис. 27 видно, что если при малоугловом рассеянии  $r$  мало отличается от  $R$ , то

$$r = [R^2 + (X - x)^2 + (Y - y)^2]^{1/2} \approx R + \frac{(X - x)^2 + (Y - y)^2}{2R} \quad (6.7)$$

Поскольку в точку  $XY$  плоскости  $B$  приходят волны от всех источников сферических волн плоскости  $A$ , результирующая амплитуда представляет собой суперпозицию волн типа (6.6). Заменяв суммирование интегрированием по всем возможным  $x, y$ , получим:

$$\Psi(XY) = \frac{i \exp - 2\pi i k R}{\lambda R} \iint q(x, y) \exp - 2\pi i k \frac{(X - x)^2 + (Y - y)^2}{2R} dx dy \quad (6.8)$$

Выражение (6.8) описывает случай малоугловой дифракции Френеля, когда значение  $(x^2 + y^2)^{1/2}$  сопоставимо по величине с расстоянием  $R$  между рассматриваемыми плоскостями. В соответствии с формулой (4.16) нетрудно видеть, что выражение (6.8) для амплитуды волновой функции  $\Psi(XY)$  представляет собой свертку двух функций — трансмиссионной  $q(x, y)$  и  $(i/\lambda R) \exp - \pi i k (x^2 + y^2)/R$ . Последнюю называют функцией распространения  $p(x, y)$ . С ее помощью учитывается разность фаз между интерферирующими волнами, обусловленная разностью хода между лучами, распространяющимися в точку наблюдения из разных рассеивающих центров.

Таким образом, амплитуду сферической волны на внешней поверхности второй фазовой пластинки можно записать в виде:

$$\Psi(XY) = q_1(x, y) * p(x, y) = \iint q_1(x, y) \exp 2\pi i k \frac{(X - x)^2 + (Y - y)^2}{2R} dx dy \quad (6.9)$$

Умножив соотношение (6.9) на  $\exp i\sigma\varphi_2(x, y)\Delta z$ , учитывающий фазовые изменения волны при ее прохождении через фазовый объект с потенциалом  $\varphi_2(x, y)$ , получим амплитудное распределение волны, вышедшей с нижней поверхности второй тонкой кристаллической пластинки, т.е.

$$\Psi_2(XY) = \exp i\sigma\varphi_2(x, y)\Delta z [q_1(x, y) * p_1(x, y)] = q_2(x, y) [q_1(x, y) * p_1(x, y)] \quad (6.10)$$

Для того чтобы получить волновую функцию на верхней поверхности третьей пластинки, отстоящей от второй на расстоянии  $R_2$ , следует совершить операцию свертки выражения (6.10) и функции распространения

$$p_2 = \frac{i}{\lambda R_2} \exp - 2\pi i k \frac{x^2 + y^2}{2R_2},$$

т.е.

$$q_2(x, y) [q_1(x, y) * p_1(x, y)] * p_2(x, y).$$

Аналогичным образом можно выразить амплитудное распределение на  $n$ -й фазовой пластинке через трансмиссионные функции и функции распределения, характеризующие предшествующие  $n - 1$  пластинки.

Вернемся к анализу процесса рассеяния электронов в кристаллическом объекте, имеющем форму плоскопараллельной пластинки конечной толщины  $t$ . Разобьем объем пластинки на  $N - 1$  тонких слоев толщиной  $\Delta z$  и заменим слои на систему равноотстоящих плоскостей. Перенумеруем плоскости от 1 до  $N$ , причем координата  $n$ -го слоя вдоль нормали от внешней поверхности внутрь кристалла равна  $z_n = (n - 1)\Delta z$ . Распределение потенциала в каждой плоскости  $n$  задано функцией  $\varphi(xyz_n)$  с фиксированным значением  $z_n$ . В этих условиях трансмиссионная функция для  $n$ -й плоскости записывается в виде:

$$q_n(xy) = \exp - i\sigma\varphi(xyz_n)\Delta z. \quad (6.11)$$

В случае, когда  $\Delta z$  — бесконечно малая величина, выражение (6.11) можно переписать в форме:

$$q_n(xy) = 1 - i\sigma\varphi(xyz_n)\Delta z. \quad (6.12)$$

Фазовое распределение в пределах каждой плоскости при разных значениях  $x, y$ , обусловленное распространением сферических волн от одной плоскости к другой, учитывается с помощью функции распределения  $p_n(xy)$ . Поскольку все плоскости отстоят друг от друга на равных расстояниях, в условиях малоуглового рассеяния функции  $p_n(xy)$  всюду одинаковы и равны

$$p(xy) = \frac{ik}{\Delta z} \exp - 2\pi ik \frac{x^2 + y^2}{2\Delta z}. \quad (6.13)$$

Выражая амплитудное распределение на одной плоскости через амплитудное распределение на предшествующей с учетом действия функции  $p(xy)$ , нетрудно определить амплитуды волн на их выходе из нижней поверхности анализируемого кристалла. Каули и Муди [97, 101] предложили следующую простую форму записи аналитического решения поставленной задачи:

$$\Psi(xy) = q_N(xy) [\dots [q_2(xy) [q_1(xy) [q_0(xy) * p_0(xy)] * p_1(xy)] \dots] * p_N(xy). \quad (6.14)$$

Здесь  $q_n(xy)$ , умноженная на выражение в скобках  $[\dots]_n$ , изображает амплитуду волны, покинувшей  $n$ -й слой. Отметим, что  $p_N(xy)$  — функция распространения от нижней поверхности объекта до точки наблюдения. Если ограничиться амплитудным распределением на нижней поверхности кристалла, то функцией  $p_N(xy)$  можно пренебречь.

Нас прежде всего интересует дифракционная картина объекта, которую проще всего характеризовать распределением амплитуд дифрагированных лучей, заданных в координатах обратного пространства. Для этого следует осуществить преобразование Фурье функции  $\Psi(xy)$  в выражении (6.14). Найдем вначале трансформанты Фурье функций  $q_n(xy)$  и  $p(xy)$ .

Для функции  $q_n(xy)$  имеем:

$$\begin{aligned} Q_n(x^*y^*) &= \iint q_n(xy) \exp 2\pi i(xx^* + yy^*) dx dy = \\ &= \iint [1 - i\sigma\varphi(xyz_n)\Delta z] \exp 2\pi i(xx^* + yy^*) dx dy = \\ &= \delta(x^*y^*) - i\sigma\Phi_n(x^*y^*)\Delta z, \end{aligned} \quad (6.15)$$

где

$$\Phi_n(x^*y^*) = \iint \varphi(xyz_n) \exp 2\pi i(xx^* + yy^*) dx dy. \quad (6.16)$$

Поскольку

$$\varphi(xyz_n) = \iiint \Phi(x^*y^*z^*) \exp - 2\pi i(xx^* + yy^* + z_nz^*) dx^* dy^* dz^*, \quad (6.17)$$

после подстановки (6.17) в (6.16) получим:

$$\Phi_n(x^*y^*) = \int \Phi(x^*y^*z^*) \exp - 2\pi iz_n z^* dz^*. \quad (6.18)$$

Таким образом, коэффициенты  $\Phi_n(x^*y^*)$  для каждого  $n$ -го слоя зависят от функции  $\Phi(x^*y^*z^*)$ , являющейся преобразованием Фурье функции электростатического потенциала  $\varphi(xyz)$  всего объема в целом. Отметим, что в начале координат

$$Q_n(00) = 1 - i\sigma\Phi_n(00)\Delta z, \quad (6.19)$$

но при других значениях  $x^*, y^*$

$$Q_n(x^*y^*) = -i\sigma\Phi_n(x^*y^*)\Delta z.$$

Преобразование Фурье функции распространения  $p(xy)$  позволяет получить соответствующую функцию распространения  $\mathcal{P}(x^*y^*)$  в координатах обратного пространства, т.е.

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(x^*y^*) &= \iint p(xy) \exp 2\pi i(xx^* + yy^*) dx dy = \\ &= \frac{ik}{\Delta z} \exp \frac{\pi i \Delta z}{k} (x^{*2} + y^{*2}) \iint \exp [(Ax + Bx^*)^2 + (Ay + By^*)^2] dx dy = \\ &= \exp \frac{\pi i \Delta z}{k} (x^{*2} + y^{*2}). \end{aligned} \quad (6.20)$$

В последнем выражении  $A = -ik/\Delta z$ ,  $B = \pi\Delta z/ik$ , а двойной интеграл равен  $\Delta z/ik$ .

Воспользуемся некоторыми свойствами сверток, предварительно условившись операцию преобразования Фурье функции  $\Psi(xyz)$  записывать кратко с помощью буквенного оператора  $\mathcal{F}$ , т.е.

$$\Phi(x^*y^*z^*) = \mathcal{F}\{\Psi(xyz)\} = \iiint \Psi(xyz) \exp 2\pi i(xx^* + yy^* + zz^*) dx dy dz.$$

Выше было показано, что преобразование Фурье произведения двух функций равно свертке трансформант Фурье каждой из этих функций, т.е.

$$\mathcal{F}\{q_n(xy)p_n(xy)\} = \mathcal{F}\{q_n(xy)\} * \mathcal{F}\{p_n(xy)\} = Q_n(x^*y^*) * \mathcal{P}_n(x^*y^*).$$

С другой стороны, трансформанта Фурье свертки двух функций равна произведению преобразований Фурье каждой из этих функций, т.е.

$$\mathcal{F}\{q_n(xy) * p_n(xy)\} = \mathcal{F}\{q_n(xy)\} \mathcal{F}\{p_n(xy)\} = Q_n(x^*y^*) \mathcal{P}_n(x^*y^*).$$

В соответствии с выражением (6.14) амплитуда волны, достигшей второй плоскости, имеет вид:

$$q_1(xy) \underset{1}{[q_0(xy) * p_0(xy)]}. \quad (6.21)$$

Преобразование Фурье этого выражения дает амплитудное распределение дифрагированных волн, покинувших первую плоскость и выраженных в координатах обратного пространства. Последовательно применяя сначала первое, а затем второе из упомянутых выше свойств свертки, получим:

$$\mathcal{F}\{q_1(q_0 * p_0)\} = \mathcal{F}(q_1) * \mathcal{F}(q_0 * p_0) = Q_1(x^*y^*) * Q_0(x^*y^*) \mathcal{P}_0(x^*y^*).$$

С помощью аналогичной последовательности операций по преобразованию Фурье сначала произведений двух функций, а затем сверток двух функций, можно получить амплитудное распределение дифрагированных волн, достигших третьей плоскости. Действительно:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\{q_2(q_1(q_0 * p_0) * p_1)\} &= \mathcal{F}(q_2) * \mathcal{F}\{q_1(q_0 * p_0 * p_1)\} = \\ &= \mathcal{F}(q_2) * \mathcal{F}(q_1) * \mathcal{F}(q_0 * p_0 * p_1) = Q_2(x^*y^*) * Q_1(x^*y^*) * Q_0(x^*y^*) \times \\ &\times \mathcal{F}(p_0 * p_1) = [Q_2(x^*y^*) * [Q_1(x^*y^*) * Q_0(x^*y^*) \mathcal{P}_0(x^*y^*)] \mathcal{P}_1(x^*y^*)]. \end{aligned}$$

Таким образом, в общем виде амплитуды волн, рассеянных плоским объектом толщиной  $t$ , описываются с помощью функции [97]:

$$\Psi(x^*y^*) = [Q_N(x^*y^*) * \dots * Q_2(x^*y^*) * [Q_1(x^*y^*) * Q_0(x^*y^*) \mathcal{P}_0(x^*y^*)] \times \dots \times \mathcal{P}_1(x^*y^*)] \dots \mathcal{P}_N(x^*y^*). \quad (6.22)$$

Здесь так же, как в выражении (6.14), в пределах каждой скобки с данным  $n$  операции свертки предшествует операция умножения.

Соотношение (6.22) универсально в том отношении, что применимо к объекту с произвольным распределением рассеивающей материи при условии, что функция  $\varphi(xyz)$ , описывающая это распределение, уже известна. Учтем теперь решетчатое состояние кристаллических веществ. Для рассматриваемого плоскопараллельного кристаллического объекта каждая  $n$ -я плоскость может быть охарактеризована сечением электростатического потенциала  $\varphi(xyz)$  этой плоскостью, т.е. функцией  $\varphi(xyz_n)$ , которая разлагается в ряд Фурье по формуле:

$$\varphi(xyz_n) = \sum_h \sum_k \sum_l \Phi(hkl) \exp - 2\pi i \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z_n}{c} \right). \quad (6.23)$$

Так как  $z_n$  задано, функцию  $\varphi(xyz_n)$  можно представить в виде двойного ряда Фурье:

$$\varphi(xyz_n) = \sum_h \sum_k \Phi_n(hk) \exp - 2\pi i \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right), \quad (6.24)$$

коэффициенты которого

$$\Phi_n(hk) = \sum_l \Phi(hkl) \exp - 2\pi i l z_n / c \quad (6.25)$$

могут быть заранее вычислены.

Выражение (6.24) свидетельствует о том, что распределение потенциала в каждой  $n$ -й плоскости может быть охарактеризовано двумерной решеточной функцией, все узлы которой имеют одинаковый вес, определяемый распределением потенциала в пределах одной плоской ячейки. Выше было показано, что результат преобразования решеточной функции в пространстве объекта представляет собой решеточную функцию в обратном пространстве с весом узлов, равным структурным амплитудам  $\Phi(hk)$ . Таким образом, преобразование Фурье функции  $\varphi(xyz_n)$  имеет вид:

$$\mathcal{F}\{\varphi(xyz_n)\} = \sum_h \sum_k \Phi_n(hk) \delta\left(x^* - \frac{h}{a}, y^* - \frac{k}{b}\right).$$

В таком случае преобразование Фурье трансмиссионной функции  $q_n(xy)$ , которая при  $\Delta z \rightarrow 0$  равна  $1 - i\sigma\varphi(xyz_n)\Delta z$ , приводит к выражению:

$$\begin{aligned} Q_n(x^*y^*) &= \mathcal{F}(q_n) = \delta(x^*y^*) - i\sigma\Delta z \sum_h \sum_k \Phi(hk) \delta\left(x^* - \frac{h}{a}, y^* - \frac{k}{b}\right) = \\ &= \delta(x^*y^*) + \sum_h \sum_{k=1} Q_n(hk) \delta\left(x^* - \frac{h}{a}, y^* - \frac{k}{b}\right) = \\ &= \sum_{hk=0} Q_n(hk) \delta\left(x^* - \frac{h}{a}, y^* - \frac{k}{b}\right). \end{aligned} \quad (6.26)$$

При  $x^* = y^* = h = k = 0$  функция  $Q_n$  принимает самое большое значение, равное

$$Q_n(00) = 1 - i\sigma\Delta z \Phi_n(00) = -i\Delta z \left[ \frac{i}{\Delta z} + \sigma\Phi_n(00) \right],$$

тогда как при  $h, k \neq 0$

$$Q_n(hk) = -i\sigma\Delta z\Phi_n(hk).$$

Для упрощения обозначений условимся в дальнейшем включать постоянную величину  $\sigma$  в значение  $\Phi_n(hk)$ , т.е. будем считать, что  $\Phi_n(hk) = \sigma\Phi_n(hk)$ . Кроме того, положим, что  $\Phi_n(00) = i/\Delta z + \sigma\Phi_n(00)$ , и тогда  $Q_n(00) = -i\Delta zQ(00)$ . Подставляя формулы (6.20) и (6.26) в общее выражение (6.22), можно определить амплитуду  $\Psi(hk)$  луча, дифрагированного в направлении, определяемом индексами  $hk$ .

Для простоты вычислительных операций рассчитаем вначале одномерную функцию  $\Psi(h)$  [97]. Если первичная волна падает нормально к поверхности объекта, имеет единичную амплитуду и нулевую фазу, достигая его первой плоскости, то очевидно, что выражение в скобках с индексом 1, отражающее в формуле (6.22) амплитудное распределение волн, дифрагированных на первой плоскости, будет равно

$$Q_1(x^*) = -i\Delta z \sum_{h=0}^h \Phi_1(h) \delta(x^* - h/a).$$

Получим теперь выражение для второй скобки в формуле (6.22), и таким образом определим значения амплитуд волн, дифрагированных на первой и второй плоскостях. Имеем:

$$\begin{aligned} [Q_1(x^*) * Q_2(x^*) \exp 2\pi i \frac{\Delta z}{2k} x^{*2}] &= \\ &= (-i\Delta z)^2 \sum_{h_1} \sum_{h_2} \Phi_1(h_1) \Phi_2(h_2) \int \delta\left(x^* - x^{*'} - \frac{h_2}{a}\right) \delta\left(x^{*'} - \frac{h_1}{a}\right) \exp \pi i \frac{\Delta z}{k} x^{*'}{}^2 dx^{*'} \end{aligned}$$

Подинтегральное выражение в силу свойств  $\delta$ -функции будет обращаться в нуль при всех значениях  $x^{*'}$ , кроме  $x^{*' = x^* - h_2/a}$ . Поэтому

$$[\dots] = (-i\Delta z)^2 \sum_{h_1} \sum_{h_2} \Phi_1(h_1) \Phi_2(h_2) \exp \pi i \frac{\Delta z}{k} \left(x^* - \frac{h_2}{a}\right)^2 \delta(x^* - h_1/a - h_2/a). \quad (6.27)$$

Рассмотрим подробнее смысл полученного выражения. Оно отражает эффект двукратной дифракции последовательно на двух плоскостях (в одномерном случае точнее говорить об узловых прямых). Однократной дифракции соответствует линейная совокупность лучей с индексами  $h_1$  и весом  $\Phi_1(h_1)$ . При двукратной дифракции следует допустить, что структурная амплитуда с индексом  $h_1$  может оказаться первичной, порождающей дифрагированный пучок с индексом  $h_2$ . Если ограничить процесс дифракции рассеянием на двух последовательных плоскостях (узловых прямых), то направление двукратно дифрагированных пучков определится, как это следует из (6.27), соотношением  $x^* = h/a = h_1/a + h_2/a$ . В этих условиях выражение для дифрагированной волны (6.27) принимает вид:

$$(-i\Delta z)^2 \sum_{h_1} \sum_{h_2} \Phi_1(h_1) \Phi_2(h_2) \exp \pi i \frac{\Delta z}{k} \frac{h_1^2}{a^2}. \quad (6.28)$$

Выберем определенное дифракционное направление, зафиксировав значение индекса  $h = h_1 + h_2$ . Очевидно, что когда индекс  $h_1$  имеет значения  $0, 1, 2 \dots h$ , то индексу  $h_2$  соответствуют числа  $h, h-1, h-2 \dots 0$ . При этом можно считать, что структурная амплитуда узла  $h_1$  первична для узла  $h_2 = h - h_1$ . Более того, приходится допустить, что к структурной амплитуде узла  $h_1$  добавляется фазовый множитель  $\exp \pi i (\Delta z/k) (h_1/a)^2$ . Поскольку амплитуда вторичных волн пропорциональна амплитуде первичных, результат двукратной дифракции в направлении  $h = h_1 + h_2$  при данных  $h_1$  и  $h_2$  определяется выражением:

$$\Phi_1(h_1) \exp \pi i \frac{\Delta z}{k} (h_1/a)^2 \Phi_2(h - h_1). \quad (6.29)$$

Все возможные вклады структурных амплитуд в дифракционное направление  $h$  получим, просуммировав выражение (6.29) по  $h_1$  от 0 до  $h$ , т.е.

$$\sum_{h_1=0}^h \Phi_1(h_1) \Phi_2(h-h_1) \exp \pi i \frac{\Delta z}{k} (h_1/a)^2.$$

Это выражение эквивалентно (6.28). В данном случае оказалось, что фазовый множитель зависит только от  $h_1$ , хотя дифракционное направление определяется суммой  $h_1 + h_2$ .

Продолжим расчет амплитудных значений волн, дифрагированных последовательно на трех плоскостях (в одномерном случае – на трех узловых прямых):

$$\begin{aligned} [ \dots ]_3 &= (-i\Delta z)^3 \exp \pi i \frac{\Delta z}{k} x^{*2} \sum_{h_1} \sum_{h_2} \sum_{h_3} \Phi_1(h_1) \Phi_2(h_2) \Phi_3(h_3) \times \\ &\times \int \delta(x^* - x'' - h_3/a) \delta(x'' - (h_1 + h_2)/a) \exp \pi i \frac{\Delta z}{k} (x'')^2 \exp \pi i \frac{\Delta z}{k} (x'' - (h_2/a)) dx''. \end{aligned}$$

Подинтегральное выражение равно нулю при всех  $x''$ , кроме  $x'' = x^* - h_3/a$ . Поэтому

$$\begin{aligned} [ \dots ]_3 &= (-i\Delta z)^3 \exp \pi i \frac{\Delta z}{k} x^{*2} \sum_{h_1} \sum_{h_2} \sum_{h_3} \Phi_1(h_1) \Phi_2(h_2) \Phi_3(h_3) \times \\ &\times \exp 2\pi i \frac{\Delta z}{k} [(h_3^2/a^2 + h_2 h_3/a^2 + h_2^2/2a^2) - x^* (h_2/a + 2h_3/a)] \times \\ &\times \delta(x^* - (h_1 + h_2 + h_3)/a) = (-i\Delta z)^3 \exp \pi i \frac{\Delta z}{k} x^{*2} \sum_{h_1} \sum_{h_2} \sum_{h_3} \Phi_1(h_1) \Phi_2(h_2) \Phi_3(h_3) \times \\ &\times \exp \frac{2\pi i}{k} \sum_{n=1}^3 z_n (-h_n x^*/a + h_n^2/2a^2 + \sum_{m=n+1}^3 h_n h_m/a^2) \delta(x^* - (h_1 + h_2 + h_3)/a). \quad (6.30) \end{aligned}$$

Вновь ограничим процесс трехкратной дифракции прохождением волн через три последовательные плоскости (или узловые прямые). Направления ненулевых значений структурных амплитуд определяются значениями  $x^* = h/a = h_1/a + h_2/a + h_3/a$ . Зафиксируем какое-то определенное дифракционное направление заданной величиной  $h$ . Можно полагать, что в данном случае узлы  $h_3$  могут "зажигаться" за счет определенных структурных амплитуд  $h_1$  и  $h_2$ . Примечательно здесь то, что "вклад" узла  $h_2$ , который в комбинации с узлом  $h_1$  "порождает" узел  $h_3 = h - h_1 - h_2$ , определяется наряду со структурной амплитудой  $\Phi_2(h_2)$  фазовым множителем, зависящим как от  $h_2$ , так и от  $h_1$ . Аналогично вклад узла  $h_3$  также определяется не только значением  $\Phi_3(h_3)$ , но и фазовым множителем, зависящим уже от всех трех индексов  $h_1$ ,  $h_2$  и  $h_3$ .

Таким образом, если вклад какой-либо  $n$ -й плоскости в амплитудное значение результирующей дифракционной волны с индексом  $h$  определяется значением  $\Phi_n(h_n)$  данной плоскости, то фазовые соотношения зависят от всей истории процесса рассеяния, предшествовавшей рассеянию на рассматриваемой плоскости. Зафиксируем при данном  $h$  значение  $h_1$ . Тогда индекс  $h_2$  может меняться от 0 до  $h - h_1$ . При этом вклад в дифракционное направление  $h$  определится выражением:

$$\begin{aligned} \Phi_1(h_1) \sum_{h_2=0}^{h_2=h-h_1} \Phi_2(h_2) \Phi_3(h-h_1-h_2) \exp \frac{\pi i \Delta z}{k} \left[ \frac{h_1^2}{a^2} + \frac{(h_1+h_2)^2}{a^2} - \right. \\ \left. - \frac{2[h_1+h_2+h_3]^2}{a^2} \right]. \end{aligned}$$

Просуммировав это выражение по всем  $h_1$  от 0 до  $h$ , получим полный вклад всех волн, дифрагированных на трех последовательных плоскостях в направлении, определяемом индексом  $h$ .

Продолжая последовательно операции умножения выражений типа (6.30) на функцию  $\varphi(x^*y^*)$  с последующей сверткой с соответствующей функцией  $Q_n(x^*y^*)$  и обобщив полученные результаты для двумерного случая, получим выражение для амплитуды волны, дифрагированной кристаллом в направлении  $x^*y^*$ :

$$\begin{aligned} \Psi(x^*y^*) = & (-i\Delta z)^N \exp \pi i \frac{t(x^{*2} + y^{*2})}{k} \sum_{h_1} \sum_{k_1} \sum_{h_2} \sum_{k_2} \dots \sum_{h_N} \sum_{k_N} \Phi_1(h_1 k_1) \Phi_2(h_2 k_2) \dots \\ & \dots \Phi_N(h_N k_N) \exp 2\pi i \lambda \sum_{n=1}^N z_n \left[ \left( \frac{h_n^2}{2a^2} + \frac{k_n^2}{2b^2} + \sum_{m=n+1}^N \left( \frac{h_n h_m}{a^2} + \frac{k_n k_m}{b^2} \right) - \right. \right. \\ & \left. \left. - x^* \left( \frac{h_n}{a} \right) - y^* \left( \frac{k_n}{b} \right) \right] \delta \left( x^* - \sum_{n=1}^N \frac{h_n}{a}, y^* - \sum_{n=1}^N \frac{k_n}{b} \right). \end{aligned} \quad (6.31)$$

В этом выражении  $\delta$ -функция определяет дифракционные направления, которые задаются индексами  $h = \sum_{n=1}^N h_n$  и  $k = \sum_{n=1}^N k_n$ . При этом учитываются все возможные комбинации индексов  $h_n k_n$ , приводящих к данным значениям  $h, k$ . Таким образом, функция  $\Psi(x^*y^*)$  отражает амплитуду одной дифрагированной волны с индексами  $x^* = h/a$  и  $y^* = k/b$ . Подставив соответствующие значения  $x^*$  и  $y^*$  в выражение (6.31), получим:

$$\begin{aligned} \Psi(hk) = & (-i\Delta z)^N \exp \pi i \frac{t(x^{*2} + y^{*2})}{k} \sum_{h_1} \sum_{k_1} \dots \sum_{h_N} \sum_{k_N} \Phi_1(h_1 k_1) \dots \Phi_N(h_N k_N) \times \\ & \times \exp - \frac{\pi i}{k} \sum_{n=1}^N z_n \left[ \frac{h_n^2}{a^2} + \frac{k_n^2}{b^2} + 2 \sum_{m=1}^{n-1} \left( \frac{h_n h_m}{a^2} + \frac{k_n k_m}{b^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (6.32)$$

При обсуждении вопроса о влиянии кривизны сферы Эвальда на число выявляемых дифракционных отражений выяснилось, что при нормальном падении первичного пучка к поверхности плоскопараллельного кристалла с ортогональной ячейкой отклонение поверхности сферы Эвальда от центра узла обратной решетки, определяемого вектором  $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$ , равно вдоль оси  $\vec{c}^*$  экстинкционной ошибке, т.е. величине

$$\delta = -H^2 \lambda / 2 = - \frac{\lambda}{2} (h^2/a^2 + k^2/b^2). \quad (6.33)$$

Знак  $\delta$ , как уже упоминалось, зависит от того, находится ли рассматриваемый узел внутри ( $\delta > 0$ ) или вне ( $\delta < 0$ ) сферы Эвальда. Обозначим через

$$\delta_n = - \frac{\lambda}{2} \left[ \left( \frac{h^{(n)}}{a} \right)^2 + \left( \frac{k^{(n)}}{b} \right)^2 \right], \quad (6.34)$$

где  $h^{(n)} = \sum_{i=1}^n h_i$ ,  $k^{(n)} = \sum_{i=1}^n k_i$ .

Тогда показатель экспоненциального множителя в выражении (6.32) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} & -\pi i \lambda \sum_{n=1}^N z_n \left[ h_n^2/a^2 + k_n^2/b^2 + 2 \sum_{m=1}^{n-1} (h_n h_m/a^2 + k_n k_m/b^2) \right] = \\ & = -2\pi i \sum_{n=1}^N z_n (\delta_n - \delta_{n-1}) = -2\pi i \left[ t\delta - \Delta z \sum_{n=1}^{N-1} \delta_n \right]. \end{aligned}$$

Здесь  $\delta$  — экстинкционная ошибка анализируемого отражения с  $h = \sum_{n=1}^N h_n$  и  $k = \sum_{n=1}^N k_n$ , а  $t$  — толщина кристалла. Таким образом, окончательное выражение для амплитуды дифрагированной волны с индексами  $hk$ , впервые полученное Каули и Муди [97, 101], имеет вид:

$$\Psi(hk) = (-i\Delta z)^N \sum_{h_1} \sum_{k_1} \dots \sum_{h_N} \sum_{k_N} \Phi_1(h_1 k_1) \dots \dots \Phi_N(h_N k_N) \exp - 2\pi i \left[ \delta t - \Delta z \sum_{n=1}^{N-1} \delta_n \right]. \quad (6.35)$$

Как было показано, для заданных  $h, k$  суммирование по  $h_2, k_2$  зависит от значений  $h_1 k_1$ , по  $h_3 k_3$  — от  $h_1 k_1$  и  $h_2 k_2$  и т.д.

Рассмотрим подробнее процедуру определения  $\Psi(hk)$  с учетом эффектов многократного рассеяния электронов. Если положить, что все  $h_n k_n$  равны нулю при всех  $n$ , то никакого рассеяния не будет, а вклад в направление первичного пучка будет максимально большим и равным  $(-i\Delta z)^N \Phi^N(000) = [1 - i\sigma\Delta z\Phi(00)]^N = \exp - i\sigma t\Phi(00)$ . Если же допустить, что все  $h_n k_n$  равны нулю при всех  $n$ , кроме  $h_m k_m = hk$ , то это будет соответствовать однократному рассеянию на  $m$ -й плоскости. При этом  $\delta_n = 0$  для  $n < m$  и  $\delta_n = \delta$  при  $n \geq m$ . Подставив эти значения в (6.35) и просуммировав по всем возможным  $m$ , получим выражение, точно соответствующее выражению для амплитуды дифрагированной волны в кинематическом приближении. Для того чтобы оценить вклад в  $\Psi(hk)$  при двукратной дифракции, следует допустить, что  $h_n k_n$  равны нулю для всех  $n$ , кроме  $h_m k_m = h_1 k_1$  и  $h_p k_p = h - h_1, k - k_1$ . Тогда  $\delta_n$  принимает значения, равные 0, для  $0 < n < m$ ,  $\delta_1$  — для  $m \leq n < p$  и  $\delta_2$  — для  $p \leq n \leq N$ . В этих условиях показатель экспоненты (6.34) равен:

$$\begin{aligned} \delta t - \Delta z \sum_{n=1}^{N-1} \delta_n &= N\Delta z\delta - \Delta z(p-m)\delta_1 - \Delta z(N-p)\delta_2 = \\ &= [m\delta_1 + p(\delta_2 - \delta_1) + N(\delta - \delta_2)]\Delta z. \end{aligned}$$

Если это выражение подставить в формулу (6.35) и отбросить постоянные множители, то формула примет вид:

$$\begin{aligned} \Psi_2(hk) &= \sum_{h_1} \sum_{k_1} \sum_p \sum_m \Phi_1(h_1 k_1) \Phi_2(h - h_1, k - k_1) \exp - \\ &- 2\pi i \Delta z [m\delta_1 + p(\delta_2 - \delta_1) + N(\delta - \delta_2)]. \end{aligned}$$

Просуммировав это выражение по всем  $p$  от  $m$  до  $N$ , а затем по  $m$  от 0 до  $N$ , получим искомый член  $\Psi_2(hk)$ , определяющий вклад кристалла в двукратное рассеяние. Прodelывая подобную операцию для трех-, четырех- и  $n$ -кратного рассеяния, получим окончательно:

$$\Psi(hk) = \sum_{n=0}^{\infty} \Psi_n(hk). \quad (6.36)$$

Это выражение аналогично серии последовательных приближений Борна [см. формулу (2.35)].

#### ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН С УЧЕТОМ МНОГОЛУЧЕВЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Полученное Каули и Муди [101] аналитическое решение задачи  $N$ -лучевого динамического рассеяния электронов не могло быть использовано для непосредственных расчетов по той причине, что вывод соответствующих формул был осуществлен для предельного случая, когда  $\Delta z \rightarrow 0$ . Однако на базе развитой этими авторами теории Гудман и Муди [124] разработали методику расчета дифракционных

картин и электронномикроскопических изображений кристаллов высокого разрешения, которую они назвали многослойным методом. Основная особенность их подхода состоит в том, что хотя объект по-прежнему представляется в форме системы равноотстоящих и разделенных вакуумом плоскостей, но их число и расстояние между ними имеют конечные значения.

Каждой  $n$ -й плоскости с координатой  $z_n$  соответствует слой, локализованный в интервале  $z_n + \Delta z$ , а двумерное периодическое распределение потенциала  $\varphi_n(xy)\Delta z$  считается постоянным в пределах рассматриваемого слоя и задается величиной

$$\varphi_n(xy)\Delta z = \int_{z_n}^{z_n + \Delta z} \varphi(xyz) dz.$$

В таком случае трансмиссионная функция имеет вид:

$$q_n = \exp i\sigma\varphi_n(xy)\Delta z. \quad (6.37)$$

Поскольку расстояние между плоскостями  $\Delta z$  конечно (1–3 Å и больше), аппроксимация (6.12) уже невозможна, поэтому результат преобразования Фурье функции  $q_n$  находится непосредственно по формуле:

$$Q_n(x^*y^*) = \mathcal{F}\{\cos \sigma\varphi_n(xy)\Delta z\} + \mathcal{F}\{i \sin \sigma\varphi_n(xy)\Delta z\}. \quad (6.38)$$

Функция распространения в координатах обратной решетки имеет вид (первичный пучок электронов совпадает с осью  $z$  ортогональной ячейки кристалла):

$$\mathcal{P}_n(hk) = \exp 2\pi i\delta_n(hk)\Delta z, \quad (6.39)$$

где  $\delta_n(hk)$  – экстинкционная ошибка, определяемая выражением (6.34).

Задача вновь сводится к тому, чтобы последовательно  $N-1$  раз выразить амплитудное распределение волны одного слоя через амплитудное распределение предшествующего слоя, т.е. вычислить функцию

$$\Psi_n(hk) = \sum_{h'} \sum_{k'} \Psi_{n-1}(h'k') \mathcal{P}_{n-1}(h'k') Q_n(h-h', k-k'). \quad (6.40)$$

В конце вычислительной процедуры для заданного числа слоев  $N$  получают амплитуду и фазу дифракционного луча с индексами  $hk$ . Повторяя аналогичные вычисления для различных значений индексов  $hk$ , можно получить любой набор рассчитанных значений амплитуд или интенсивностей дифрагированных кристаллом лучей.

Задача может быть усложнена, если учитываются энергетические потери электронов. В этом случае вводится абсорбционный потенциал  $\mu(xy)$ , что, как показано выше, эквивалентно введению мнимой компоненты потенциала. В таких условиях трансмиссионная функция записывается в виде:

$$q_n(xy) = \exp\{i\sigma\varphi(xy)\Delta z - \mu(xy)\Delta z\}, \quad (6.41)$$

где

$$\mu(xy) = \sum \sum V^l(hk) \exp - 2\pi i \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right).$$

Если первичный пучок не совпадает с нормалью к поверхности, то соответствующие поправки легко вводятся в формулу для экстинкционной ошибки [124].

Многослойный метод нашел широкое практическое использование при решении довольно большого круга различных задач [167, 100, 124]. К его достоинствам относится то, что он позволяет включать в анализ очень большое число дифракционных отражений, сравнительно просто учитывать абсорбцию и эффекты, связанные с различными возможными нарушениями трехмерной периодичности исследуемых кристаллических структур. Основные источники ошибок в многослойном методе связаны с выбором толщины отдельных слоев и числом дифракционных пучков, участвующих в формировании изображения.

Ишизуки и Уеда [143] осуществили вывод основной формулы мультислойно-го метода, опираясь на интегральную форму уравнения Шредингера. Они предложили новый, весьма рациональный алгоритм программы для расчетов электронномикроскопических изображений, и на основе его был сформулирован ряд общих требований, которые должны выполняться при практическом применении многослойного метода. Прежде всего, число дифракционных лучей должно быть достаточно большим, чтобы обеспечить неискаженное изображение структурного мотива объекта. Это число зависит прежде всего от рассеивающей способности индивидуальных слоев (т.е. структуры объекта), а также от суммарной толщины образца.

Авторы рекомендуют определять число дифракционных лучей по числу точек в пределах элементарной ячейки, с помощью которых можно достаточно точно описать распределение потенциала. Обычно для этого необходимо делить ребра ячейки на 0,2–0,3 Å. Поэтому, например, для точного расчета изображений Си-фталогидриана, у которого  $a = 19,64 \text{ \AA}$  и  $b = 24,04 \text{ \AA}$ , потребовалось до 8200 отражений. В данном случае имеются в виду дифракционные отражения, возникающие в процессе последовательного прохождения волны через  $N$  слоев кристалла. Число дифракционных пучков, покинувших нижнюю поверхность кристалла и регистрируемых на электронограмме, на 1–2 порядка меньше.

Верхний предел толщины отдельных слоев определяется выражением  $\Delta z \leq 2\pi d^2/\lambda$ , где  $d$  – расстояние, в пределах которого потенциал заметно не изменяется. Обычно значения  $d \sim 0,2 \text{ \AA}$  и не зависят от образца за исключением структур с очень тяжелыми атомами. Следовательно, для  $V = 100 \text{ кв}$  верхний предел толщины слоев ограничен 6–7 Å.

Наконец, оказалось, что существует определенное критическое значение для суммарной толщины кристалла, при превышении которой эффекты многократного рассеяния электронов маскируют особенности реальной структуры объекта. Линейное соотношение между структурой образца и вероятностным распределением электронов сохраняется при условии  $N(\pi\alpha^4/2\lambda) \ll 1$ , где  $\alpha$  – угол рассеяния каждого рефлекса. По оценкам Ишизуки и Уеды, критические толщины кристаллов равны 150 и 100 Å для ускоряющих напряжений 500 и 100 кв соответственно.

В качестве примера, иллюстрирующего возможности многослойного метода при расчете двумерных дифракционных картин, показательно результаты Линча и О'Кифа [152], полученные ими для сложного окисла  $W_4Nb_{24}O_{77}$ . Структура этого соединения была известна, для нее характерны очень большие размеры элементарной ячейки ( $a = 29,7$ ,  $b = 3,82$ ,  $c = 26 \text{ \AA}$ ), в которой содержится 214 атомов. Как обычно в таких случаях, анализировалось распределение интенсивностей рефлексов в зависимости от толщины кристаллов. Расчет кривых  $I(h0l) = f(t)$  проводился для четырех различных случаев. В двух из них использовался двумерный набор  $h0l$  рефлексов, число которых было равно 435 и 105 соответственно. В одном случае расчет осуществлялся на основе одномерного набора из 120 отражений  $ool$ . Для сравнения вычислялись кривые  $I(h0l) = f(t)$  в кинематическом приближении.

Резкое общее ослабление интенсивностей и существенно иной характер распределения интенсивностей установлен при использовании 105 рефлексов. Отметим, что расчет в кинематическом приближении привел к совпадению с результатами многолучевой теории для случая тонких кристаллов толщиной порядка 30–50 Å (при  $c = 3,8 \text{ \AA}$ ). Расчеты в рамках динамической теории с использованием 435 рефлексов выявили заметные отличия в фазах анализируемых дифракционных максимумов по сравнению с ожидаемыми для центросимметричной структуры значениями 0 или  $\pi/2$ .

Вместе с тем при расчетах не учитывалось, что реальное строение кристалла может в своих существенных особенностях (например, вследствие мозаичности и других дефектов) заметно отличаться от той структурной модели, которая устанавливается с помощью дифракционных методов структурного анализа. Поэтому расчеты, выполненные лишь для одной строго фиксированной ориентации кристалла, наделенного

идеальными свойствами однородности и периодичности, не могут использоваться в качестве достаточного критерия оценки области приемлемости кинематического приближения. Например, эффект усреднения из-за мозаичности микрокристалла может изменить ситуацию в пользу кинематического приближения и в отношении распределения фаз. Кроме того, при анализе дифракционных картин для структурных исследований в первую очередь необходимы достоверные оценки интенсивностей рефлексов, так как сведения об их фазах находятся обычно с помощью различных косвенных методов.

Следует подчеркнуть, что до настоящего времени практически нет работ, в которых проводилось бы непосредственное сопоставление прецизионно измеренных экспериментальных интенсивностей с рассчитанными данными. Обычно главная и конечная цель большинства расчетов состоит в том, чтобы на основе вычисленных амплитуд смоделировать такое изображение объекта, которое бы один к одному совпадало с наблюдаемым экспериментально. Причина сложившейся ситуации связана прежде всего с отсутствием какого-либо приемлемого аналитического способа, который позволял бы учитывать многолучевые динамические эффекты, основываясь только на анализе экспериментально измеренных интенсивностей, как это, например, удалось сделать в случае двухволнового приближения. Пока же для проведения расчетов, учитывающих многолучевое взаимодействие, в качестве исходных данных необходимы координаты атомов прецизионно уточненной структуры объекта, тогда как при электронографических исследованиях определение структуры является конечной задачей изучения объекта.

## ДИФРАКЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

### РОЛЬ ДИФРАКЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩИХ ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Успехи в совершенствовании электронных микроскопов в настоящее время достигли такого состояния, что стало возможным при определенных условиях получать непосредственное изображение кристаллических структур или, во всяком случае, основные детали структурного мотива. Разрешающая способность современных микроскопов позволяет проводить исследования кристаллических объектов если не на атомном уровне, то по крайней мере на уровне разрешения многих тонких деталей атомного строения в пределах одной элементарной ячейки. Казалось бы, появилась блестящая возможность решения структурных задач путем непосредственной визуализации структурного мотива исследуемого кристаллического вещества.

Однако интерпретация электронномикроскопических снимков, полученных в условиях высокого разрешения в режиме фазового контраста, на самом деле представляет собой достаточно сложную проблему. Опыт подобных исследований показывает, что далеко не во всех случаях электронномикроскопические изображения, наблюдаемые при самых высоких увеличениях, имеют прямое отношение к структуре анализируемого объекта. В литературе известны примеры того, как с течением времени пересматривалась интерпретация некоторых данных высокоразрешающей микроскопии, первоначально казавшихся бесспорными [68]. С другой стороны, в настоящее время имеются уже многочисленные примеры того, что при определенных обстоятельствах можно получить электронномикроскопическое изображение, которое соответствует кристаллической структуре анализируемого образца [82, 133–136, 138–140, 146]. И хотя, как правило, в качестве объектов исследования выбирались вещества с известной кристаллической структурой, исключительно важное значение полученных результатов не вызывает сомнений. Оно заключается не только в том, что доказана принципиальная возможность прямой визуализации кристаллических структур, но и в том, что четко продемонстрирована возможность установления таких тонких деталей реального строения кристаллического вещества вплоть до отдельных точечных дефектов, которые невозможно столь непосредственно выявлять никакими другими методами.

Тем не менее до настоящего времени нет достаточно простых и надежных критериев, позволяющих уверенно интерпретировать наблюдаемый фазовый контраст в случае анализа веществ с неизвестной кристаллической структурой, содержащих относительно тяжелые атомы. Проблема связана с тем, что процесс формирования электронномикроскопических изображений зависит от большого числа факторов, действие каждого из которых должно быть учтено при анализе экспериментально наблюдаемых данных. В связи с этим для уверенной интерпретации результатов необходимо иметь отчетливое представление о закономерностях формирования электронномикроскопических изображений с учетом дифракционных явлений и особенностей действия оптических систем в электронных микроскопах.

Центральное звено в процессе формирования электронномикроскопических изображений кристаллических структур занимает дифракция электронов. Иными словами, дифракционные явления несут информацию об объекте не только в косвенной форме той дифракционной картины, которая регистрируется на соответствующих электронограммах, но непосредственно определяя саму возможность прямой визу-

лизации его кристаллической структуры. В этих условиях естественно рассматривать процессы дифракции и формирования изображений с единых позиций, позволяющих устанавливать существующие между ними взаимосвязи. Помощь при таком подходе могут оказать глубокие аналогии, которые существуют между явлениями дифракции электронов и световых волн, между электронной и световой оптикой [97]. В разработке этих вопросов большую роль сыграли работы Каули и его сотрудников [96–103], что нашло отражение и при изложении материала данной главы.

### ДИФРАКЦИЯ ФРАУНГОФЕРА – ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ЗВЕНО ПРИ ПЕРЕНОСЕ ИНФОРМАЦИИ ОТ ОБЪЕКТА К ЕГО ИЗОБРАЖЕНИЮ

При описании электронномикроскопических изображений и дифракции электронов обычно используются представления теории дифракции Фраунгофера. Пусть на тонкий плоский кристалл, который представляет фазовый объект, падает плоская монохроматическая волна электронов с единичной амплитудой и нулевой фазой у внешней поверхности объекта. Амплитудное распределение волны на поверхности выхода из кристалла определяется функцией  $q(xy)$ . Рассмотрим дифракционный эффект в точке наблюдения  $XU$  на плоскости, отстоящей от плоскости объекта на расстоянии  $R$ , во много раз превышающем размеры объекта, освещаемые падающим пучком электронов.

Каждая точка  $x, y$  на плоскости объекта испускает сферическую волну с амплитудой

$$q(xy) \frac{\exp 2\pi ikr}{r} \frac{\exp \frac{\pi i}{2}}{\lambda}. \quad (7.1)$$

На рис. 27 видно, что

$$r^2 = R^2 + (X - x)^2 + (Y - y)^2, \quad r_0^2 = R^2 + X^2 + Y^2.$$

В условиях: дифракции Фраунгофера  $r \approx r_0$ ,  $(x^2 + y^2)/r_0 \rightarrow 0$ , поэтому

$$r = r_0 - (Xx + Yy)/r_0. \quad (7.2)$$

Дифракционные явления возникают из-за интерференции волн, которые были испущены из разных  $x, y$  позиций объекта и достигли точки  $XU$  на плоскости наблюдения. Результирующий эффект выражается в суммировании (7.1) по всем  $x, y$ . После подстановки (7.2), опуская постоянные множители, получим:

$$Q(XY) = \iint q(xy) \exp - 2\pi i \frac{Xx + Yy}{\lambda r_0} dx dy. \quad (7.3)$$

Если обозначить угол между дифракционным и первичным пучком через  $\beta$  (рис. 28), то в условиях справедливого для быстрых электронов малоуглового приближения можно ввести новые переменные:

$$x^* = X/r_0 \lambda = \beta_x / \lambda, \quad y^* = Y/r_0 \lambda = \beta_y / \lambda. \quad (7.4)$$

Тогда выражение (7.3) принимает вид:

$$Q(x^*y^*) = \iint q(xy) \exp - 2\pi i (xx^* + yy^*) dx dy. \quad (7.5)$$

Легко видеть, что функции  $Q(x^*y^*)$  и  $q(xy)$  представляют собой пару трансформант Фурье, а  $x, y$  и  $x^*, y^*$  – координаты прямого и обратного пространства. Если  $q(xy)$  аппроксимировать проекцией электростатического потенциала, то  $Q(x^*y^*)$  будет характеризовать двумерную обратную решетку с весом узлов, соответствующих структурным амплитудам  $\Phi(hk)$  в кинематическом приближении. Подчеркнем, что если расстояние между плоскостью объекта и плоскостью наблюдения соизмеримо с размерами облучаемого объекта, то процесс рассеяния электронов описывается теорией дифракции Френеля, которая уже была рассмотрена. Каж-

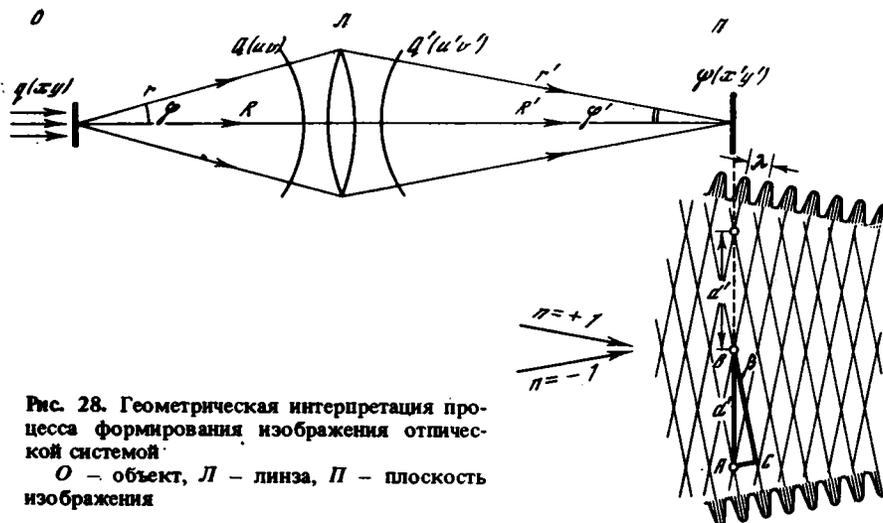


Рис. 28. Геометрическая интерпретация процесса формирования изображения оптической системой.

$O$  – объект,  $L$  – линза,  $\Pi$  – плоскость изображения

до из упомянутых приближений находит свое применение при анализе процессов формирования изображений кристаллических структур.

Обратимся теперь к оптическим аналогиям и рассмотрим простейший пример: узкий параллельный пучок света падает на одномерную дифракционную решетку, постоянная которой равна  $d$  (рис. 28). Рассеянный свет будет локализован в направлениях дифракции  $\beta_n$ , определяемых уравнением

$$d \sin \beta_n = n\lambda,$$

где  $n$  – порядок дифракции.

Выделим два дифракционных пучка с  $n = \pm 1$ . После преломления линзой они сойдутся в плоскости изображения. Результат их взаимодействия в этой плоскости условно показан на рисунке. Гребни налагающихся волн в плоскости изображения будут располагаться в виде системы параллельных полос с расстоянием

$$d' = \lambda / \sin \beta' = d \sin \beta / \sin \beta' = Md,$$

где  $M$  – постоянная, равная увеличению, которое дает линза.

Отметим, что интерференция дифрагированных волн первых порядков дает распределение интенсивностей, не имеющее ничего общего с реальными особенностями строения объекта. Однако добавление более высоких порядков интерферирующих волн в идеальном случае должно привести к формированию увеличенной в  $M$  раз копии объекта.

Из рассмотренного весьма идеализированного примера видно, что изображение формируется при сложении тех дифракционных волн, которые возникают в объекте под действием первичного излучения. Роль оптической системы в идеальном случае сводится только к тому, чтобы расходящийся от объекта пучок дифрагированных волн трансформировать в сходящийся на плоскость изображения. Если временно отвлечься от принятых направлений распространения дифрагированного света, то относительно плоскости линзы объект и его изображение в идеальном случае будут представлять пару эквивалентных партнеров в том смысле, что если первичный пучок света направить на изображение, то в плоскости наблюдения возникнет точная копия исходного объекта. При этом естественно, что направление дифракционных лучей определится тем же основным уравнением  $n\lambda = (Md) \sin \beta'_n = d' \sin \beta'_n$ .

Проведение анализа в общем случае позволяет лишь более строго и обоснованно использовать фактически уже рассмотренную схему формирования изображения. Действительно, если на плоскопараллельный кристаллический образец падает монохроматический параллельный световой пучок или пучок электронов, то амплитудное распределение рассеянных в кристалле волн на его поверхности выхода характеризуется трансмиссионной функцией  $q(xy)$ . Распространение дифрагирован-

ных волн в пространстве описывается в рамках теории дифракции Фраунгофера, т.е. амплитудное распределение на поверхности сферической волны характеризуется функцией  $Q(x^*y^*)$ , координаты которой [см. (7.4)] при малоугловой аппроксимации зависят от угла  $\beta$  между направлением дифрагированного и первичного лучей (рис. 28). Сформировавшаяся у объекта сферическая волна распространяется к оптической системе, основная функция которой в идеальном случае состоит в том, чтобы преобразовывать амплитудное распределение  $Q(x^*y^*)$  в амплитудное распределение  $Q'(x''y'')$ , локализованное на поверхности сферы с центром уже в плоскости изображения [97]. В случае идеальных линз в плоскости преобразования волнового фронта имеем:  $Q(XY) = Q'(XY)$ . С другой стороны, из рис. 28 видно, что

$$X = x^*r = x''r', \quad Y = y^*r = y''r', \quad r'/r = R'/R, \quad x^* = x''R'/R, \quad y^* = y''R'/R.$$

Поэтому

$$Q(x^*y^*) = Q'(x''y'') = Q(x''R'/R, y''R'/R).$$

В условиях дифракции Фраунгофера трансмиссионная функция объекта  $q(xu)$  и амплитудное распределение  $Q(x^*y^*)$ , как это следует из (7.5), представляют собой пару трансформант Фурье. Соответственно, в силу свойства обратимости интегралов Фурье, функция изображения  $\Psi'(x'y')$  представляет собой, очевидно, преобразование Фурье функции  $Q'(x''y'')$ . Отсюда ясно, что, например, для одномерного случая, искомая функция

$$\begin{aligned} \Psi'(x') &= \int Q'(x'') \exp 2\pi i x'' x' dx'' = \\ &= \iint q(x) \exp 2\pi i \left( \frac{x''R'}{R} x + x'' x' \right) dx dx'' = \\ &= \int q(x) \delta \left( x + \frac{R_2}{R'} x' \right) dx = q \left( -\frac{R}{R'} x' \right) = q(-Mx') \end{aligned}$$

представляет собой трансмиссионную функцию, но инверсированную и данную в масштабе  $M$  [97].

Таким образом, процесс формирования изображения математически описывается как преобразование Фурье трансмиссионной функции  $q(xu)$ , результат которого вначале трансформируется с помощью оптической системы в функцию  $Q'(x''y'')$ , а ее преобразование Фурье представляет функцию изображения. Физически это означает, что с помощью оптической системы осуществляется синтез волн, дифрагированных на исследуемом объекте.

Более наглядно связь дифракционных эффектов и изображения проявится, если воспользоваться представлениями волновой теории Аббе. На рис. 29 показан объект, на который падает узкий параллельный пучок монохроматических волн. Уже из чисто геометрических построений видно, что изображение объекта получается перевернутым и увеличенным в  $M = R_2/R_1$  раз.

Один из наиболее существенных моментов в теории Аббе состоит в демонстрации того, что с помощью линз можно получить дифракционную картину объекта. Действительно, как видно на рис. 29, лучи, исходящие из разных точек объекта, но рассеянные под одним и тем же углом по отношению к направлению первичного пучка, собираются в одной точке задней фокальной плоскости объективной линзы. Поскольку такая фокусировка рассеянных лучей эквивалентна их наблюдению на бесконечно удаленных от объекта расстояниях, амплитудное распределение в задней фокальной плоскости описывается в рамках дифракции Фраунгофера и, следовательно, в математической форме представляет собой результат преобразования Фурье функции  $q(xu)$ . Для кристаллических веществ функция  $q(xu)$  является периодической, поэтому ее трансформанта Фурье — решетчатая функция  $Q(x^*y^*) = Q(hk)$ . Координаты дифракционных максимумов в задней фокальной плоскости при малоугловой аппроксимации задаются значениями  $X = hf\lambda$  и  $Y = kf\lambda$ , где  $f$  — фокусное расстояние линзы,  $\lambda$  — длина волны.

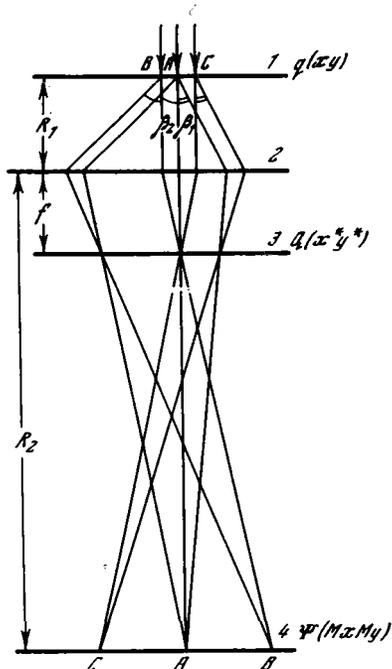


Рис. 29. Связь дифракционных эффектов с изображением согласно теории Аббе

Плоскости: 1 — объекта, 2 — линзы, 3 — задняя фокальная линзы, 4 — изображения

В общем случае каждую точку задней фокальной плоскости можно рассматривать как источник вторичных сферических волн, распространяющихся к плоскости изображения. Процесс формирования изображения объекта происходит в рамках теории Фраунгофера при суперпозиции всех волн, пришедших с задней фокальной плоскости линзы. Результирующее амплитудное распределение, характеризующее функцию изображения  $\psi(x, y)$ , представляет собой продукт преобразования Фурье амплитудного распределения  $Q(x^* y^*)$  на задней фокальной плоскости. Таким образом, процесс формирования изображения тесно связан с дифракцией Фраунгофера и описывается с помощью двух последовательных операций преобразования Фурье.

Важнейшим следствием теории Аббе является вывод о том, что имеется принципиальная возможность наблюдать и регистрировать как дифракционную картину объекта, так и его изображение. В заключение подчеркнем, что пока рассматривается случай идеальных линз. Для них характерно равенство оптических длин (с учетом прохождения через линзы) путей, которые пробегает лучи, вышедшие под одинаковыми углами, от точек объекта до соответствующих точек на сопряженной плоскости изображения. Соответственно лучи каждого дифракционного направления приходят к плоскости изображения с одинаковыми фазами.

### ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ КОНТРАСТ ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

При электронномикроскопических исследованиях, как правило, стремятся использовать очень тонкие образцы. Это естественно, так как с уменьшением толщины образца уменьшается роль трехмерного многолучевого динамического взаимодействия электронов, снижаются энергетические потери рассеянных электронов, улучшается разрешение тонких деталей на наблюдаемых изображениях. Как будет видно из дальнейшего, образцы толщиной 100–200 Å — наиболее благоприятные объекты для проведения исследований по непосредственной визуализации их атомного мотива.

В предыдущей главе было показано, что в случае очень тонких кристаллических пластинок, если пренебречь дифракцией Френеля при распространении волн в пределах образца, то трансмиссионная функция  $q(x, y)$  на поверхности выхода из кристалла будет связана с проекцией электростатического потенциала  $\varphi(x, y)$  следующим соотношением:  $q(x, y) = \exp i\sigma\varphi(x, y)$ . Игнорирование эффектов, связанных с дифракцией Френеля, фактически означает пренебрежение латеральным рассеянием электронов при их прохождении через кристалл. Следовательно, периодическое или аperiodическое распределение рассеивающей материи в плоскости тонкого фазового объекта в принципе не должно оказывать никакого возмущающего влияния на распределение  $q(x, y)$ . Очевидно, что подобного рода приближение ограничено лишь очень тонкими кристаллами или сверхвысокими напряжениями. Во всяком случае аппроксимация тонкого кристалла, состоящего из относительно тяжелых атомов, фазовым объектом выполняется с лучшим приближением, чем при использовании кинематической теории.

Если условиться в функции изображения  $\Psi(-Mx, -My)$  игнорировать масштаб и обратный знак координат, то  $q(x, y) = \Psi(x, y)$ . Изображение объекта характеризуется

ся в опытных данных распределением интенсивности  $I(xy) = \Psi\Psi^*$ . Очевидно, что для любого фазового объекта интенсивность должна быть постоянной, поскольку  $qq^* = 1$ .

Таким образом, в случае идеальных линз контраст на электронномикроскопических изображениях фазового объекта должен отсутствовать. Причины, обуславливающие появление контраста на изображениях, связаны с изменениями фазовых соотношений между дифракционными лучами, которые возникают, с одной стороны, из-за различных, главным образом инструментальных, несовершенств оптических систем микроскопов, а с другой — из-за дефокусировки объективной линзы. К числу основных инструментальных эффектов линз относятся сферическая и хроматическая аберрации и астигматизм. В современных электронных микроскопах влияние астигматизма, а также таких приборных несовершенств, как механическая вибрация, сведено к минимуму. Поэтому ограничимся выяснением влияния на контраст изображения конечных размеров апертурной диафрагмы, эффекта дефокусировки, сферической и хроматической аберрации и расходимости первичного пучка.

Роль апертурной диафрагмы. Апертурная диафрагма, расположенная в задней фокальной плоскости объективной линзы, создает контраст вследствие дефицита рассеяния, поскольку все лучи, рассеянные под углами выше предельного, задерживаются этой диафрагмой и не принимают участия в формировании изображения. Если, например, с помощью апертурной диафрагмы отсечь все лучи, кроме какого-то одного, то на изображении будут выделяться лишь те участки объекта, которые дали основной вклад в рассеяние электронов в данном дифракционном направлении. Это так называемый амплитудный или дифракционный контраст в темнопольном изображении. Труднее поддается интерпретации контраст, возникающий в случае светлопольного изображения, когда с помощью апертурной диафрагмы отсекаются все дифракционные лучи, кроме первичного. Амплитудный контраст как в светло-, так и в темнопольном изображении широко используется при изучении толщинных и изгибных экстинкционных контуров, дислокаций, дефектов упаковки и других подобных особенностей реального строения кристаллических веществ [58].

Если через апертурную диафрагму пропущено два пучка — первичный и один дифрагированный (например, типа  $h00$ ), то соответственно и к плоскости изображения приходят две волны

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_h \exp 2\pi i h (x/a),$$

разность хода между которыми в  $\lambda \vec{r} \vec{H} = \lambda h (x/a)$  обуславливает появление фазового множителя у второго слагаемого (рис. 29). Взаимодействие рассматриваемых волн в плоскости изображения приводит к появлению полосчатого контраста с периодичностью  $M(a/h)$ , что следует из соответствующего распределения интенсивности:

$$I = |\Psi|^2 = \Psi_0^2 + \Psi_h^2 + 2\Psi_0\Psi_h \cos 2\pi h (x'/aM),$$

где  $x' = xM$  — текущая координата в плоскости наблюдения.

Ментер [154] впервые получил изображение от кристаллов фталоцианина меди и платины в форме совокупности черных и светлых прямых линий, регулярно чередующихся с периодом, равным периоду повторяемости решетки исследуемых кристаллов. Первоначально казалось, что получение контраста подобного рода — простое и надежное средство прямого выявления различных структурных несовершенств (полей напряжений, дислокаций и т.д.). Однако Каули [97], а затем в более полной форме Хашимото с соавторами [128] убедительно показали, что при интерпретации полосчатого контраста необходимо проявлять осторожность, учитывая ряд осложняющих обстоятельств. Так, Каули показал, что в случае двухволнового динамического приближения для симметричного расположения прошедшего и дифрагированного пучков относительно оптической оси микроскопа ( $\vartheta_0 = \vartheta_h$ ) при нулевой

экстинкционной ошибке распределение интенсивности в плоскости изображения выражается формулой:

$$I = \Psi\Psi^* = 1 - \sin 4\pi\sigma\Phi_h t \cos 2\pi(hx/a - \alpha), \quad (7.6)$$

где  $\alpha = \frac{1}{2\pi} \operatorname{tg}^{-1} \left( \frac{\sigma\Phi_h}{\mu_h} \right)$  и  $\mu_h$  — абсорбционная амплитуда рефлекса  $h00$ .

Так как  $\sigma\Phi_h \gg \mu_h$ , то  $2\pi\alpha \approx \pi/2$ . В этих условиях синусоидальные изменения интенсивности в соответствии с (7.6) происходят с периодом  $a/4$ . Кроме того, контраст определяется значением толщины плоскопараллельного образца  $t$ , в зависимости от которой он может исчезать ( $4\sigma\Phi_h t = n$ ) или менять знак на противоположный  $\left( t = \frac{2n+1}{2} t_3 \right)$ .

Хашимото с соавторами [128] показали, что при отклонении ориентации кристалла от точного брегговского положения возможны ситуации, когда направление полосчатости не совпадает с направлением отражающих атомных плоскостей. Часто на изображениях с полосчатым контрастом наблюдались обрывающиеся полосы, вклинивающиеся в систему параллельных прямых, возникновение которых обычно приписывали присутствию в образце краевых дислокаций. Расчеты Кокаяна с соавторами [93] показали, что и в этом случае может не быть соответствия между полосчатым контрастом и структурой. В частности, выяснилось, что при наличии наклонной дислокации в зависимости от геометрии съемки будет наблюдаться различное число оборванных полос.

Увеличение числа систематических отражений, участвующих в формировании изображения, лишь усложняет интерпретацию получаемого контраста. В целом расстояние между полосами, характер их чередования, распределение интенсивности зависят от весьма большого числа различных параметров, влияющих на фазовые соотношения между интерферирующими пучками. В этих условиях картины полосчатого контраста наиболее широко и успешно используются для проверки стабильности и качества работы электронных микроскопов, так как на их основе судят о разрешающей способности приборов по решетке. Возможности данного способа получения контраста для анализа структурных особенностей исследованных объектов недавно проанализировал Синклер [177].

Принципиально иная ситуация возникает, когда через апертурную диафрагму пропускается большое число дифракционных отражений, поскольку именно в этом случае можно получить непосредственное изображение структуры объекта. Для того чтобы учесть эффект присутствия апертурной диафрагмы, следует функцию амплитудного распределения в фокальной плоскости объективной линзы умножить на апертурную функцию, значение которой равно единице в пределах апертуры и нулю вне ее. Результирующее амплитудное распределение записывается в виде:

$$Q(x^*y^*) A(x^*y^*). \quad (7.7)$$

В частном, но широко применяющемся случае круглых диафрагм радиусом  $r_a$  апертурная функция принимает значения:

$$A(x^*y^*) = \begin{cases} 1 & \text{при } [(x^*)^2 + (y^*)^2]^{1/2} \leq \rho, \\ 0 & \text{при } [(x^*)^2 + (y^*)^2]^{1/2} > \rho, \end{cases}$$

где  $\rho$  — радиус апертуры в координатах обратного пространства и  $r_a = \rho f \lambda$ .

В соответствии со свойствами свертков и интегралов Фурье результат преобразования Фурье произведения двух функций равен свертке трансформант Фурье каждой из этих функций. Применяя это правило к (7.7), имеем

$$\Psi(xy) * a(xy). \quad (7.8)$$

Другими словами, наличие апертуры оказывает возмущающее воздействие на функцию изображения. Функция  $a(xy)$  представляет собой своего рода фактор формы

для каждой точки изображения. Следствием влияния  $a(xy)$  является то, что каждая точка изображения размазывается по площади, размеры и форма которой зависят от размеров и формы апертуры. В случае круглого отверстия у апертурной диафрагмы

$$a(xy) = a(r) = \frac{J_1(2\pi\rho r)}{(2\pi\rho r)}, \quad (7.9)$$

где  $J_1(2\pi\rho r)$  — функция Бесселя первого порядка.

Распределение интенсивности в плоскости наблюдения будет описываться функцией

$$\left[ \Psi(xy) * \frac{J_1(2\pi\rho r)}{(\pi\rho r)} \right]^2. \quad (7.10)$$

Отметим, что зависимость  $\frac{2J_1(2\pi\rho r)}{(2\pi\rho r)}$  от  $2\pi\rho r$  практически такая же, как и для

хорошо знакомой нам интерференционной функции  $\sin x/x$ . Отличие заключается в том, что функции Бесселя уменьшаются быстрее тригонометрических, причем почти 90% интенсивности сосредоточено в области, ограниченной вторым максимумом. С размерами апертуры, как отмечалось, непосредственно связана разрешающая способность, которую можно получить на изображении. Действительно, из (7.8) видно, что разрешение будет не лучше, чем ширина функции  $a(xy)$ . Согласно известному критерию, можно считать, что две точки разрешаются, если максимум одной совпадает с минимумом другой. Первый минимум функции  $|a(r)|^2$  достигается, когда

$$2\pi\rho r_{\min} = 1,22\pi \quad \text{и} \quad r_{\min} = 0,61/\rho = (0,61/r_a) f\lambda. \quad (7.11a)$$

Величина  $r_{\min}$  равна расстоянию от основного максимума до ближайшего минимума и, следовательно, характеризует разрешающую способность, значение которой обратно пропорционально радиусу апертуры. Обычно для характеристики разрешающей способности используется значение апертурного угла, равного углу полураствора конуса, основанием которого служит апертурная диафрагма, а вершиной — точка пересечения поверхности образца с осью оптической системы. При этом

$$\alpha = r_a/f \quad \text{и} \quad r_{\min} = 0,61\lambda/\alpha. \quad (7.11b)$$

Таким образом, возмущение амплитудного распределения  $\Psi(xy)$  из-за апертурного ограничения приводит к потере разрешения в тем большей степени, чем меньше апертурный угол  $\alpha$ . С другой стороны, поскольку введение апертуры отсекает ту часть электронов, углы рассеяния которых превышают  $\alpha$ , т.е. исключает их участие в формировании изображения, эффект апертурного ограничения с известным приближением можно рассматривать и как увеличение поглощения электронов при их прохождении через объект. Конечно, абсорбционные эффекты существуют сами по себе, в частности, вследствие неупругого рассеяния и других процессов, ведущих к энергетическим потерям и нарушению когерентности рассеянных электронов. И хотя природа этих явлений полностью еще не выяснена, их феноменологическое описание можно с успехом проводить, вводя представление о мнимой компоненте электростатического потенциала или об абсорбционной функции  $\mu(xy)$ . В этих условиях трансмиссионная функция принимает вид:

$$q(xy) = \exp[-i\sigma\varphi(xy) - \mu(xy)]. \quad (7.12)$$

В общем случае абсорбционная функция  $\mu(xy)$  должна учитывать как эффект устранения электронов от участия в формировании изображения (независимо от породивших его причин), так и влияние неупруго рассеянных электронов, вызывающих ухудшение качества изображения из-за осциллирующего фона. При использовании очень тонких образцов основной вклад в поглощение дают упруго и неупруго рассеянные электроны, задержанные апертурной диафрагмой. По этой причине вместо введения апертурной функции  $A(x^*y^*)$  эффект апертурного ограничения можно учесть с помощью абсорбционной функции  $\mu(xy)$ .

В [97] показано, что значения функции  $\mu(xy)$  прямо пропорциональны средне-квадратичному отклонению  $\varphi(xy)$  от значения  $\overline{\varphi(xy)}$ , усредненного в интервале, равном разрешающему расстоянию. Это естественный результат, так как наличие апертурной диафрагмы приводит в плоскости изображения к усреднению интенсивностей в пределах, определяемых достигнутой разрешающей способностью. Другими словами, энергетические потери, учитываемые функцией  $\mu(xy)$ , равны потерям из-за введения диафрагмы. Если теперь рассматривать функцию (7.8) эквивалентной функции изображения, то распределение интенсивности на плоскости изображения с учетом (7.12) будет иметь контраст, так как

$$|q(xy)|^2 = \exp - 2\mu(xy). \quad (7.13)$$

Этот результат в явной форме свидетельствует о том, что контраст из-за апертурного ограничения является амплитудным. Поскольку функция  $\mu(xy)$  периодическая и ее максимальные значения, очевидно, приурочены к центрам рассеивающей материи, амплитудный контраст в (7.13) также связан со структурой объекта.

**Э ф ф е к т д е ф о к у с и р о в к и о б ъ е к т и в н о й л и н з ы.** Изменение величины фокусного расстояния объективной линзы при фиксированной позиции объекта, линзы и плоскости наблюдения приводит к изменению фазовых соотношений между волнами, дифрагированными под разными углами, а также ухудшает разрешение деталей на плоскости наблюдения. Из формулы линзы  $1/f = 1/R_1 + 1/R_2$  следует, что при заданном расстоянии объект-линза изменению  $f$  соответствует изменение расстояния от линзы до сопряженной плоскости изображения на величину

$$\Delta R = (R/f)^2 \Delta f = M^2 \Delta f, \quad (7.14)$$

где  $M$  — увеличение линзы.

При уменьшении фокусного расстояния на  $\Delta f$  сопряженная плоскость изображения сместится вверх относительно плоскости наблюдения на  $M^2 \Delta f$ . Из рис. 30 видно, что луч  $OB$ , рассеянный под углом  $\beta$ , достигает плоскости наблюдения в точке  $\mathcal{P}'$ , отстоящей в этой плоскости от оптической оси на расстоянии  $O'\mathcal{P}' = \Delta R \beta' = M^2 \Delta f (\beta/M) = M \Delta f \beta$ . Лучи, выходящие из точки  $O$  под углами рассеяния от  $0$  до  $\beta$ , заполняют в плоскости наблюдения диск радиусом  $M \Delta f \beta$ , что, естественно, ухудшит разрешающую способность изображения. С другой стороны, на рисунке видно, что аксиальные лучи опережают по фазе парааксиальные (лучи, рассеянные под углом  $\beta$  при условии, что  $\sin \beta \approx \beta$ ) из-за разности хода:

$$\delta r_\beta = O'_1 \mathcal{P}' - O'_1 O = O' \mathcal{P} (\beta'/2) = \frac{1}{2} \Delta f \beta^2. \quad (7.15)$$

Если длина фокусного расстояния увеличена на  $\Delta f$ , то сопряженная плоскость изображения окажется сдвинутой вниз относительно плоскости наблюдения, а аксиальные лучи будут отставать по фазе от рассеянных под углом  $\beta$  парааксиальных лучей на ту же величину  $(\pi/\lambda) \Delta f \beta^2$ .

**С ф е р и ч е с к а я а б е р р а ц и я о б ъ е к т и в н о й л и н з ы.** Этот эффект проявляется в том, что с увеличением угла рассеяния увеличивается преломление волн линзой и это приводит к размытию точек в плоскости изображения. На рис. 31 показан ход лучей при наличии сферической аберрации. Парааксиальные лучи, вышедшие из точки  $O$  под весьма небольшими углами  $\beta'$ , попадают в сопряженную точку  $O'$  на гауссовой плоскости изображения. Эти лучи практически не испытывают воздействия сферической аберрации до тех пор, пока для них справедливо, что  $\sin \beta \approx \beta'$ . При отклонении от этого условия начинает проявляться эффект сферической аберрации. Так, луч, вышедший из точки  $O$  под предельно большим углом  $\beta_0$  к оптической оси, определяемым радиусом апертурной диафрагмы, после преломления линзой попадает на плоскость наблюдения в точку  $\mathcal{P}'$ , смещенную относительно точки  $O'$  на отрезок  $\Delta r'_{\beta_0}$ . Лучи, рассеянные в интервале углов от  $0$  до  $\beta_0$ , заполнят на изображении область от точки  $O'$  до точки  $\mathcal{P}'$ .

Таким образом, вследствие сферической аберрации каждая точка объекта в плоскости наблюдения размывается в диск рассеяния с радиусом  $\Delta r'_{\beta_0}$ , что естественно ухудшает качество изображения. С другой стороны, эффект сферической аберрации



расположенной выше плоскости наблюдения на  $M^2 C_{c\phi} \beta^2$ . Поэтому можно считать, что для этого луча фокальная плоскость смещена относительно фокальной плоскости для параксиальных лучей на  $C_{c\phi} \beta^2$ .

Зафиксируем точку  $p_0$  пересечения непараксиального луча с соответствующей ему фокальной плоскостью, которая расположена на конце нормали длиной  $p_A p_0 = C_{c\phi} \beta^2$ , проведенной из точки  $p_A$  (рис. 31). Если, последовательно перемещаясь от одного рассеивающего центра к другому вдоль отрезка  $AO$ , проследить ход рассеянных ими лучей, сходящихся в точке  $B$ , то окажется, что они пересекут каждую точку прямой  $p_A p_0$ . Другими словами, каждой точке прямой  $p_A p_0$  соответствует определенный луч в пределах угла  $OBA$ . Так, например, луч  $CB$  пересечет соответствующую ему фокальную плоскость в точке  $p_c$ . Следовательно, каждому конусу рассеянных под углом  $\beta$  лучей соответствует совокупность фокусных расстояний, непрерывно меняющихся от  $f_0$  до  $f_0 - C_{c\phi} \beta^2$ . В условиях малоугловой аппроксимации целесообразно рассмотренную совокупность  $f$  заменить средним для данного  $\beta$  фокусным расстоянием

$$f_\beta = f_0 + \Delta f_{c\phi} = f_0 - \frac{1}{2} C_{c\phi} \beta^2. \quad (7.18)$$

Таким образом, можно считать, что эффект сферической aberrации в известной степени эквивалентен эффекту дефокусировки объективной линзы. Существенно, что знак  $\Delta f_\beta$  всегда отрицателен, т.е. сферическая aberrация как бы уменьшает фокусные расстояния, причем каждому данному направлению рассеяния соответствует своя степень дефокусировки  $\Delta f_\beta$ . С другой стороны, наличие сферической aberrации приводит к тому, что лучи, претерпевшие сферическую aberrацию, запаздывают по фазе относительно параксиальных.

Это хорошо видно на рис. 31. Например, путь, пробегаемый лучом  $OBA'$ , длиннее пути параксиального луча  $OBO'$  на величину  $OB - AB = \beta r_\beta = C_{c\phi} \beta^4$  ( $OB + BO' = AB + BA'$  по условию и, следовательно,  $BA' - BO' = OB - AB$ ). Поскольку вместо совокупности лучей, дающих вклад в диск рассеяния радиусом  $\Delta r_\beta$ , можно рассматривать лишь один луч, для которого эффективное фокусное расстояние равно  $f_\beta$  [см. (7.18)], нетрудно найти среднюю разность хода между параксиальными и непараксиальными лучами. Она равна разности длин, пробегаемых лучами  $OBC'$  и  $OBO'$  или  $O_2' C' - O_2' O'$ , поскольку  $OB + BO' = OO_2' + O_2' O'$  (см. рис. 31). Очевидно, что

$$O_2' C' - O_2' O' = C' O' \frac{\beta'}{2} = \left( \frac{1}{2} M C_{c\phi} \beta^3 \right) \left( \frac{\beta}{2M} \right) = \frac{1}{4} M C_{c\phi} \beta^4. \quad (7.19)$$

Таким образом, сферическая aberrация приводит к изменению фазовых соотношений между волнами, интерферирующими на плоскости изображения, что, очевидно, оказывает определенное влияние на наблюдаемый контраст. Так как фазовые изменения, обусловленные сферической aberrацией, определяются для каждого данного  $\beta$  эффективной величиной фокусного расстояния, зависящей от  $\Delta f_{c\phi}$ , появляется возможность управлять контрастом, искусственно изменяя оптическую силу объективной линзы. Действительно, в случае сферической aberrации эффект уменьшения  $f$  всегда приводит к запаздыванию по фазе лучей, претерпевших сферическую aberrацию относительно параксиальных, тогда как увеличивая или уменьшая оптическую силу линзы, можно добиться того, что параксиальные лучи будут либо опережать, либо отставать по фазе от аксиальных.

Представим результирующее фокусное расстояние в виде

$$f_\beta = f_0 + \Delta f_{c\phi} + \Delta f = f_0 - \frac{1}{2} C_{c\phi} \beta^2 + \Delta f, \quad (7.20)$$

где  $f_0$  — фокусное расстояние объективной линзы, когда плоскости объекта и наблюдения являются сопряженными;  $\Delta f_{c\phi}$  — величина изменения фокусного расстояния из-за сферической aberrации;  $\Delta f$  — дефокусировка вследствие изменения оптической силы линзы.

В выражении (7.20) можно менять как абсолютные значения  $\Delta f$ , так и знак дефокусировки, что создает дополнительные возможности для вариаций величины результирующего фокусного расстояния.

Как уже отмечалось, всякое изменение длины фокусного расстояния можно скомпенсировать путем изменения расстояния от плоскости линзы либо до плоскости наблюдения, либо до плоскости объекта, полагая, что до изменения  $f$  эти плоскости были сопряженными. Обозначим результирующее изменение фокусного расстояния для каждого конуса рассеянных лучей с углом полураствора  $\beta$  через

$$\Delta f_{\beta} = \Delta f_{\text{сф}} + \Delta f = \Delta f - \frac{1}{2} C_{\text{сф}} \beta^2.$$

Если считать, что лучи приходят в плоскость наблюдения сфокусированными, то изменение фокусного расстояния на  $\Delta f_{\beta}$  должно привести к смещению плоскости объекта при данном  $\beta$  на величину

$$\Delta R_{\beta} = (R_0^2/f^2) \Delta f_{\beta} \approx \Delta f_{\text{сф}} + \Delta f = \Delta f_{\beta}.$$

Несмотря на то, что положение объекта фиксированное, мы можем в качестве исходного принять такое его положение, которое при данном  $f_{\beta}$  окажется сопряженным с плоскостью наблюдения. Причем в этом положении объект характеризуется трансмиссионной функцией  $q(x, y)$ . Задача состоит в том, чтобы определить амплитудное распределение в истинной плоскости расположения образца. Поскольку расстояние между этими плоскостями  $\Delta R_{\beta} = \Delta f_{\beta}$  является небольшим, то процесс распространения сферических волн от одной плоскости до другой может быть описан в рамках теории Френеля с помощью функции распространения  $p(x, y)$ . Другими словами, при дефокусировке  $\Delta f_{\beta}$  амплитудное распределение в плоскости объекта определяется сверткой трансмиссионной функции и функции распространения, т.е. выражением

$$q(x, y) * \exp - \pi i k (x^2 + y^2) / \Delta f_{\beta}. \quad (7.21)$$

Преобразование Фурье этого выражения приводит к амплитудному распределению в задней фокальной плоскости объективной линзы, которое определяется соотношением [см. (6.20)]:

$$Q(x^*y^*) \exp \pi i \lambda \Delta f_{\beta} [(x^*)^2 + (y^*)^2] = Q(x^*y^*) \exp i \kappa. \quad (7.22)$$

Величина  $\Delta f_{\beta}$  — функция координат обратного пространства. Действительно,  $\beta^2 = \lambda^2 [(x^*)^2 + (y^*)^2]$ . Поэтому

$$\begin{aligned} \kappa &= \pi \lambda [\Delta f_{\text{сф}} + \Delta f] [(x^*)^2 + (y^*)^2] = \\ &= \pi \left\{ \Delta f \lambda [(x^*)^2 + (y^*)^2] - \frac{1}{2} C_{\text{сф}} \lambda^3 [(x^*)^2 + (y^*)^2]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (7.23)$$

Переписав выражение (7.23), с учетом взаимосвязи между разностью фаз и разностью хода лучей в координатах апертурного угла получим:

$$\kappa = \frac{2\pi}{\lambda} \left[ \frac{1}{2} \Delta f \beta^2 - \frac{1}{4} C_{\text{сф}} \beta^4 \right]. \quad (7.24)$$

Величина  $(1/2) \Delta f \beta^2$  равна разности хода между параксиальным и аксиальным лучами, возникшей из-за дефокусировки при отрицательной  $\Delta f$ . Поскольку при сферической абберации параксиальные лучи опережают по фазе лучи, претерпевшие абберацию, соответствующая разность хода, равная  $(1/4) C_{\text{сф}} \beta^4$ , имеет в выражении (7.24) знак минус.

Таким образом, при наличии апертуры амплитудное распределение в задней фокальной плоскости описывается функцией [см. также (7.7)] [97]

$$Q_{\text{рез}} = Q(x^*y^*) A(x^*y^*) \exp i \kappa, \quad (7.25)$$

а в плоскости изображения соответственно выражением

$$\Psi(xy) = q(xy) * \frac{J_1(2\pi r r)}{2\pi r r} * \mathcal{F}\left\{\exp ik\right\}, \quad (7.26)$$

где знак  $\mathcal{F}$  означает операцию преобразования Фурье.

Прежде чем приступить к анализу выражения (7.25), рассмотрим несколько детальнее вопрос о влиянии сферической аберрации и апертуры на разрешающую способность электронных микроскопов. Размеры апертуры ограничивают угол рассеяния электронов каким-то предельным значением  $\beta_{\text{пр}}$ . При этом разрешающая способность улучшается с ростом  $\beta_{\text{пр}}$  [см. (7.12)]. С другой стороны, эффект сферической аберрации приводит к размытию точек изображения, причем радиус диска рассеяния, величиной которого определяется разрешение, прямо пропорционален  $\beta_{\text{пр}}^2$ .

Очевидно, что должно существовать такое оптимальное значение угла  $\beta_{\text{пр}}$ , определяемое размерами апертуры, при котором достигается максимальное разрешение [176]. При этом надо учесть следующее. Уже из чисто геометрических построений видно, что при сферической аберрации радиус диска рассеяния уменьшается по мере перемещения вверх от плоскости наблюдения. Поэтому, увеличивая оптическую силу объективной линзы, можно уменьшить радиус диска рассеяния, обусловленного эффектом сферической аберрации, до  $K C_{\text{сф}} \beta_{\text{пр}}^3$  [191]. Значение коэффициента  $K$  зависит от характера распределения электронов по углам рассеяния.

В этих условиях суммарный радиус диска рассеяния при наличии апертуры и сферической аберрации равен [см. (7.12)]:

$$r = K C_{\text{сф}} \beta_{\text{пр}}^3 + 0,61 \lambda / \beta_{\text{пр}}.$$

Минимальное значение этой величины найдем, если  $dr/d\beta = 0$ , т.е. при

$$\beta_{\text{опт}} = (0,2\lambda)^{1/4} (K C_{\text{сф}})^{-1/4}.$$

В результате минимальное разрешение определяется величиной

$$r_{\text{мин}} = K' \lambda^{3/4} C_{\text{сф}}^{1/4}. \quad (7.27)$$

Полагают, что в лучшем случае величина  $K' = 0,5$  [191]. Если принять, что  $C_{\text{сф}} = 0,7$  мм, то при 100 кв и  $\lambda = 0,037$  Å величина  $r_{\text{мин}} = 2,0$  Å. Таким образом, в идеальных условиях можно получить разрешение деталей на электронномикроскопических изображениях на уровне размеров отдельных атомов. При этом следует иметь в виду, что в идеальных условиях апертурная диафрагма должна отсекалть рефлексы, для которых  $d$  меньше или равно разрешению прибора, так как вклад от этих рефлексов лишь увеличивает общий фон на изображении объекта.

Отметим, что в данном случае речь идет о разрешении отдельных точек объекта. Обычно разрешающую способность, увеличение и стабильность работы современных электронных микроскопов контролируют с помощью наблюдения полосчатого контраста. При этом достигается разрешение порядка десятых долей ангстрема, очевидно, не эквивалентное тому разрешению, которого можно добиться при анализе точечных изображений. Следует иметь в виду, что в общем случае анализируемые объекты не представляют собой ни совокупности изолированных атомов, ни идеально совершенных периодических кристаллов, и поэтому оценка разрешающей способности как по точкам, так и по решетке — получение лишь некоторых условных характеристик, не отражающих в полной мере реальное разрешение, реализующееся на наблюдаемых изображениях.

**Хроматическая аберрация.** Нестабильность высокого напряжения и тока в объективной линзе приводит к аберрациям из-за вариаций длины волны электронов. Эффект проявляется в том, что каждый рассеивающий центр фактически преобразуется в диск рассеяния, радиус которого равен [57]:

$$\Delta r_{\text{хр}} = C_{\text{хр}} \beta [(\Delta V/V)^2 + (2\Delta i/i)^2]^{1/2},$$

где  $C_{\text{хр}}$  — коэффициент хроматической аберрации,  $\beta$  — угол рассеяния,  $\Delta V/V$ ,  $\Delta i/i$  — относительные флюктуации высокого напряжения и тока объективной линзы.

Выше было отмечено, что дефокусировка приводит к появлению дисков рассеяния радиусом  $\Delta r = \Delta f \beta$ . Поэтому эффект хроматической аберрации можно связать с изменением длины фокусного расстояния объективной линзы на величину

$$\Delta f_{xp} = C_{xp} \left[ \left( \frac{\Delta V}{V} \right)^2 + \left( \frac{2\Delta i}{i} \right)^2 \right]^{1/2}.$$

В современных электронных микроскопах значения  $\Delta V/V$  и  $\Delta i/i$  приблизительно равны  $10^{-6}$ , и при  $C_{xp} = 1,5$  мм величина  $\Delta f_{xp} \approx 35 \text{ \AA}$ , обусловленная вариациями  $V$  и  $i$ , не оказывает заметного влияния на качество получаемых электронно-микроскопических изображений. Однако следует иметь в виду, что электроны, испускаемые эммитером, характеризуются спектром энергий, что очевидно также приводит к некоторому пульсационному изменению длины фокусного расстояния. В этих условиях целесообразно вопрос о влиянии хроматической аберрации на качество электронно-микроскопических изображений рассмотреть в более общем виде. Эта задача была решена Фиджесом [115]. В соответствии с (7.21) амплитудное распределение волны, покинувшей плоскость объекта, при конкретном значении дефокусировки  $\Delta f$  описывается сверткой трансмиссионной функции  $q_0(\vec{r})$  ( $\Delta f = 0$ ) и функции распространения, т.е.

$$q_{\Delta f}(\vec{r}) = q_0(\vec{r}) * \exp -i\pi r^2/\lambda \Delta f. \quad (7.28)$$

Соответственно распределение интенсивности на изображении определяется выражением:

$$J_{\Delta f}(\vec{r}) = q_{\Delta f}(\vec{r}) q_{\Delta f}^*(\vec{r}). \quad (7.29)$$

В условиях хроматической аберрации спектру энергий электронов соответствует набор различных  $\Delta f$ , вероятность появления которых может быть описана, например, гауссовой функцией  $\mathcal{D}(\Delta f)$ . Следовательно, значения  $J_{\Delta f}(\vec{r})$  надо усреднить по всем возможным  $\Delta f$ , что приводит к выражению:

$$J(\vec{r}) = \int J_{\Delta f}(\vec{r}) \mathcal{D}(\Delta f) d(\Delta f) = \int q_{\Delta f}(\vec{r}) q_{\Delta f}^*(\vec{r}) \mathcal{D}(\Delta f) d(\Delta f), \quad (7.30)$$

в котором

$$\mathcal{D}(\Delta f) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{(\Delta f - \Delta f_0)^2}{2\sigma^2}. \quad (7.31)$$

Другими словами,  $\mathcal{D}(\Delta f)$  описывает гауссовское распределение  $\Delta f$  со стандартным отклонением  $\sigma$  относительно среднего значения дефокусировки  $\Delta f_0$ .

В соответствии с формулой (7.22) амплитудное распределение дифрагированных электронов на задней фокальной плоскости объективной линзы при заданной дефокусировке  $\Delta f$  характеризуется выражением:

$$Q_{\Delta f}(\vec{r}^*) = \mathcal{F}\{q_{\Delta f}(\vec{r})\} = Q_0(\vec{r}^*) \exp i\pi\lambda\Delta f(\vec{r}^*)^2. \quad (7.32)$$

Усредненное по  $\Delta f$  распределение интенсивности представляет собой результат Фурье-преобразования функции  $J(\vec{r})$ , т.е.

$$I(\vec{r}^*) = \mathcal{F}\{J(\vec{r})\} = \int Q_{\Delta f}(\vec{r}^*) * Q_{\Delta f}^*(-\vec{r}^*) \mathcal{D}(\Delta f) d(\Delta f). \quad (7.33)$$

С учетом свойств свертки и выражений (7.31), (7.32), формула (7.33) может быть переписана в виде:

$$I(\vec{r}^*) = \iint Q_{\Delta f_0}(\vec{r}^{*'}) Q_{\Delta f_0}^*(\vec{r}^{*'} - \vec{r}^*) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \pi^2 \lambda^2 \sigma^2 [(\vec{r}^{*'})^2 - (\vec{r}^{*'} - \vec{r}^*)^2]^{1/2} \right\} \times \\ \times d^2 \vec{r}^{*'} = \iint Q_0(\vec{r}^{*'}) Q_0^*(\vec{r}^{*'} - \vec{r}^*) \exp \left\{ \pi^2 \lambda^2 \sigma^2 (r^{*'})^2 (\vec{r}^{*'} - \vec{r}^*)^2 \right\} d^2 \vec{r}^{*'}, \quad (7.34)$$

где

$$Q_0(\vec{r}^*) = Q_{\Delta f_0}(\vec{r}^*) \exp - \frac{1}{2} \pi^2 \lambda^2 \sigma^2 (r^*)^4. \quad (7.35)$$

Фиджес [115] отметил, что если все значения  $Q(\vec{r}^*)$  относительно малы по сравнению с мощным пиком в начале координат, то выражение (7.34) приобретает простой и ясный физический смысл. Действительно, в отмеченных условиях экспоненциальный сомножитель в (7.34) равен 1, так как для сильных рефлексов либо  $\vec{r}^{**} = 0$ , либо  $\vec{r}^{**} - \vec{r}^* = 0$ , поэтому

$$I(\vec{r}^*) = Q_o(\vec{r}^*) * Q_o^*(-\vec{r}^*), \quad (7.36a)$$

$$J(\vec{r}) = q_o(\vec{r}) q_o^*(\vec{r}). \quad (7.36b)$$

Отсюда следует, что наличие хроматической аберрации приводит к уменьшению амплитуды дифрагированной волны  $Q_{\Delta f_o}(\vec{r}^*)$ , рассеянной при средней дефокусировке  $\Delta f_o$ . Множитель  $\exp -\frac{1}{2} \pi^2 \lambda^2 \sigma^2 (r^*)^4$ , определяющий это уменьшение, зависит от величины стандартного отклонения  $\sigma$ , отражающего размах пульсаций фокусного расстояния. Чем больше  $\sigma$ , тем сильнее уменьшается амплитуда дифрагированных волн с увеличением  $r^*$ , тем большее их число фактически устраняется от формирования изображения.

В этом отношении эффект хроматической аберрации, по существу, аналогичен апертурному ограничению, т.е. приводит к "размазыванию" точек на изображении и ухудшению разрешающей способности из-за ослабленного участия "внешних" рефлексов в формировании изображения. Таким образом, хроматическая аберрация формально проявляется в эффективном уменьшении диаметра реальной апертуры. В свете полученных данных становится ясно, что в условиях эксперимента разрешение отдельных деталей на изображении может быть хуже, чем ожидалось в соответствии с использованными размерами апертурной диафрагмы. Например, пусть использована диафрагма радиусом  $0,33 \text{ \AA}^{-1}$ , но стандартное отклонение  $\sigma = 200 \text{ \AA}$ . Если предположить, что вклад в изображение ограничен только теми рефлексами, чья амплитуда уменьшилась за счет хроматической аберрации не более чем в 10 раз, то предельное значение  $r^*$  для самых высоких порядков отражений определится в соответствии с (7.34) выражением:

$$r_{\max}^* = 0,83/(\lambda\sigma)^{1/2} = 0,29 \text{ \AA}^{-1} \quad \text{при } \lambda = 0,04 \text{ \AA}.$$

Следовательно, используемая в экспериментальных условиях более широкая диафрагма не приводит к какому-либо выигрышу в разрешении деталей на изображении. Уменьшение роли хроматической аберрации в первую очередь связано с максимально возможным уменьшением величины  $\sigma$ .

**Расходимость первичного пучка электронов.** Очевидно, что в пределах конуса направлений, определяемых расходимостью первичного пучка, каждому конкретному направлению соответствует изображение, отличное в деталях от изображений, формируемых лучами, распространяющимися в других направлениях. Наблюдаемое изображение представляет результат некогерентного суммирования изображений, создаваемых совокупностью лучей, представляющих расходящийся за счет фокусировки первичный пучок электронов.

Очевидно, что чем меньше расходимость падающего излучения, тем выше качество изображения с точки зрения достигаемой разрешающей способности. Однако уменьшение угла полураствора конуса сфокусированного первичного пучка от  $10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  рад. приводит к столь резкой потере освещенности объекта, что наблюдение и регистрация высокоразрешающих изображений становится практически невозможной. В этих условиях важны компромиссные решения, основанные на выяснении основных аспектов влияния расходимости падающего излучения на характер наблюдаемых изображений.

Выше отмечалось, что небольшие вариации в углах падения первичного пучка электронов приводят к изменению величины экстинкционной ошибки, что в свою очередь влияет на амплитудно-фазовое распределение дифрагированных волн. Однако при использовании очень тонких кристаллов ( $100-200 \text{ \AA}$ ) и сравнительно малой (порядка  $10^{-3}$  рад.) расходимости первичного пучка, роль этого эффекта

пренебрежимо мала. Фактически в данном случае как бы происходит наложение проекции структуры кристалла относительно направлений в интервале углов, определяемых расходимостью первичного пучка.

Наличие сферической аберрации и использование несфокусированных изображений существенно увеличивают влияние расходимости первичного пучка на качество изображений. Например, в дефокусированных изображениях каждому неаксиальному лучу соответствует изображение, смещенное в плоскости наблюдения относительно изображения, сформированного аксиальным лучом. Таким образом, детали на изображении будут "смазаны" в тем большей степени, чем выше расходимость первичного пучка. О'Киф и Сандерс [160] отметили, что в современных электронных микроскопах рассматриваемый эффект заметно сказывается на изображении с разрешением порядка  $3 \text{ \AA}$  только при значениях  $\Delta f > 1000 \text{ \AA}$ .

Более существенное возмущающее влияние расходимости первичного пучка на изображение связано с эффектами сферической аберрации. О'Киф и Сандерс [160] показали, что при коэффициенте сферической аберрации  $C_{сф} = 1,8 \text{ мм}$ , радиусе апертуры  $\rho = 0,33 \text{ \AA}^{-1}$  и угле полураствора конуса сфокусированного первичного пучка  $\alpha = 10^{-3}$  рад. эффективное разрешение на изображении равно  $3,8 \text{ \AA}$  вместо ожидаемых  $3 \text{ \AA}$ . Связано это с тем, что внешние дифракционные лучи хотя и "пропущены" апертурной диафрагмой, но практически не участвуют в формировании изображения.

Уменьшение расходимости первичного пучка до  $2 \cdot 10^{-4}$  рад. позволило Бурсиллу и Вильсону [82] фактически при тех же экспериментальных условиях, что и упомянутые выше, добиться на изображении разрешения деталей на расстояниях, меньших  $3 \text{ \AA}$ . Фиджес [115] получил следующее аналитическое выражение, отображающее модуляцию амплитудного распределения дифрагированных лучей из-за расходимости первичного пучка:

$$\frac{2J_1\{2\pi\alpha[\Delta fr^* + C_{сф}\lambda^2(r^*)^3]\}}{2\pi\alpha[\Delta fr^* + C_{сф}\lambda^2(r^*)^3]} = \frac{2J_1(x)}{x}, \quad (7.37)$$

где  $\alpha$  — угол полураствора конуса, характеризующий расходимость сфокусированного первичного пучка электронов. Чем больше угол  $\alpha$ , тем в большей степени будут уменьшаться значения амплитуд дифрагированных волн по мере увеличения  $r^*$ , тем сильнее будет ослабевать роль "внешних" дифракционных пучков с относительно большими  $r^*$  в формировании изображения. Следовательно, эффект расходимости первичного пучка уменьшает разрешающую способность фактически аналогично воздействию на изображение апертурного ограничения или хроматической аберрации.

Таким образом, чтобы получить на изображениях разрешение самых тонких деталей, необходимо максимально уменьшить значение  $C_{сф}$ , добиться наименьшей расходимости первичного пучка без потерь освещенности, улучшить конструкцию электронной пушки, сведя к минимуму тепловой разброс испускаемых эммитером электронов.

#### КОНТРАСТ НА ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЯХ ТОНКИХ КРИСТАЛЛОВ

В соответствии с предсказаниями многолучевой динамической теории, интерпретация электронномикроскопических изображений кристаллических веществ, полученных в условиях высокого разрешения, должна быть сопряжена с рядом трудностей, которые в общем случае становятся непреодолимыми, если не известна кристаллическая структура исследуемого объекта. Действительно, результаты расчетов дифракционных картин, выполненные на основе многоволновой динамической теории, свидетельствуют о том, что амплитудное распределение, которого следует ожидать на задней фокальной плоскости объективной линзы, очень сильно зависит от толщины кристаллической пластинки, ее ориентации относительно падающего пучка электронов, от состава и структуры объектов, от размеров элементарных ячеек и других факторов.

Так как исследуемые микрокристаллы могут характеризоваться тем или иным их распределением по толщине, одной и той же кристаллической структуре может соответствовать набор различных дифракционных характеристик. По аналогичной причине в зависимости от толщины препарата будет изменяться электронномикроскопическое изображение объекта. Его расшифровка становится возможной лишь на основе математического моделирования всех процессов и параметров, связанных с возникновением изображений. Необходимое условие такого моделирования — точное знание структуры объекта. Если между наблюдаемым изображением и кристаллической структурой объекта нет прямой связи, что в общем случае вполне естественно, поскольку даже для умеренно тонких кристаллов трансмиссионная функция  $q(xy)$  связана с его потенциалом  $\varphi(xy)$  экспоненциальной зависимостью, степень достоверности структурной информации, получаемой путем моделирования, из-за большого числа варьируемых параметров вряд ли будет особенно велика.

Сложная зависимость амплитудного распределения дифрагированных волн от большого числа различных факторов создавала впечатление, что даже в случае тонких кристаллов только многоволновая динамическая теория способна объяснить основные особенности контраста электронномикроскопических изображений. Показательно, что не теоретические предсказания, а экспериментальные электронномикроскопические исследования позволили обнаружить существование определенных условий, при которых можно наблюдать непосредственное изображение кристаллической структуры объекта [68, 83, 84, 133].

Впервые возможность прямой визуализации структурного мотива была продемонстрирована Ииджимой [133] на примере изучения кристаллов  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ . Эти результаты ознаменовали новый этап в развитии высокоразрешающей электронной микроскопии. В частности, они свидетельствовали и о том, что результаты электронномикроскопических наблюдений можно интерпретировать с помощью каких-то более простых аппроксимаций по сравнению с многоволновой динамической теорией. Хотя эта последняя наиболее полно описывает процессы формирования электронномикроскопических изображений, тем не менее желательны другие теории, не требующие знания структурной модели объекта, но позволяющие сформулировать те критерии, придерживаясь которых можно уверенно и однозначно трактовать наблюдаемые экспериментальные данные.

Наиболее перспективными в этом отношении оказались представления, основанные на аппроксимации анализируемых кристаллов фазовыми объектами, что, по-видимому, возможно при толщинах порядка 100–150 Å [99, 133]. Действительно, если ограничить рассмотрение очень тонкими кристаллами, пренебречь эффектами, возникающими при распространении волн в условиях дифракции Френеля и учитывать только фазовые изменения, которые испытывает первичная волна в процессе ее прохождения через тонкую кристаллическую пластинку, то трансмиссионную функцию можно представить в виде  $\exp i\sigma\varphi(xy)$ . Это возможно при условии, что функция распространения будет близка или равна единице, т.е. когда

$$p(xy) = \exp - 2\pi i k \frac{x^2 + y^2}{2t} = \exp - 2\pi i \frac{r^2}{2t\lambda} \approx \exp - \pi i.$$

Отсюда максимально возможная толщина определяется выражением  $r^2/t\lambda = 1$  или  $t = r^2/\lambda$ , где  $r$  — расстояние между ближайшими структурными точками объекта, которые можно раздельно наблюдать. Если ограничиться разрешением в 2,0 Å, то при 100 кв  $t = 100$  Å.

Здесь уместно остановиться на так называемом колонковом приближении. Сущность его в том, что в условиях выполнения при дифракции электронов малоугловой аппроксимации латеральная расходимость рассеянных волн ограничена весьма узкой колонкой, ширина которой при заданной  $\lambda$  определяется в первую очередь толщиной кристалла [58]. В рассмотренном выше примере при  $\lambda = 0,04$  Å и  $t = 100$  Å ширина колонки порядка 2 Å. Это означает, что амплитуда волны в каждой точке нижней поверхности кристалла фактически зависит лишь от распределения  $\varphi(xy)$  вдоль  $z$  при заданных  $x, y$ , что определяет исключительно высокую локальность

передачи информации о строении объекта. Поэтому как периодические, так и непериодические тонкие фазовые объекты одинаково успешно описываются функцией типа  $\exp i\sigma\varphi(xy)$ . В дефокусированных изображениях сохранение условия  $q = \exp i\sigma\varphi'(xy)t$  возможно [см. (7.21)], когда  $n = r^2/\lambda\Delta f$ , т.е. при ширине колонки  $r = (n\Delta f\lambda)^{1/2}$ . Амплитуда волны в любой точке нижней поверхности кристалла определяется в данном случае усреднением по объему колонки, ширина которой в зависимости от  $n\Delta f$  может достигать периодов повторяемости решетке. Например, при  $n\Delta f = 2000 \text{ \AA}$  и  $\lambda = 0,04 \text{ \AA}$  ширина колонки  $9 \text{ \AA}$ . Естественно, что в этих условиях эффект "размытия" структурных деталей становится весьма заметным. Столь же заметной окажется разница в изображениях периодичного и непериодичного объектов.

Приближение слабого фазового объекта. Амплитудное распределение на плоскости изображения тонкого фазового объекта описывается в соответствии с (7.26) функцией

$$q(xy) = \exp\{-i\sigma\varphi'(xy)t\} * \mathcal{F}\{A(x^*y^*)\} * \mathcal{F}\{\exp ik\}, \quad (7.38)$$

где  $\varphi'(xy)$  – проекция электростатического потенциала на единицу длины вдоль оси  $z$ ,  $t$  – толщина кристаллической пластинки. В этом выражении операция свертки с функцией, представляющей результат преобразования Фурье апертурной функции  $A(x^*y^*)$ , фактически включает не только ограничение апертурной диафрагмы, но и влияние хроматической аберрации и расходимости первичного пучка. Все эти эффекты можно учесть и с помощью эффективной абсорбционной функции  $\mu'(xy)$ , введение которой позволяет переписать формулу (7.38) в виде:

$$q(xy) = \exp\{-i\sigma\varphi'(xy)t - \mu'(xy)t\} * \mathcal{F}\{\exp ik\}. \quad (7.39)$$

Для того чтобы на изображении визуализировать проекцию кристаллической структуры, а точнее – проекцию электростатического потенциала, необходимо, чтобы функция  $q(xy)$  была связана с этой проекцией линейным соотношением. Это возможно, если предположить, что

$$\exp\{-i\sigma\varphi'(xy)t - \mu'(xy)t\} \simeq 1 - i\sigma\varphi'(xy)t - \mu'(xy)t, \quad (7.40)$$

т.е.  $\sigma\varphi'(xy)t < 1$  и  $\sigma\varphi'(xy) > \mu'(xy)$ . Последнее условие предполагает, что для структуры объекта должны быть характерны относительно слабые вариации значений  $\varphi'(xy)$  относительно среднего внутреннего потенциала. Если оно выполняется, то  $\varphi'(xy)$  можно заменить на  $\varphi_0$ , и тогда

$$t \leq 1/\sigma\varphi_0 = \lambda V/\pi\varphi_0.$$

Для электронов с энергией 100 кВ произведение  $\lambda V = 4060$  в и, если  $\varphi_0 = 10$  в, то  $t = 120 \text{ \AA}$ . Таким образом, по-видимому, аппроксимация (7.40) достаточно строго выдерживается только для очень тонких образцов, содержащих легкие атомы и приводящих к очень небольшим фазовым изменениям трансмиссионной функции. Это так называемое приближение слабого фазового объекта [97]. И хотя оно не выполняется для большинства кристаллических структур, тем менее рассмотрение этого приближения полезно, поскольку позволяет на качественном уровне дать объяснение многим наблюдаемым эффектам.

Запишем выражение для амплитудного распределения дифрагированных волн на задней фокальной плоскости объективной линзы с учетом (7.40) в виде:

$$\begin{aligned} Q(x^*y^*) &= [\delta(x^*y^*) - i\sigma\mathcal{F}\{\varphi(xy)\} - \mathcal{F}\{\mu(xy)\}] \exp ik = \\ &= [\delta(x^*y^*) + \sigma \sin \kappa \mathcal{F}\{\varphi(xy)\} - \cos \kappa \mathcal{F}\{\mu(xy)\}] - \\ &- i[\sin \kappa \mathcal{F}\{\mu(xy)\} + \sigma \cos \kappa \mathcal{F}\{\varphi(xy)\}]. \end{aligned}$$

Предположим, что для всех рефлексов, участвующих в формировании изображения, выполняются условия:  $\sin \kappa \rightarrow 1$ ,  $\cos \kappa \rightarrow 0$ . Тогда

$$Q(x^*y^*) = [\delta(x^*y^*) + \sigma \mathcal{F}\{\varphi(xy)\}] - i \mathcal{F}\{\mu(xy)\}.$$

Осуществляя обратное преобразование Фурье функции  $Q(x^*y^*)$  с учетом  $\sigma\varphi(xy) > \mu(xy)$ , получим выражение для распределения интенсивности на изображении в виде:

$$J(xy) = |1 + \sigma\varphi(xy)|^2 + |\mu(xy)|^2 \approx 1 + 2\sigma\varphi(xy). \quad (7.41)$$

Таким образом, для получения на изображении линейной зависимости между величиной  $J$  интенсивности и проекцией электростатического потенциала необходимо подобрать такие условия эксперимента, при которых в достаточно широком интервале углов дифракции выполнялось бы соотношение  $\sin \kappa \rightarrow 1$ . Впервые эту задачу решил Шерцер [176], определив условия оптимальной дефокусировки.

Обозначим  $\rho = [(x^*)^2 + (y^*)^2]^{1/2}$ . Тогда в соответствии с (7.23)

$$\kappa = \pi\lambda\Delta f\rho^2 - \frac{\pi}{2} C_{сф}\lambda^3\rho^4. \quad (7.42)$$

Напомним, что это выражение получено при отрицательном значении  $\Delta f$ . В противном случае в (7.42) перед первым слагаемым должен стоять знак минус. Задача состоит в том, чтобы найти такое значение  $\Delta f$ , при котором в максимально широком интервале значений  $\rho$  значение  $\sin \kappa$  близко к единице. Соотношение между оптимальными значениями дефокусировки  $\Delta f$  и размерами апертуры можно определить из условия  $dk/d\rho = 0$  [97]. При этом из (7.42) имеем:

$$\Delta f_0 = C_{сф}\lambda^2\rho_0^2 = C_{сф}\beta_0^2. \quad (7.43)$$

Если положить, что при выполнении (7.43) угол  $\kappa = 2\pi/3$ , то из (7.42) получим:

$$\Delta f_0 = -1,15 C_{сф}^{1/2}\lambda^{1/2}, \quad \rho_0 = 1,08 C_{сф}^{-1/4}\lambda^{-3/4}. \quad (7.44)$$

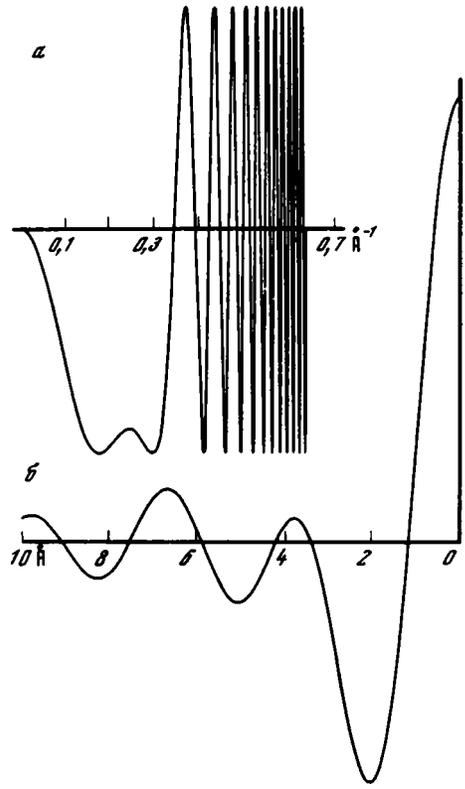
Современные электронные микроскопы характеризуются значениями  $C_{сф} = 0,7$  мм. Поэтому при напряжении 100 кв ( $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ ) величина оптимальной дефокусировки равна  $-550 \text{ \AA}$ . На рис. 32 изображена зависимость  $\sin \kappa$  от  $\rho$  при  $\Delta f_0 = -550 \text{ \AA}$ . Нетрудно видеть, что в интервале значений  $\rho$  от 0,12 до 0,31  $\text{\AA}^{-1}$  ( $10-3,2 \text{ \AA}$  на шкале межатомных или межплоскостных расстояний) величина  $\sin \kappa$  достаточно близка к единице. Найдем теперь оптимальное значение апертуры. Воспользовавшись (7.44), получим  $\rho = 0,25 \text{ \AA}^{-1}$ . Действительно, на рис. 32 видно, что этому значению соответствует  $\sin \kappa = 0,9$ . Однако, на этом же рисунке видно, что такое же значение  $\sin \kappa$  достигается при  $\rho = 0,31 \text{ \AA}^{-1}$ . Это связано с тем, что аналогичные значения  $\sin \kappa$  получаются не только при  $\kappa = 2/3\pi$ , но и при  $\kappa = 5/3\pi$ . Тогда  $\rho_0 = 1,34 C_{сф}^{-1/4}\lambda^{-3/4} = 0,31 \text{ \AA}^{-1}$ .

Поскольку с увеличением размеров апертуры увеличивается число рефлексов, участвующих в формировании изображения, и повышается разрешающая способность, естественно в качестве оптимальных выбирать такие ее размеры, которые оказываются максимально возможными при данных параметрах электронного микроскопа.

Большинство экспериментальных работ по получению высокоразрешающих изображений было выполнено на микроскопах, у которых  $C_{сф} = 1,8-2,0$  мм. Расчет, аналогичный проведенному выше, показывает, что в этом случае величина оптимальной дефокусировки равна  $-1000 \text{ \AA}$  при  $\rho_0 = 0,27 \text{ \AA}^{-1}$ . Показательно, что на основании обширных электронномикроскопических исследований Бюсек и Ииджима [83-85] нашли, что прямое соответствие изображения и проекции структуры (на качественном уровне) получается при  $\Delta f = -900 \text{ \AA}$  и  $\rho = 0,33 \text{ \AA}^{-1}$ . Выбор апертуры несколько большего диаметра оправдан тем, что эффекты расходимости первичного пучка и хроматической аберрации приводят к уменьшению фактического диаметра апертуры. Действительно, реальное разрешение деталей на наблюдаемых изображениях соответствовало размеру апертуры в  $0,27 \text{ \AA}^{-1}$ , а не  $0,33 \text{ \AA}^{-1}$ .

Таким образом, элементарная и весьма приближенная трактовка трансмиссионной функции в виде (7.40) позволила достаточно точно предсказать те оптимальные значения  $\Delta f$  и  $\rho_0$ , при которых на плоскости изображения достигается "один к

Рис. 32. Зависимость  $\sin \kappa$  от  $\rho(r)$  и  $t(r)$  от  $r$  (б) [98]



одному” соответствие между распределением интенсивности и проекций электростатического потенциала. Здесь важно подчеркнуть, что контраст на электронномикроскопических изображениях наблюдается и при других  $\Delta f$ ; причем нередко с лучшей разрешающей способностью. Однако при дефокусировке, определяемой значениями  $\Delta f$  от  $-900$  до  $-1000$  Å (при  $C_{сф} = 1,8$  мм), электронномикроскопические изображения в наибольшей степени соответствуют двумерному распределению электростатического потенциала исследуемого объекта.

Несмотря на то, что с помощью рассмотренной выше аппроксимации удается объяснить основные особенности наблюдаемых эффектов, ее слабым местом является утверждение о  $\sigma\varphi(x) \ll 1$ , что заведомо неправильно. Каули и Ииджима [100] подсчитали, что, например, для упоминавшегося соединения  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  при толщине кристаллов  $100$  Å фазовые изменения относительно положений тяжелых атомов варьируют, достигая  $10\pi$ . Приходится удивляться, отмечают эти авторы, что при заведомо неправильных предположениях удается сравнительно удачно интерпретировать электронномикроскопические изображения кристаллических объектов. Противоречие между наблюдаемыми факторами и теоретическими представлениями удалось устранить Фиджесу [115]. Он учел “смазывающее” влияние апертурной диафрагмы при формировании изображений, что фактически и было причиной того, почему сильные фазовые объекты проявляли себя в экспериментальных условиях как слабые фазовые объекты.

Волновая функция в плоскости изображения в соответствии с (7.10) равна свертке трансмиссионной и апертурной функций, т.е.

$$\Psi(\vec{r}) = \exp -i\sigma\varphi(\vec{r}) * \frac{J_1(2\pi\rho r)}{(2\pi\rho r)} = \cos \sigma\varphi(\vec{r}) * \frac{J_1(x)}{(x)} - i \sin \sigma\varphi(\vec{r}) * \frac{J_1(x)}{(x)}. \quad (7.45a)$$

Здесь  $r$  — координатный вектор, расположенный в плоскости наблюдения, и  $x = 2\pi\rho r$ .

Наглядное представление о роли апертурного ограничения дает рис. 33. На рис. 33, а показана кривая распределения потенциала  $\sigma\varphi(r)$ , обусловленная линейным рядом атомов, расположенных перпендикулярно  $r$ . Четко видно, что максимальное значение  $\sigma\varphi(r)$  намного больше, чем  $\pi/2$ . На рис. 33, б и в сплошные линии изображают кривые, характеризующие изменение реальной и мнимой составляющих трансмиссионной функции  $\exp -i\sigma\varphi(r)$  в зависимости от  $r$  для заданной на рис. 33, а  $\sigma\varphi(r)$ . В пределах значений  $r$ , при которых  $\varphi(r) \neq 0$ , кривые  $\cos \sigma\varphi(r)$  и  $\sin \sigma\varphi(r)$  многократно изменяют свою величину от  $-1$  до  $1$ . На рис. 33, б и в пунктирные линии отображают сглаживающую роль апертурной диафрагмы, поскольку они представляют кривые  $\cos \sigma\varphi(\vec{r}) * \frac{J(x)}{x}$  и  $\sin \sigma\varphi(r) * \frac{J(x)}{x}$  соответственно. При их расчете предполагалось, что  $\rho = 0,33 \text{ \AA}^{-1}$  и полуширина кривой  $\varphi(r)$  равна  $0,25 \text{ \AA}$ .

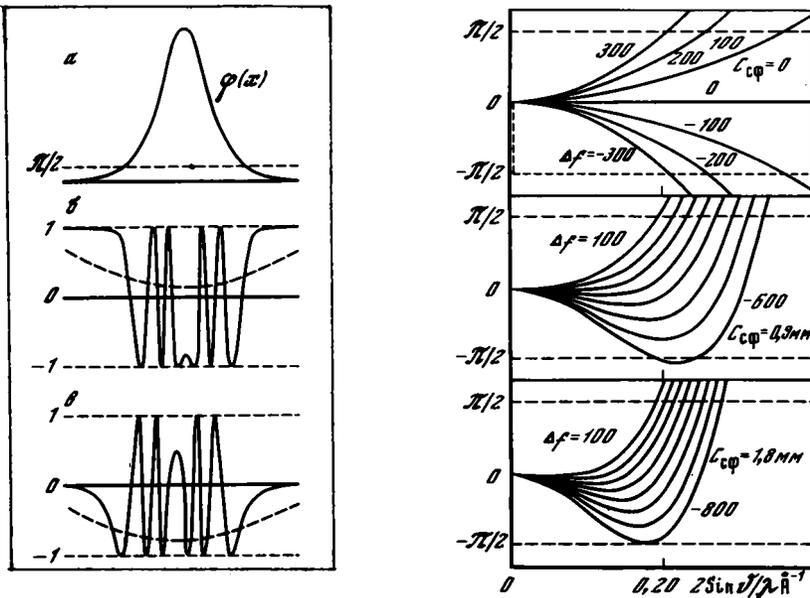


Рис. 33. Графическая интерпретация аппроксимации сильного фазового объекта слабым фазовым объектом из-за "смазывающей" роли апертурной диафрагмы

*a* — изменение фазы  $\sigma\varphi(x)$  благодаря линейному ряду атомов, расположенному параллельно падающему пучку электронов; *б* — кривая, изображенная сплошной линией, — реальная часть трансмиссионной функции  $\cos\sigma\varphi(x)$  фазовый множитель которой показан на верхней кривой  $\sigma\varphi(x)$ ; пунктирная кривая — результат свертки  $\cos\sigma\varphi(x)$  с функцией апертурной диафрагмы  $F(A(x))$ ; *в* — кривая, изображенная сплошной линией, — мнимая компонента трансмиссионной функции, т.е.  $\sin\sigma\varphi(x)$ ; пунктирная кривая — результат свертки  $\sin\sigma\varphi(x)$  и апертурной функции  $F(A(x))$  [115]

Рис. 34. Зависимость значения  $\kappa$  от  $r$  при разных  $C_{\sigma\varphi}$  и  $\Delta f$  [151]

Плавное изменение рассматриваемых кривых в зависимости от  $r$  с их экстремальными значениями в точке, соответствующей максимуму  $\varphi(r)$ , позволяет волновую функцию на плоскости изображения представить в виде:

$$\Psi(r) = \cos \sigma\varphi(r) * J_1(x)/x + i \sin \sigma\varphi(r) * J_1(x)/x = \exp -i\sigma\varphi_{\text{эф}}(r), \quad (7.456)$$

где  $\varphi_{\text{эф}}(r)$  — функция распределения эффективного потенциала, координаты максимальных значений которой совпадают с координатами максимумов  $\varphi(r)$ . Однако в отличие от  $\varphi(r)$  значения максимумов  $\varphi_{\text{эф}}(r)$  всегда меньше  $\pi/2$ , о чем свидетельствуют малые значения и отсутствие флюктуаций действительной и мнимой компонент функции  $\Psi(r)$ .

Из выражения (7.456) следует, что  $|\Psi(r)|^2 = 1$ . Однако в действительности  $|\Psi(r)|^2 < 1$ , так как усреднение  $q(r)$  по большому числу осцилляций существенно уменьшает действительную и мнимую составляющие  $\Psi(r)$ . Поэтому точнее амплитудное распределение на плоскости изображения описывать функцией:

$$\Psi(r) = \exp \{ -i\sigma\varphi_{\text{эф}}(r) - \mu(r) \}.$$

Здесь  $\mu(r)$  учитывает эффективное поглощение, максимумы этой функции совпадают с пиками  $\varphi(r)$  и возрастают с толщиной кристалла.

Таким образом, тонкие кристаллы, трансмиссионные функции которых описываются выражением (6.5), независимо от величины  $\sigma\varphi(r)$  проявляют себя как слабые фазовые объекты с эффектом поглощения. Следует еще раз подчеркнуть, что подобное приближение имеет качественный характер, т.е. из распределения интенсивности на изображении нельзя, например, непосредственно оценивать значения  $\sigma\varphi(x)$ .

Получение изображений зарядовой плотности кристаллов. Каули и Муди [102], а затем более детально Линч с соавторами [151]

показали, что при определенных условиях распределение интенсивности на высоко-разрешающих изображениях отображает проекции распределения зарядовой плотности кристаллов вдоль направления первичного пучка электронов. Привлекательная особенность данного приближения в том, что оно не содержит каких-либо серьезных с физической точки зрения ограничений, а получаемые при его выполнении результаты несут непосредственную информацию о структурном мотиве анализируемого кристалла. Более того, в рамках рассматриваемого приближения можно легко моделировать изображения тех или иных кристаллических структур, поскольку формулы распределения интенсивности на изображениях легко поддаются аналитическим вычислениям.

Выше отмечалось, что возмущающее воздействие дефокусировки объективной линзы на трансмиссионную функцию  $q(\vec{r})$  описывается в рамках теории Френеля в форме свертки функций:

$$\Psi(\vec{r}) = q(\vec{r}) * \exp -i\pi r^2/\lambda\Delta f. \quad (7.46)$$

Если принять в расчет эффект сферической аберрации, то для каждого рассеянного под углом  $\beta$  луча суммарная величина дефокусировки равна  $\Delta f_{об} = \Delta f - \frac{1}{2}C_{сф}\beta^2 = \Delta f - \frac{1}{2}C_{сф}\lambda^2(r_{hk}^*)^2$ . В таком случае распределение амплитуд дифрагированных волн можно найти как результат преобразования Фурье выражения (7.46), в котором  $\Delta f$  следует заменить на  $\Delta f_{об}$ . При этом

$$\mathcal{F}\{\Psi(\vec{r})\} = Q(\vec{r}^*) \exp i\pi\Delta f_{об}\lambda(\vec{r}^*)^2. \quad (7.47)$$

Предположим, что кристалл достаточно тонкий, чтобы его можно было считать фазовым объектом. Тогда

$$q(\vec{r}) = \exp -i\sigma\varphi(\vec{r}) = \int Q(\vec{r}^*) \exp -2\pi i\vec{r}\vec{r}^*d\vec{r}^*. \quad (7.48)$$

Здесь и ниже  $\vec{r}$  и  $\vec{r}^*$  характеризуют координаты точек  $x, y$  и  $x^*, y^*$  в плоскости наблюдения и задней фокальной плоскости соответственно, причем  $(\vec{r})^2 = x^2 + y^2$ ,  $(\vec{r}^*)^2 = (x^*)^2 + (y^*)^2$ .

Применяя операции обратного преобразования Фурье, из (7.47) получим:

$$\Psi(\vec{r}) = \int Q(\vec{r}^*) \exp i\pi\Delta f_{об}\lambda(r^*)^2 \exp -2\pi i\vec{r}\vec{r}^*d\vec{r}^*. \quad (7.49)$$

Основное допущение в рассматриваемом приближении состоит в том, что

$$\exp i\pi\Delta f_{об}\lambda(r^*)^2 \simeq 1 + i\pi\Delta f\lambda(r^*)^2 + \frac{i}{2}\pi C_{сф}\lambda^3(r^*)^4. \quad (7.50)$$

Это означает, что аргумент функции (7.50) всегда должен быть меньше  $\pi/2$ .

Рассмотрим вначале частный случай, когда  $C_{сф} = 0$ . При выполнении условия (7.50) уравнение (7.49) принимает вид:

$$\Psi(\vec{r}) = q(\vec{r}) + i\pi\Delta f\lambda \int f'(\vec{r}^*)^2 Q(\vec{r}^*) \exp -2\pi i\vec{r}\vec{r}^*d\vec{r}^*. \quad (7.51)$$

Очевидно, что

$$\begin{aligned} \frac{d^2 q(\vec{r})}{dr^2} &= \frac{d^2}{dr^2} \int Q(\vec{r}^*) \exp -2\pi i\vec{r}\vec{r}^*d\vec{r}^* = \\ &= -4\pi^2 \int (\vec{r}^*)^2 Q(\vec{r}^*) \exp -2\pi i\vec{r}\vec{r}^*d\vec{r}^*. \end{aligned}$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= q(\vec{r}) - \frac{i\Delta f\lambda}{4\pi} \frac{d^2 q(\vec{r})}{dr^2} = \\ &= \exp -i\sigma\varphi(\vec{r}) \left\{ 1 + \frac{\Delta f\lambda\sigma}{4\pi} [\varphi''(\vec{r}) + i\sigma\varphi'(\vec{r})] \right\}, \end{aligned} \quad (7.52)$$

где  $\varphi'(r) = \partial\varphi/\partial x + \partial\varphi/\partial y$ ,  $\varphi''(r) = \partial^2\varphi/\partial x^2 + \partial^2\varphi/\partial y^2$ .

Пренебрегая ввиду малости членами, содержащими значения  $\sigma^n$  и  $(\Delta f \lambda)^n$  с  $n > 1$ , из (7.52) легко получить выражения для распределения интенсивности на изображении:

$$J(\vec{r}) = |q(\vec{r})|^2 \{1 + (\Delta f \lambda \sigma / 2\pi) \varphi''(\vec{r})\}. \quad (7.53)$$

В соответствии с хорошо известным уравнением Пуассона, которое связывает потенциал с суммарным распределением в структуре положительных и отрицательных зарядов, имеем:

$$\frac{\partial^2 \varphi_t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi_t}{\partial y^2} = -4\pi [\rho_+ - \rho_-] = -4\pi \rho(\vec{r}), \quad (7.54)$$

где  $\varphi_t$  — потенциал на единицу длины в направлении оси  $z$ , т.е.  $\varphi(\vec{r}) = t\varphi_t(\vec{r})$ ;  $\rho(\vec{r})$  — двумерное распределение зарядовой плотности, приходящееся на единицу длины в направлении проектирования.

В кристаллических телах распределение заряда описывается периодической функцией, следовательно:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{h,k} V_{hk} \exp - 2\pi i \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right) = \sum_{h,k} V_{hk} \exp - 2\pi i \vec{r} \vec{r}_{hk}^*. \quad (7.55)$$

В итоге, с учетом (7.54), имеем:

$$J(\vec{r}) = |q(\vec{r})|^2 \{1 - 2\Delta f \lambda \sigma t \rho(\vec{r})\}. \quad (7.56)$$

Таким образом, при выполнении условия (7.50) контраст на изображении непосредственно связан с распределением зарядной плотности анализируемого вещества. Формула (7.56) получена при отсутствии апертурного ограничения и  $C_{сф} = 0$ . При  $|q(\vec{r})|^2 = 1$  контраст на изображении прямо пропорционален величине дефокусировки объективной линзы и толщине кристаллической пластинки. Последнее характерно и для кинематического приближения. В точно сфокусированных изображениях контраст должен отсутствовать ( $\Delta f = 0$ ).

Выше было показано, что апертурная диафрагма "смазывает" осцилляции трансмиссионной функции сильного фазового объекта так, что можно ввести представление об эффективной трансмиссионной функции с эффективными функциями потенциала и поглощения, т.е.

$$q_{эф}(\vec{r}) = \exp i \sigma \varphi(\vec{r}) * \mathcal{F}\{A(\vec{r}^*)\} = \exp \{i \sigma \varphi_{эф}(\vec{r}) - \mu_{эф}(\vec{r})\}. \quad (7.57)$$

В этих условиях распределение интенсивности на изображении при наличии апертурной диафрагмы достаточно большого радиуса имеет вид [151]:

$$J(\vec{r}) = |q_{эф}(\vec{r})|^2 \{1 - 2\Delta f \lambda \sigma t \rho_{эф}(\vec{r})\}, \quad (7.58)$$

где  $\rho_{эф} = \rho * \mathcal{F}\{A(\vec{r}^*)\}$  — распределение зарядовой плотности, модулированное из-за апертурного ограничения.

Выражение для интенсивности (7.58) очень похоже на формулу (7.56) и может быть легко обчислено аналитически для любой апертурной функции. Свойства функции  $|q_{эф}|^2 = \exp - 2\mu_{эф}(\vec{r})$  обсуждались выше.

Учтем теперь эффект сферической абберации, подставив выражение (7.50) в (7.49). Получим:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= q(\vec{r}) - \frac{i\Delta f \lambda}{4\pi} \frac{d^2 q(\vec{r})}{dr^2} + \frac{i\pi}{2} C_{сф} \lambda^3 f(\vec{r}^*)^4 Q(\vec{r}^*) \exp - 2\pi i \vec{r} \vec{r}^* d\vec{r}^* = \\ &= q(\vec{r}) - \frac{i\Delta f \lambda}{4\pi} \frac{d^2 q(\vec{r})}{dr^2} + \frac{iC_{сф} \lambda^3}{32\pi^3} \frac{d^4 q(\vec{r})}{dr^4}. \end{aligned} \quad (7.59)$$

Воспользовавшись уравнением Пуассона (7.54) и исключив из рассмотрения члены, содержащие  $\sigma^n$  с  $n > 1$ , на основе выражения (7.59) получим формулу для интенсивности:

$$J(\vec{r}) = 1 - 2\Delta f \lambda \sigma t \rho(\vec{r}) + \frac{C_{сф} \lambda^3 \sigma t}{4\pi^2} \frac{d^2 \rho(\vec{r})}{dr^2}. \quad (7.60)$$

Имея в виду (7.55), преобразуем (7.60) к виду:

$$J(\vec{r}) = 1 - 2\lambda\sigma\rho_{\text{эф}}(\vec{r}) = 1 - 2\lambda\sigma t \sum_{h,k} \Delta f_{\text{об}}(hk) V_{hk} \exp 2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} \right). \quad (7.61)$$

Здесь  $\Delta f_{\text{об}}(hk)$  определяется выражением (7.20), причем  $\vec{r}_{hk}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$ .

По внешнему виду выражение (7.61) весьма похоже на (7.56). В данном случае контраст на изображении создается вследствие распределения некоторой эффективной зарядовой плотности, поскольку коэффициенты  $V_{hk}$  в формуле (7.61) модулированы величиной  $\Delta f_{\text{об}}$ , зависящей от индексов  $hk$ .

При выводе формул (7.56), (7.58) и (7.61) предполагалось, что аргумент функции распространения  $\kappa = \Delta f_{\text{об}} \lambda (\vec{r}^*)^2 < \pi/2$ . Это условие означает, что значения  $\Delta f$ ,  $C_{\text{сф}}$  и величина апертурного ограничения в рамках рассматриваемого приближения не произвольные, а взаимосвязанные параметры. Линч с соавторами [151] рассмотрели возможные пределы изменения этих параметров, при которых выполняется аппроксимация зарядовой плотности.

На рис. 34 показана зависимость аргумента  $\kappa$  функции распространения от  $r^* = 2 \sin\theta/\lambda$  при разных  $C_{\text{сф}}$  и  $\Delta f$ . На этом же рисунке в виде пунктирных прямых указаны граничные значения  $\kappa$  от  $-\pi/2$  до  $\pi/2$ , в пределах которых выполняется условие (7.50), необходимое для аппроксимации контраста на изображении зарядовой плотностью. Видно, что при  $C_{\text{сф}} = 0$  большему значению  $\Delta f$  должна соответствовать апертурная диафрагма меньшего диаметра. Необходимость в этой диафрагме при  $C_{\text{сф}} = 0$  определяется условием  $\kappa < \pi/2$ . В данном случае приближение зарядовой плотности выполняется наиболее строго. С увеличением коэффициента  $C_{\text{сф}}$  уменьшаются допустимые размеры апертурных диафрагм, увеличиваются абсолютные значения дефокусировок и т.д. (см. рисунок). Например, при апертурной диафрагме с  $r_{\text{max}}^* = 0,23 \text{ \AA}^{-1}$  и  $C_{\text{сф}} = 1,8 \text{ мм}$  интервал возможных дефокусировок ограничен интервалом значений  $\Delta f$  от  $-600$  до  $-800 \text{ \AA}$ . Из данных рис. 34 следует, что при  $C_{\text{сф}} = 1,8 \text{ мм}$  нельзя выбирать радиус апертуры больше  $0,25 \text{ \AA}^{-1}$ , не рискуя нарушить основное условие приемлемости данного приближения. По аналогичной причине при  $C_{\text{сф}} = 2,00 \text{ мм}$  неприемлемым оказывается радиус апертуры  $r_{\text{max}}^* = 0,23 \text{ \AA}^{-1}$ .

Как видно из формулы (7.56), контраст на изображении линейно связан как с  $\Delta f$ , так и с толщиной кристалла  $t$ . Поэтому кажется естественным, что с увеличением  $t$  должна уменьшаться величина дефокусировки  $\Delta f$ . Расчеты, выполненные в [151] для кристаллов  $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ , при их толщине 30, 50 и 70  $\text{ \AA}$  привели к оптимальным значениям  $\Delta f$ , равным  $-700$ ,  $-600$  и  $-450 \text{ \AA}$  соответственно, тогда как из условий оптимальной дефокусировки по Шерцеру следует, независимо от толщины исследуемого кристалла,  $\Delta f = -900 \text{ \AA}$ . Таким образом, данное приближение позволяет, по-видимому, более реалистично выбирать оптимальные значения  $\Delta f$ , чем это было возможно в рамках приближения слабого фазового объекта.

Выше отмечалось, что строгое выполнение зарядовой аппроксимации достигается при  $C_{\text{сф}} \rightarrow 0$ . В современных электронных микроскопах типа JEM-100CX величина  $C_{\text{сф}} = 0,7 \text{ мм}$ . Тем не менее при практической реализации требования  $C_{\text{сф}} \rightarrow 0$  необходимо уменьшить до определенного предела размеры апертурной диафрагмы, что, очевидно, ведет к потерям в разрешающей способности. Поэтому при заданной величине  $C_{\text{сф}}$  выбор апертурной диафрагмы должен быть сбалансирован между стремлением к получению максимальной возможной разрешающей способности и необходимостью свести к минимуму эффект сферической аберрации. Естественно, что при этом следует учитывать роль хроматической аберрации и расходимости первичного пучка, которые также накладывают определенные ограничения на размеры апертурной диафрагмы. Во всех случаях размеры апертуры должны быть достаточно велики, чтобы пропустить такое большое число дифрагированных лучей, которое обеспечило бы высокий контраст и высокую разрешающую способность изображений. Применение лишь очень тонких кристаллов, не превышающих в случае умеренно тяжелых атомов 100  $\text{ \AA}$ , — еще один предел на пути реализации рассматриваемого приближения. Наконец, отметим, что данное приближение как частный случай включает в себя приближение слабого фазового объекта. Поэтому кон-

траст на изображении в рамках обоих приближений прямо пропорционален толщине кристалла. Величины дефокусировок для очень тонких кристаллов в случае зарядовой аппроксимации лишь незначительно меньше тех, которые предсказаны условиями Шерцера.

Передаточная функция, функция размытия и их роль в формировании изображения. Вновь ограничимся рассмотрением тонкого фазового объекта с трансмиссионной функцией  $q(\vec{r}) = \exp - i\sigma\varphi(\vec{r})$  и с амплитудным распределением дифрагированных волн  $Q(\vec{r}^*) = \mathcal{F} \{ \exp - i\sigma\varphi(\vec{r}) \}$ , где, как и прежде,  $\vec{r}^*$  и  $\vec{r}$  характеризуют координаты точек задней фокальной плоскости и плоскости изображения соответственно. В условиях эксперимента амплитуды и фазы дифрагированных волн модулированы из-за эффектов хроматической и сферической аберрации, расходимости первичного пучка, дефокусировки объективной линзы.

Наличие апертурной диафрагмы ограничивает число пучков, участвующих в формировании изображения. С учетом перечисленных факторов аналитическая запись амплитудного распределения дифрагированных волн на задней фокальной плоскости имеет вид:

$$Q(\vec{r}^*) A_{\text{эф}}(\vec{r}) \exp i\kappa, \quad (7.62)$$

где

$$\kappa = \pi\lambda(r^*)^2 \left[ \Delta f + \frac{1}{2} C_{\text{сф}} \lambda^2 (r^*)^2 \right], \quad (r^*)^2 = (x^*)^2 + (y^*)^2,$$

$$A_{\text{эф}}(\vec{r}^*) = A(\vec{r}^*) \exp - \pi(\delta f)^2 \lambda^2 (r^*)^4 \frac{J_1(2\pi\alpha\Delta f_{\text{об}} r^*)}{2\pi\alpha\Delta f_{\text{об}} r^*},$$

$\delta f_i$  – стандартное отклонение от  $\Delta f_0$  в условиях хроматической аберрации.

Множитель  $\exp i\kappa$  отражает влияние сферической аберрации и дефокусировки, а  $A_{\text{эф}}(\vec{r}^*)$  – эффективная апертурная функция, включающая эффекты апертурной диафрагмы, хроматической аберрации, расходимости первичного пучка и т.д. [см. (7.36) и (7.37)]. Функция, учитывающая результирующее влияние на  $Q(\vec{r}^*)$  всех аберрационных факторов, называется передаточной.

Преобразование Фурье выражения (7.62) приводит к модуляции трансмиссионной функции за счет ее свертки с функцией "размытия"  $t(\vec{r})$ , которая таким образом представляет преобразование Фурье передаточной функции:

$$\Psi(\vec{r}) = \exp - i\sigma\varphi(\vec{r}) * t(\vec{r}), \quad (7.63)$$

где

$$t(\vec{r}) = \mathcal{F} \{ A_{\text{эф}}(\vec{r}^*) \exp i\kappa \} = \frac{J_1(2\pi\rho_{\text{эф}} r)}{\pi r \rho_{\text{эф}}} * \mathcal{F} \{ \exp i\kappa \},$$

$\rho_{\text{эф}}$  – эффективный радиус апертурной диафрагмы.

Распределение интенсивности в плоскости изображения имеет вид [98]:

$$J(r) = |\exp - i\sigma\varphi(\vec{r}) * t(\vec{r})|^2. \quad (7.64)$$

Функция  $t(\vec{r})$  "размазывает" каждое значение  $q(\vec{r})$  в точке  $r$  в пределах некоторой области, радиус которой определяется расстоянием от максимума  $t(r)$  при  $r = 0$  до ее первого минимума. Эта функция включает в себя возмущающее действие всех факторов, искажающих трансмиссионную функцию в процессе ее "переноса" от плоскости объекта к плоскости наблюдения. Каждый фактор вносит свой вклад в "размытие" точек изображения. За меру "размытия", производимого тем или иным фактором, можно принять расстояние  $\omega_j$  от основного максимума соответствующей функции до ее первого минимума. Тогда с определенной степенью приближения полуширина функции "размытия" определится величиной  $(\sum \omega_j^2)^{1/2}$ , причем суммируются вклады от всех значимых факторов [97].

В общем случае функция  $t(\vec{r})$  является комплексной и ее можно представить в виде  $t(\vec{r}) = c(\vec{r}) + is(\vec{r})$ . При этом формула (7.64) примет вид [98]:

$$\begin{aligned} J(\vec{r}) &= [\sin \sigma\varphi(\vec{r}) * s(\vec{r}) + \cos \sigma\varphi(\vec{r}) * c(\vec{r})]^2 + \\ &+ [\sin \sigma\varphi(\vec{r}) * c(\vec{r}) + \cos \sigma\varphi(\vec{r}) * s(\vec{r})]^2 = \\ &= 1 + 2 \sigma\varphi(\vec{r}) * s(\vec{r}) + [\sigma\varphi(\vec{r}) * s(\vec{r})]^2 + [\sigma\varphi(\vec{r}) * c(\vec{r})]^2 - \\ &- \sigma^2 \varphi^2(\vec{r}) * c(\vec{r}). \end{aligned} \quad (7.65)$$

При выводе (7.65)  $\sin \sigma\varphi(\vec{r})$  и  $\cos \sigma\varphi(\vec{r})$  разлагались в степенные ряды, ограниченные членами с показателями степени не выше двух. На рис. 32 изображен функция  $s(r)$  в условиях оптимальной дефокусировки по Шерцеру при  $\Delta f = -550 \text{ \AA}$ ,  $C_{\text{сф}} = 0,7 \text{ мм}$ ,  $\rho_0 = 0,33 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ . В то время как функция  $c(r)$  лишь слегка флюктуирует относительно ее нулевого значения, функция  $s(r)$  имеет узкий максимум в начале координат, а затем, начиная примерно с  $1,0 \text{ \AA}$ , быстро уменьшается, флюктуируя относительно нулевого значения. Очевидно, что все точки на изображении будут размыты на площади радиусом около  $2 \text{ \AA}$ . Для электронных микроскопов, у которых  $C_{\text{сф}} = 1,8 - 2,0 \text{ мм}$ , при оптимальной дефокусировке ( $\Delta f = -1000 \text{ \AA}$ ,  $\rho_0 = 0,27 \text{ \AA}^{-1}$ ) полуширина функции  $s(r)$  равна примерно  $3 \text{ \AA}$ , тогда как функция  $c(r)$  вновь флюктуирует около нулевого значения. Следовательно, при данных  $C_{\text{сф}}$ ,  $\rho_0$  и  $\lambda$  оптимальная дефокусировка наиболее благоприятна для получения высококонтрастных изображений, поскольку основной пик  $s(r)$  локализован в узком интервале, соизмеримом с индивидуальными межатомными или межплоскостными расстояниями. Причем, если ограничиться разрешением в  $3-4 \text{ \AA}$ , то можно положить  $s(\vec{r}) \simeq 1$ ,  $c(\vec{r}) \simeq 0$ , и тогда  $J(\vec{r}) = 1 + 2\sigma\varphi(\vec{r}) + \sigma^2 \varphi^2(\vec{r})$ . При  $\sigma\varphi(\vec{r}) \ll 1$  получим приближение слабого фазового объекта, так как в этом случае вкладом  $\sigma^2 \varphi^2(r)$  в интенсивность изображения можно пренебречь. Поскольку это приближение является очень грубым, при анализе контраста на изображениях важно учитывать все члены в выражении (7.65).

Из рассмотренных примеров видно, что полуширина функции  $t(r)$  имеет важное значение с точки зрения выявления структурных особенностей объекта, поскольку определяет тот уровень, начиная с которого можно визуализировать два близко расположенных рассеивающих центра. Другими словами, полуширина функций  $s(r)$  и  $c(r)$  определяет, по существу, ту разрешающую способность, которую можно достичь на изображении при структурном анализе исследуемых объектов [98].

При данной полуширине функций  $s(r)$  и  $c(r)$  или, что то же самое, при данных условиях эксперимента характер изображения в существенной степени зависит от кристаллической структуры объекта, в частности, важным является соотношение полуширины функции  $t(r)$  и параметров элементарной ячейки. Очевидно, что в результате "действия"  $t(r)$  изображение любой атомной группировки будет отличаться от совокупности наложенных изображений отдельных атомов в тем большей степени, чем больше полуширина функций  $s(r)$  и  $c(r)$  превышает межатомные или межплоскостные расстояния в структуре объекта. Если в периодическом объекте размеры элементарной ячейки превышают полуширину функции  $t(r)$ , то изображение взаимного расположения атомов в пределах ячейки не зависит от периодичности. Следовательно, одна и та же группировка атомов будет давать одинаковое распределение контраста на изображении независимо от того, обладает или не обладает исследуемый объект свойствами однородности и периодичности.

В практическом отношении этот вывод важен при моделировании высококонтрастных изображений объектов, содержащих те или иные дефекты. Действительно, можно задать любое произвольное расположение атомов, включая любой тип несовершенств, повторить заданную атомную конфигурацию в двух направлениях с периодами порядка  $20-30 \text{ \AA}$  и, таким образом, модель будет готова для расчета изображений по стандартной программе, разработанной для кристаллических веществ.

Такой подход был использован рядом авторов при исследовании влияния на изображение различных дефектов в кристаллах [98,137]. С другой стороны, требование того, чтобы размеры элементарной ячейки превышали полуширину функции размытия, яв-

ляется необходимым условием использования высокоразрешающих изображений для структурного анализа, поскольку только в этом случае можно надеяться определить взаимное расположение атомов в структуре объекта и установить природу различных дефектов, локализованных на уровне межатомных расстояний.

В тех случаях, когда размеры элементарных ячеек периодических объектов соизмеримы с полушириной функции  $t(r)$ , возмущающее воздействие последней существенно искажает характер изображений по сравнению с тем, который наблюдался бы, если бы  $t(r)$  представляла  $\delta$ -функцию Дирака. При этом контраст на изображении будет исключительно чувствителен к любому изменению дефокусировки и коэффициентов сферической и хроматической аберраций, поскольку они непосредственно определяют полуширину функции  $t(r)$ . Очевидно, что при выполнении условия соразмерности параметров ячейки с полушириной  $t(r)$  структурный анализ объектов становится практически невозможным и по необходимости приходится ограничиваться исследованием дефектов кристаллической решетки на основе получения картин интерференции.

Получение высокоразрешающих изображений тонких кристаллов, для которых строго выполняются условия однородности и периодичности. Если освещать образец параллельным, практически когерентным излучением и свести к минимуму эффекты хроматической аберрации, астигматизма, механических и электрических вибраций, то из оставшихся факторов, возмущающих трансмиссионную функцию, значительными остаются дефокусировка объективной линзы и сферическая аберрация. Размеры апертурной диафрагмы можно выбирать сколь угодно большими в зависимости от требуемого разрешения.

Из выражения (7.26) очевидно, что возмущающее воздействие дефокусировки и сферической аберрации будет сведено к минимуму, если  $\exp i\kappa = 1$ . В этом случае на изображении точно воспроизведется распределение интенсивности волны электронов, покинувшей нижнюю поверхность анализируемого кристалла. Действительно, при отсутствии апертурной диафрагмы  $J = |q(r)|^2$ . Условие  $\exp i\kappa = 1$  справедливо при

$$\kappa = \pi \Delta f \lambda \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \right) + \frac{\pi}{2} C_{\text{сф}} \lambda^3 \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \right)^2 = 2\pi(N + M), \quad (7.66)$$

где  $N$  и  $M$  — целые числа. Последнее выполняется, если

$$a^2 = pb^2, \quad \Delta f \lambda / a^2 = n, \quad C_{\text{сф}} \lambda^3 / 2a^4 = m, \quad (7.67)$$

где  $m, n, p$  — простые целые числа.

С. Кувабара (см. [98]) отметил, что поскольку  $\exp i\kappa = 1$  и при  $\Delta f = 0$ ,  $C_{\text{сф}} = 0$  выполнение условий (7.67) означает, что существует серия значений  $\Delta f = na^2/\lambda$  и  $C_{\text{сф}} = 2ma^4/\lambda^3$ , при которых изображение будет таким же, как при  $\Delta f = C_{\text{сф}} = 0$ . Фактически при этом можно достигнуть предельно высокого разрешения, если  $a$  и  $\lambda$  — строго постоянные величины.

Каули [98] провел следующую оценку допустимых вариаций параметров  $\lambda$  и  $a$  при заданных значениях  $\Delta f$  и  $C_{\text{сф}}$ . Для максимально высоких порядков отражений  $h_{\text{max}}$ , участвующих в формировании изображения, условие (7.67) можно представить в виде  $(C_{\text{сф}} \lambda^3 / 2a^4) h_{\text{max}}^4 = M$  ( $M$  — целое число). Предположим, что при вариациях длины волны  $\lambda$  в пределах  $\pm \Delta \lambda$  и параметра  $a$  в пределах  $\pm \Delta a$  возможное отклонение от целочисленного значения  $M$  составляет  $\pm 1/6$ . Тогда

$$\frac{3C_{\text{сф}} \lambda^2 h_{\text{max}}^4}{2a^4} \Delta \lambda = \frac{1}{6} \quad \text{и} \quad \frac{4C_{\text{сф}} \lambda^3 h_{\text{max}}^4}{2a^5} \Delta a = \frac{1}{6}.$$

С учетом требования  $m = C_{\text{сф}} \lambda^3 / 2a^4$  получим соотношения, ограничивающие допустимые пределы вариаций  $\lambda$  и  $a$  в зависимости от числа рефлексов, участвующих в формировании изображения:

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{1}{18mh_{\text{max}}^4}, \quad \frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{24mh_{\text{max}}^4}. \quad (7.68)$$

Выполнение условий (7.68) является необходимой предпосылкой для соблюдения требования целочисленных значений  $n$  и  $m$  в (7.67), т.е. выполнения равенства  $\exp ik(hk) = 1$  для всех рефлексов, участвующих в изображении. Для того чтобы представить масштаб ограничений, налагаемых на объект условиями (7.68), допустим, что  $m = 1$  и  $h_{\max} \leq 3$ . При этом  $\Delta a/a = 0,05\%$ . Это означает, что периодичность в анализируемом кристалле должна быть практически совершенной.

Одной из наиболее общих причин, обуславливающих отклонение от совершенной периодичности, является ограниченный размер областей когерентного рассеяния. Действительно, как было показано во второй главе, чем меньше размеры областей когерентного рассеяния  $Na$ , тем больше полуширина основных максимумов интерференционной функции. С другой стороны, размытие узлов обратной решетки формально можно представить и как результат вариаций параметров обратной решетки на  $\Delta a^* = 1/Na$ . Отсюда следует, что область с совершенной периодичностью из  $N$  ячеек характеризуется неопределенностью значений параметров, выражаемой соотношением  $\Delta a^*/a^* = \Delta a/a = 1/N$ . Таким образом, чтобы выполнялось требование целочисленности значений  $m$  и  $n$  в (7.67), число ячеек в области с совершенной периодичностью, которая когерентно освещается пучком электронов, должно быть не меньше  $N = 24 mh_{\max}^4$ .

Хашимото с соавторами [129] при исследовании тонких кристаллов золота ( $t \approx 190 \text{ \AA}$ ) при выполнении условий (7.67) получили разрешение деталей контраста на изображении порядка  $0,5 \text{ \AA}$ , т.е. меньше диаметра отдельного атома. Условие  $\exp ik(hk) = 1$  практически точно выполнялось для всех рефлексов, межплоскостные расстояния которых были больше  $d(620)$ . Экспериментальные условия съемки характеризовались параметрами:  $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ ,  $\Delta f = 553 \text{ \AA}$ ,  $C_{\text{сф}} = 0,75 \text{ мм}$ ,  $m = 1$ . На приведенной авторами микрофотографии изображение каждого индивидуального ряда атомов золота, параллельного направлению  $[001]$ , с которым совпадал первичный пучок электронов, наблюдалось в форме кольца повышенной интенсивности с тонкой структурой распределения контраста в его пределах. На изображении было достигнуто разрешение деталей в  $0,5 \text{ \AA}$ , что возможно, если в формировании изображения будут вовлечены по крайней мере вторые порядки отражений с  $d(400) \approx 0,5 \text{ \AA}$  ( $a \approx 2 \text{ \AA}$ ). При этом размер областей с совершенной периодичностью должен равняться  $800 \text{ \AA}$  и содержать 400 ячеек, чтобы обеспечить выполнение соотношений (7.67) и (7.68).

Каули [98] отмечает, что в случае кристалла с совершенной периодичностью на изображении можно получить гораздо более тонкие детали, чем от неперiodичного объекта, но лишь ценой отказа от "один к одному" соответствия между структурой и изображением. Так, в результате усреднения по сравнительно большой периодической области кристаллов золота удалось добиться разрешения тончайших деталей в вариациях контраста на изображении проекций индивидуальных рядов атомов золота.

В свете проведенного выше рассмотрения взаимосвязей между размерами элементарной ячейки и параметрами, характеризующими экспериментальные условия, становится ясной необходимость уточнения трактовки понятия разрешающая способность, или разрешение [98]. Следует различать, с одной стороны, разрешение тонких деталей на изображении, а с другой — разрешение двух, близко расположенных деталей в структуре объекта. В первом случае тонкие детали на изображении могут появляться из-за интерференционных эффектов или из-за наличия дополнительных максимумов и минимумов, сопровождающих на изображении основные максимумы интенсивности. Очевидно, что эти детали контраста не имеют прямого отношения к структурным особенностям объекта. Тончайшие детали распределения контраста на изображениях, полученных при выполнении условий (7.67), по-видимому, могут отражать реальные, хотя и опосредованные трансмиссионной функцией особенности кристалла только в том случае, если в достаточно больших трехмерных областях кристалла строго соблюдается однородное и периодичное строение объекта.

Выше отмечалось, что за меру разрешения на изображении отдельных деталей структуры объекта можно в качестве первого приближения принять полуширину функции  $t(r)$ . Эта константа достаточно верно отражает реальную ситуацию, когда ее величина меньше размеров элементарной ячейки. Если же эти величины оказываются соизмеримыми, то структурная интерпретация вариаций контраста становится достаточно проблематичной без применения методов моделирования изображений.

Первоначальные успехи высокоразрешающей электронной микроскопии связаны с изучением соединений, полученных путем синтеза из систем  $\text{Nb}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ . Основной структурной единицей этих соединений являются  $\text{MO}_6$ -октаэдры, которые соединяются друг с другом, как правило, через общие кислородные вершины (рис. 35). Структуры рассматриваемых соединений подразделяются на два типа. В одном из них основными структурными фрагментами являются двумерные блоки из  $m \times n$  октаэдров, где  $m$  и  $n$  – число октаэдров, соединенных общими вершинами в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 35). Блоки соединяются друг с другом через общие ребра октаэдров. Лежащие в одной плоскости блоки также связаны катионами с тетраэдрической координацией.

Каждая данная плоскость представлена совокупностью упорядоченно в двух измерениях чередующихся блоков и полых прямоугольных петель. Трехмерное распределение блоков таково, что все ребра каждого блока соседствуют с полыми петлями. Разные размеры блоков, а также различные варианты их взаимного сочленения определяют большое разнообразие структурных мотивов. На рис. 35 приведены некоторые примеры моделей с данным структурным типом. Для второго типа структур характерно наличие туннельных полостей при одинаковом способе сочленения октаэдров через общие вершины (см. рисунок).

Туннельные полости могут быть заселены катионами или вакантны. Разнообразие структур определяется концентрацией туннельных вакансий и способом их распределения. Отличительная особенность всех структур рассматриваемого типа та, что период повторяемости вдоль оси  $b$  одинаков и равен  $3,9 \text{ \AA}$ , тогда как два других параметра отличаются очень большими размерами, достигающими  $36 \text{ \AA}$ .

Естественно, что все электронномикроскопические исследования проводились для таких ориентировок кристаллов, при которых первичный пучок совпадал с осью  $b$ . При разрешающей способности  $3-4 \text{ \AA}$  можно было надеяться визуализировать детали атомного строения в пределах одной элементарной ячейки. Впервые это удалось сделать Иджима для соединения  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  [133]. На полученном им изображении четко выделяются темные пятна, соответствующие в структуре линиям сочленения блоков, вдоль которых на расстояниях, меньших разрешающей способности, располагаются, налагаясь друг на друга, атомы металла (табл. I, 1\*). Серые точки соответствуют позициям октаэдрических катионов, кратность которых равна единице. Светлые места отвечают минимумам электростатического потенциала.

Иджима и Аллпресс [138] провели исследование окислов Nb и W с туннельными структурами. Вначале исследовалось соединение с известным мотивом распределения туннельных катионов. Для него было получено изображение, которое с разрешающей способностью  $3,8 \text{ \AA}$  соответствовало проекции исследуемой кристаллической структуры. Затем в этих же экспериментальных условиях изучалось соединение  $2\text{Nb}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{WO}_3$ , структура которого не была установлена окончательно из-за того, что не был известен мотив распределения заселенных и пустых каналов. Анализ электронномикроскопического изображения позволил непринужденно определить кристаллическую структуру данного соединения (табл. II, 1). Это была первая структурная расшифровка, выполненная методом электронной микроскопии высокого разрешения.

Бурсилл и Вильсон [82] добились весьма существенного улучшения в разрешении структурных деталей путем уменьшения расходимости первичного пучка до  $2 \cdot 10^{-4}$  рад. и сведения к минимуму тепловых колебаний электронной пушки (отклонение от средней величины фокусировки составляло около  $50 \text{ \AA}$ ). Отметим, что работа проводилась с микроскопом, который характеризовался достаточно высокими значениями абберрационных коэффициентов ( $C_{sf} = 2,5 \text{ мм}$ ,  $C_{xp} = 2,0 \text{ мм}$ ), что, естественно, затрудняло получение изображений с очень высоким разрешением. В качестве объекта использовались тонкие кристаллы тетрагонального голландита  $\text{BaMgTi}_7\text{O}_{16}$  с параметрами  $a = 10,110$  и  $c = 2,986 \text{ \AA}$ , имеющего туннельную структуру с каркасным анионным строением (рис. 36). Каналы квадратной формы заполнены катионами

\* Таблицы I–XXIV приведены между с. 128–129.

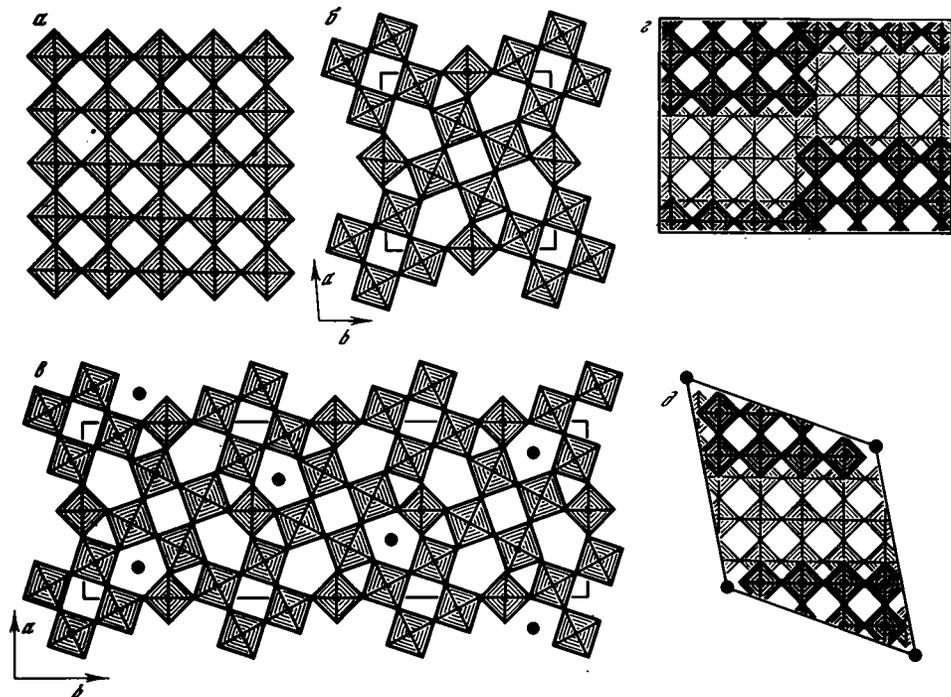


Рис. 35. Два типа структурных мотивов соединений, получаемых в системах  $\text{Nb}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

*a* – 5 x 5 блок октаэдров, соединенных общими вершинами; *b* и *в* – два варианта возможных "туннельных" структур с разным распределением пятиугольных каналов; *г* и *д* – два варианта структур кристаллографического среза, иллюстрирующих возможность разной упаковки 3 x 4 блоков октаэдров [68]

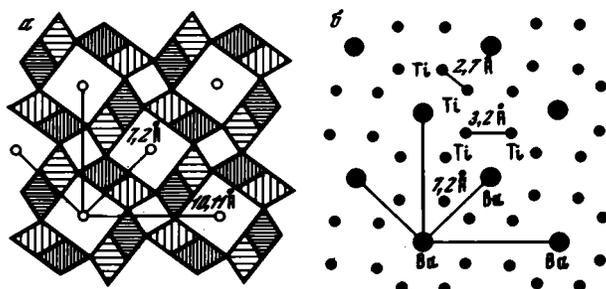


Рис. 36. Кристаллическая структура голландита

*a* – проекция вдоль [001], *б* – распределение атомов Ва и Тi в проекции вдоль [001] [82]

Ва. На рисунке показано распределение катионов в проекции на плоскость (001) и отмечены характерные расстояния Ва – Ва = 7,2 Å, Ti – Ti = 3,2 Å (I тип) и Ti – Ti = 2,7 Å (II тип).

Для того чтобы визуализировать рассмотренное катионное распределение на изображении, требовалось получить разрешение не хуже 2,7 Å, что значительно превышает разрешение в 3,8 Å, которое наблюдалось на снимках Ииджима и Аллпресса [138]. При оптимальной дефокусировке  $-1150 \text{ Å}$  и апертурной диафрагме  $c r_{\text{max}}^* = 0,5 \text{ Å}^{-1}$  авторы добились требуемого разрешения, что хорошо видно из соотношения контраста на изображении и помещенного рядом катионного распределения (табл. II, 2).

Один из существенных аспектов работы Бурсилла и Вильсона, который следует особенно подчеркнуть, состоит в том, что в ней продемонстрирована необходимость

изучения кристаллов с известной структурой для их использования в качестве своеобразных тестов на достигаемую разрешающую способность. Действительно, возможность наблюдения изображений кристаллов с одной и той же структурой в разных экспериментальных условиях позволяет оценить отдельно вклад каждого фактора в разрешающую способность, что несомненно способствует поиску оптимальных путей улучшения разрешения. В данной работе прослежено влияние на разрешающую способность расходимости первичного пучка, эффектов хроматической аберрации, дефокусировки и т.п.

В настоящее время происходит интенсивный рост нового экспериментального материала по изучению кристаллических структур самых разнообразных соединений, в том числе и минералов, методом электронной микроскопии высокого разрешения (см., например, [166]).

### ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ И РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

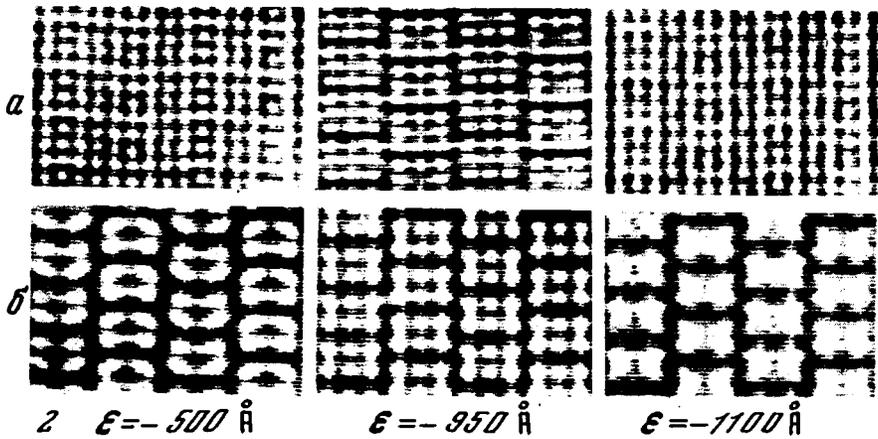
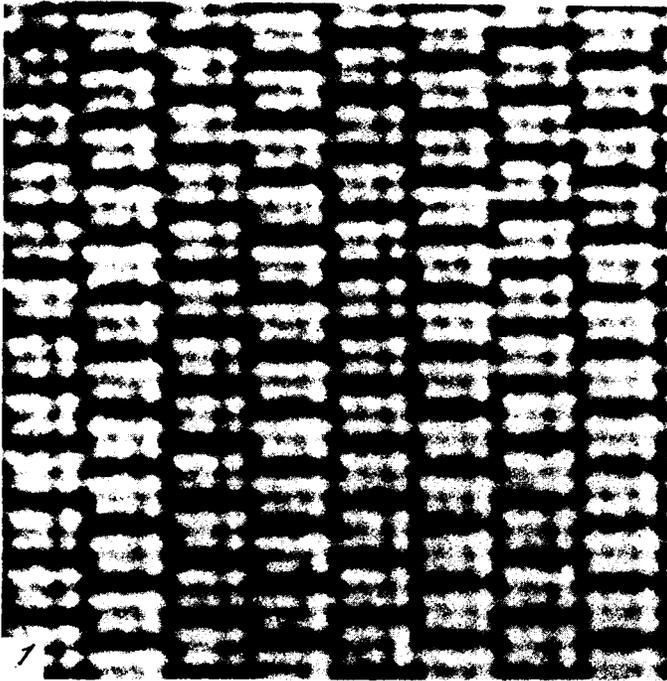
Основной вклад высокоразрешающей электронной микроскопии в структурную минералогию и кристаллохимию, так же как и в физику твердого тела, заключается в том, что с ее помощью оказалось возможным исследовать реальное строение объекта, включая самые разнообразные формы нарушений трехмерной периодичности и однородности кристаллических структур. Существовавшие ранее представления о природе дефектов в твердых телах, масштабы проявления которых соизмеримы с межатомными или межплоскостными расстояниями, основывались на косвенных методах анализа структуры кристаллических веществ и поэтому часто носили гипотетический характер. Присутствие в кристаллических веществах различных дефектов проявляется в дифракционных картинах весьма сложным образом в форме диффузного рассеяния или селективного размывания дифракционных максимумов с определенными индексами. Поскольку влияние дефектов обычно "размывается" по всему обратному пространству, интенсивность соответствующих дифракционных эффектов часто оказывается незначительной.

Для интерпретации дифракционных картин от кристаллов с дефектами разработаны специальные методы, но и с их помощью удается получить лишь достаточно общие представления о природе дефектов, их концентрации и характере распределения. Причем все эти характеристики оказываются усредненным по объему дифракционных кристаллов.

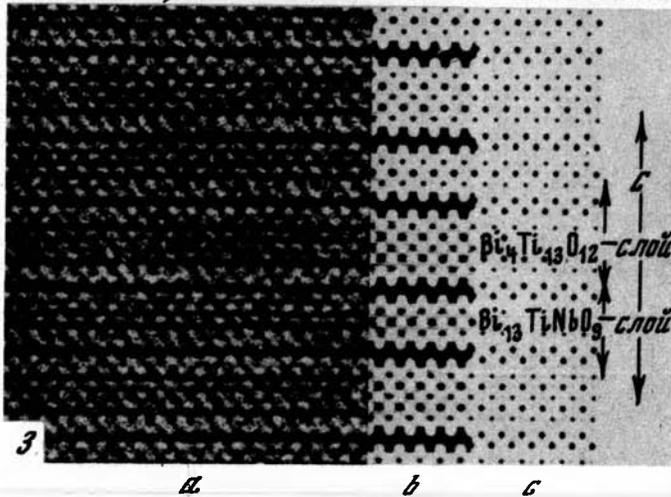
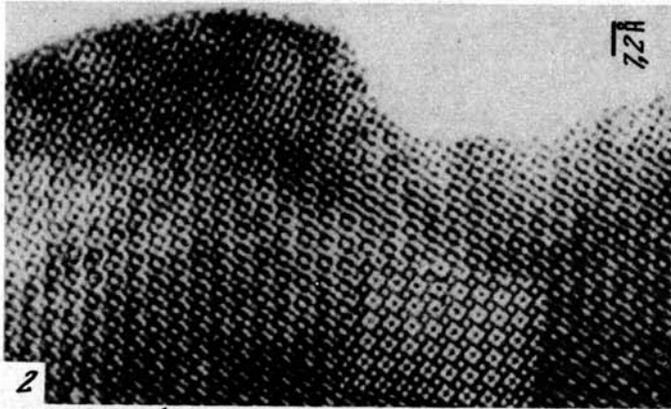
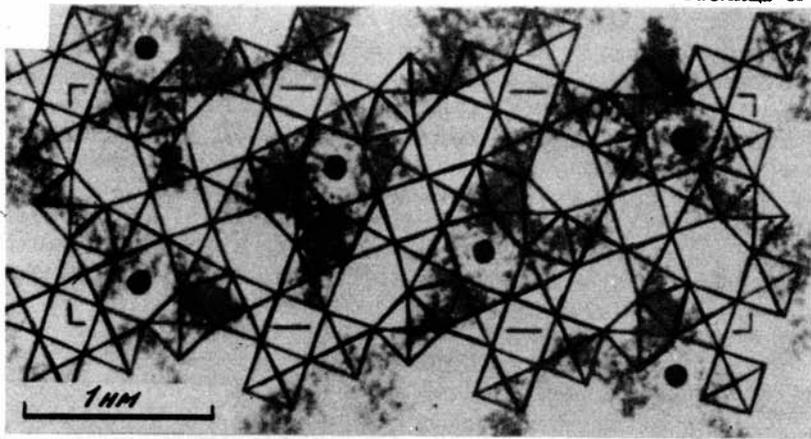
Принципиально иная ситуация возникла в связи с использованием методов электронной микроскопии. Широко известна роль дифракционного контраста в установлении природы таких дефектов, как дислокации, дислокационные сетки, дефекты упаковки, микровключения и др. [58].

Новый уровень в изучении дефектов достигнут в результате применения высокоразрешающей электронной микроскопии. Оказалось, что на выходе из тонкого кристалла волна несет локальную информацию о строении колонки шириной, равной разрешающей способности. При определенных условиях эксперимента электроны, покинувшие различные участки нижней поверхности кристалла, не перекрываются и не взаимодействуют в плоскости изображения, обеспечивая тем самым визуализацию как периодической части кристалла, так и изолированных групп атомов. Не выявляются лишь те отклонения от трехмерной периодичности, которые ориентированы вдоль первичного пучка электронов.

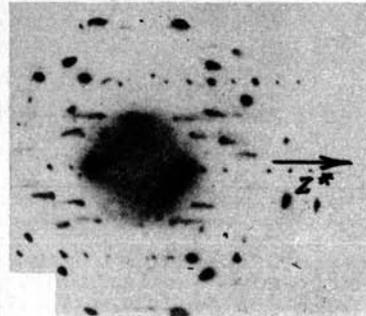
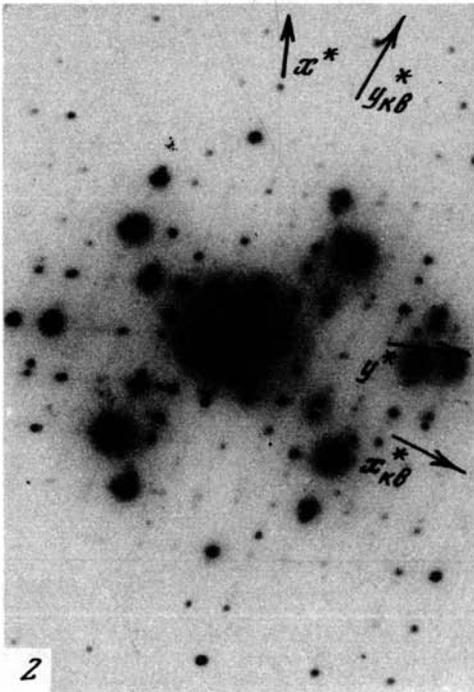
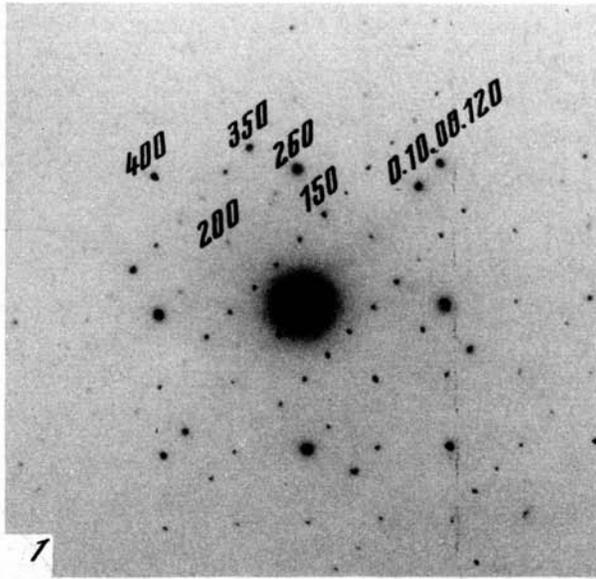
В этих условиях обеспечена возможность анализировать нарушения однородности и периодичности кристаллических веществ, размеры которых определяются отдельной вакансией, межатомным расстоянием, частью ячейки или несколькими элементарными ячейками. Поэтому не удивительно, что с помощью электронной микроскопии высокого разрешения установлены самые разнообразные формы проявления порядка — беспорядка в строении кристаллических веществ, получены принципиально новые данные о механизме структурных трансформаций и т.д. [82 — 85, 134 — 140, 164]. При этом, однако, следует иметь в виду, что каждая данная электронномикроскопическая картина отражает конкретное строение лишь одного очень маленького



Прямое электронномикроскопическое изображение проекции структуры  $Ti_2Nb_{10}O_{27}$  [133] (1) и расчетные изображения проекции структуры  $Ti_2Nb_{10}O_{27}$  при разных  $\Delta f$  с учетом (а) и без учета (б) хроматической аберрации [115] (2)

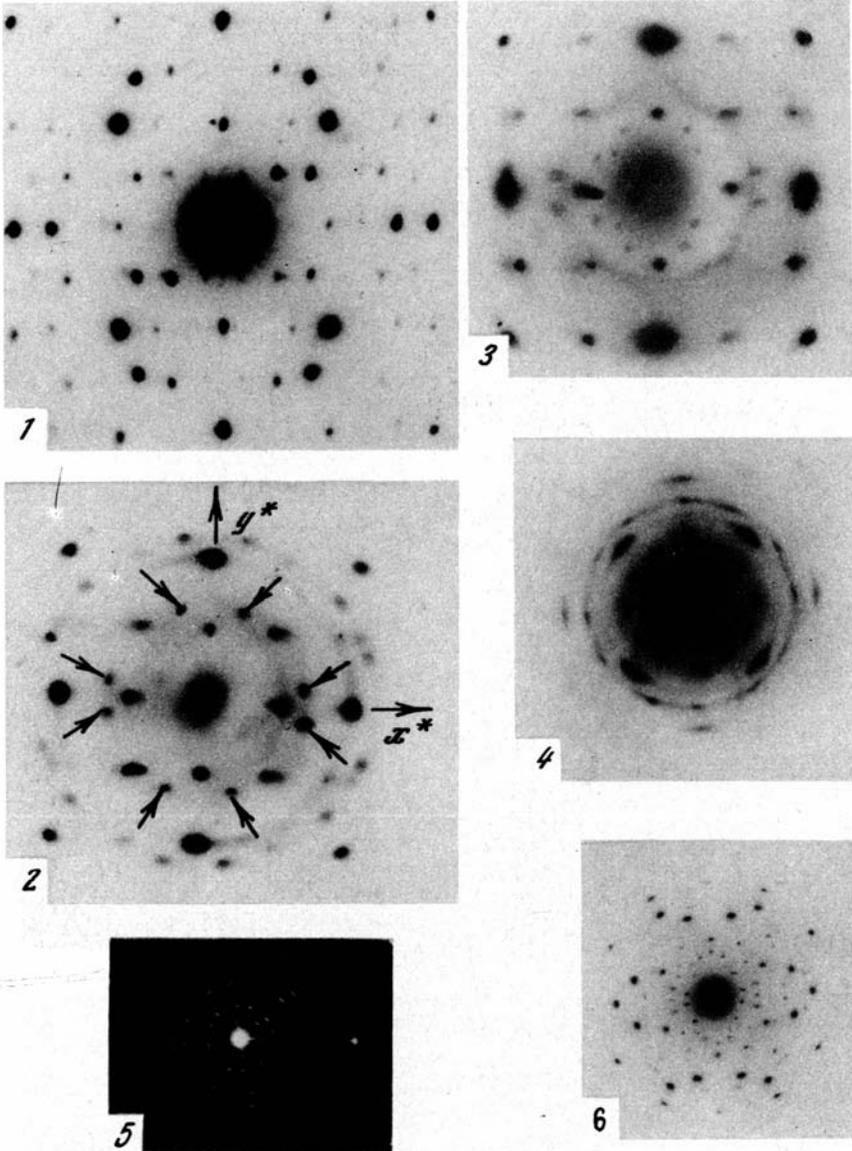


Пример прямого определения структуры  $2Nb_2O_7 \cdot 7WO_3$  на основе анализа высокоразрешающего электронномикроскопического изображения [138] (1); прямое электронномикроскопическое изображение проекции структуры голландита, полученное с разрешением порядка  $2,5 \text{ \AA}$ ; показана врезка изображения структуры, полученного расчетным методом [82] (2); высокоразрешающее электронномикроскопическое изображение (a), расшифровка наблюдаемого контраста (b) и идеализированная модель структуры смешанослойного минерала  $Bi_7Ti_4NbO_{21}$  (3, c) [130]



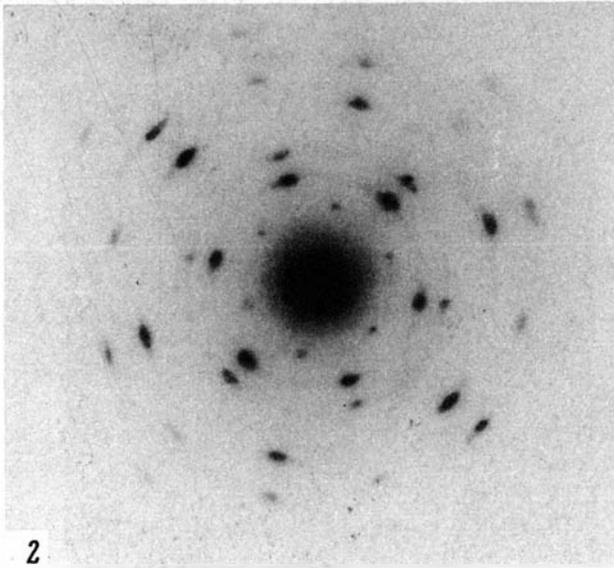
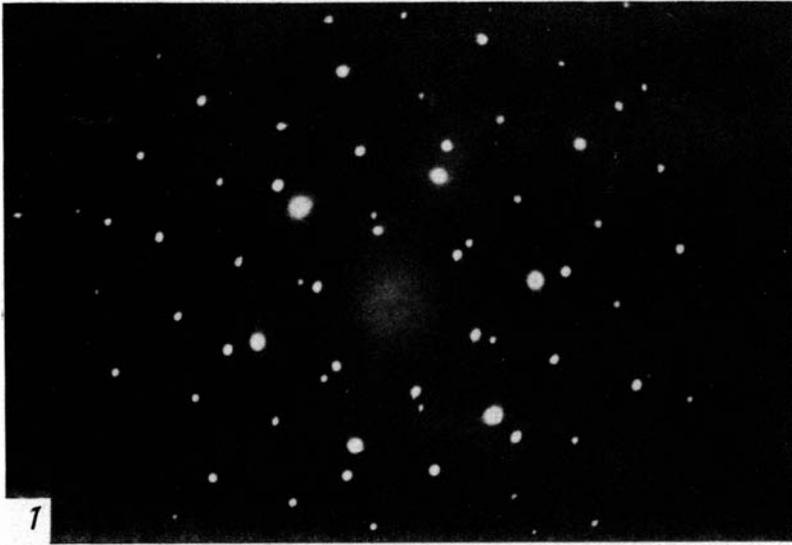
Точечные электронограммы от микрокристаллов

1 — изометричной разновидности тоцилинита с рефлексами  $hko$ ; 2 — игольчатой разновидности тоцилинита с рефлексами  $hko$ ; 3 — то же, но с иным отношением интенсивностей рефлексов  $hko$ , принадлежащих псевдокубической и ромбической системам; 4 — тоцилинита I, содержащие рефлексы  $hol$  и  $ool$



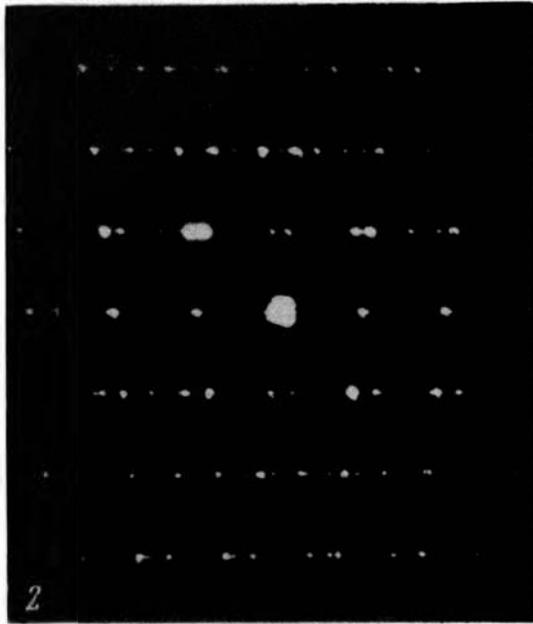
Точечные электронограммы от микрокристаллов

1 — точилинита I, в структуре которого отсутствует соразмерность между бруситовыми и сульфидными слоями; 2 — точилинитоподобной фазы I; 3 — точилинитоподобной фазы II; 4 — двойника фазы I, индивиды которой развернуты относительно друг друга на  $90^\circ$ ; 5 — трехкомпонентного смешанослойного минерала, содержащего рефлексы *ool*; 6 — двойников точилинита I, развернутых относительно друг друга на  $120^\circ$

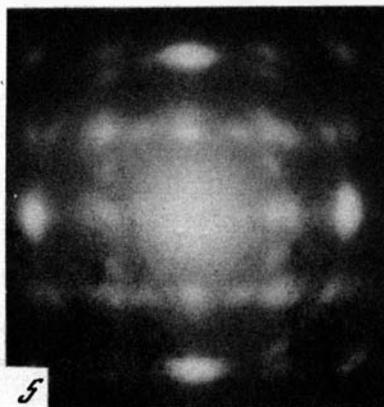
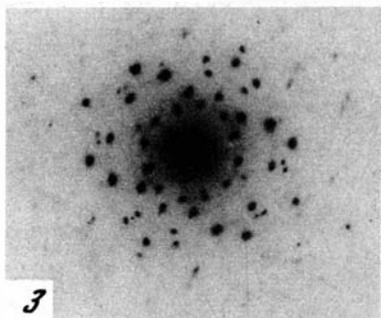
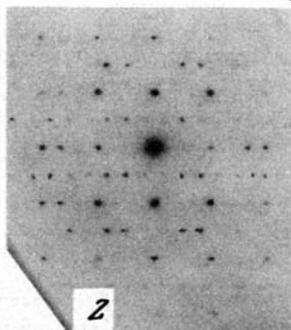
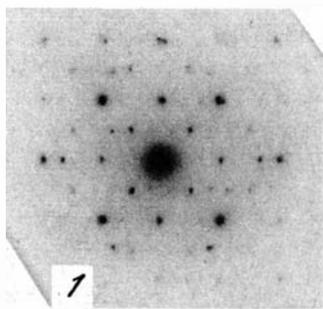


Точечные электронограммы от микрокристаллов валлериита

1 — из Норильска, 2 — с упорядоченным распределением катионов в бруситовых слоях структуры

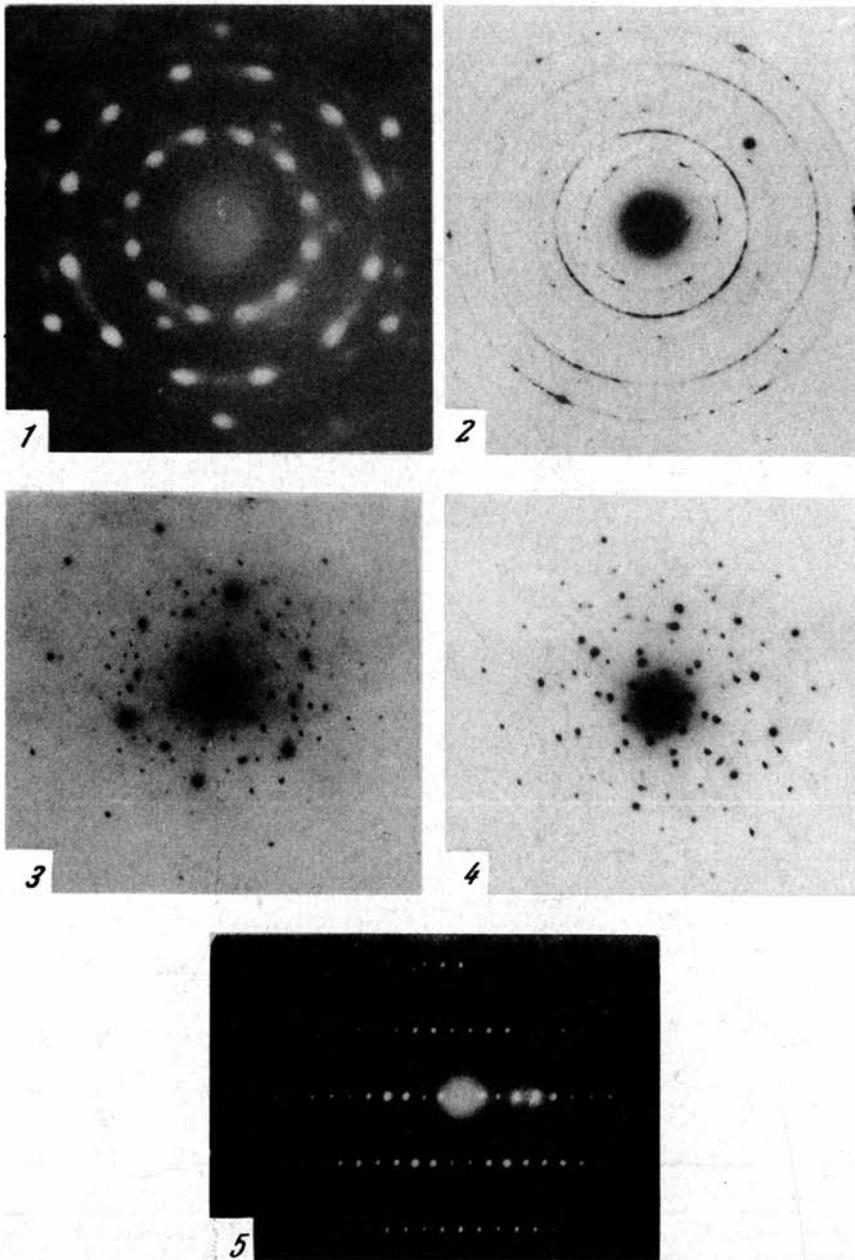


Точечные электронограммы от микрокристаллов  
1 – валлериита из Швеции, 2 – двойника F-купферита



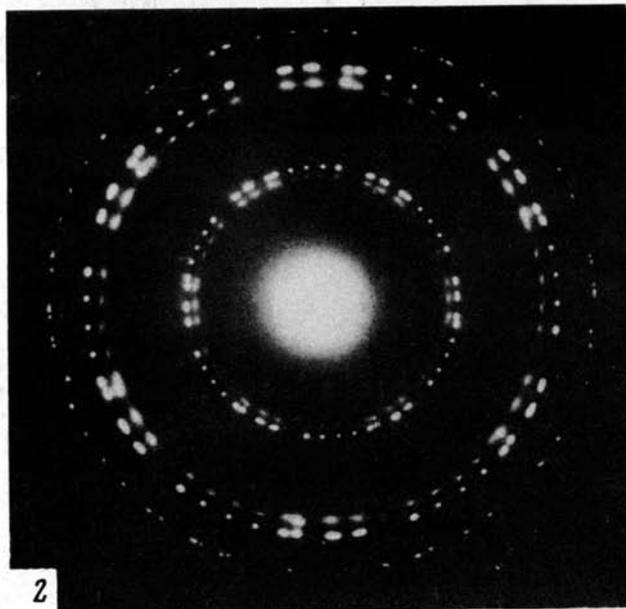
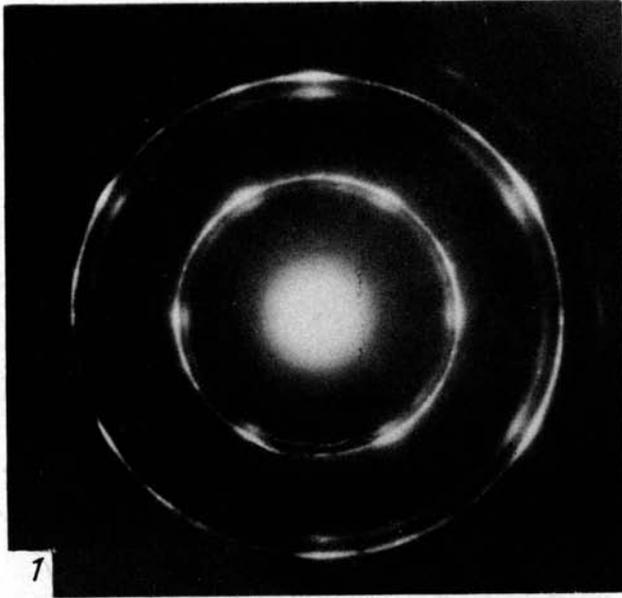
Точечные электронограммы от микрокристаллов

1 – точилинита I с распределением вакансий в сульфидных слоях по шахматному закону, 2 – точилинита I с равномерным распределением вакансий по тетраэдрам сульфидных слоев, 3 – содержащего две сульфидные компоненты – точилинитовую и валлеритовую, 4 – макинавита с рефлексами  $hko$ , 5 – содержащих две сульфидные компоненты – фазы I и валлерита соответственно

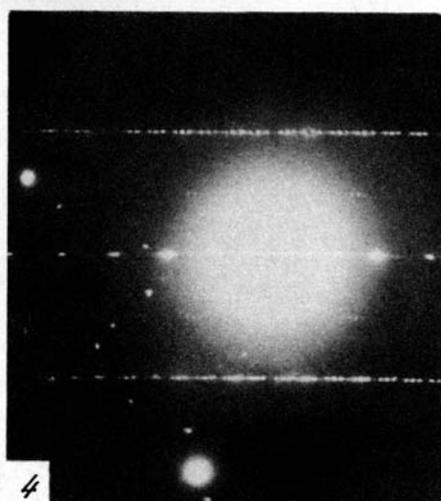
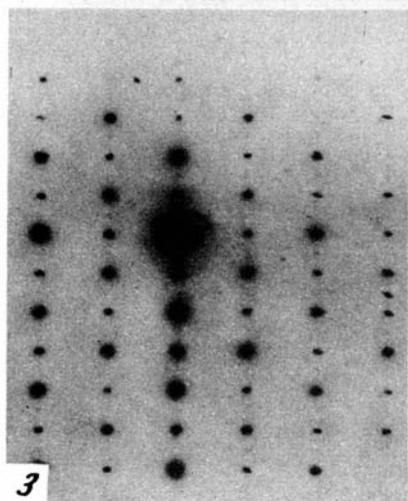
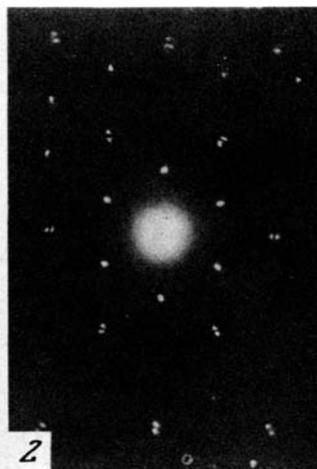
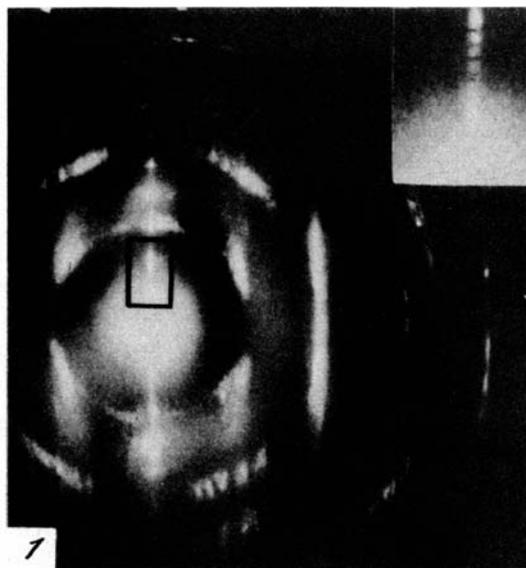


## Точечные электронограммы микрокристаллов

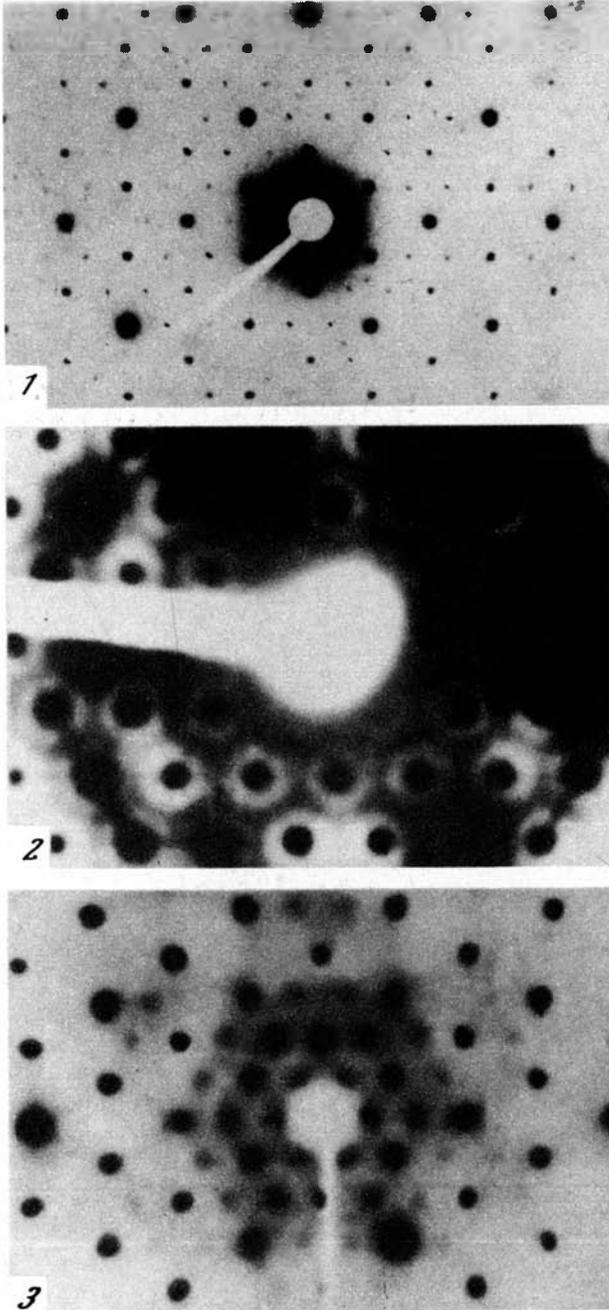
1 – валлериита, в структуре которого при фиксированной ориентировке бруситовых слоев сульфидные слои развернуты относительно друг друга на  $30^\circ$ , а их оси  $a_{\text{сул}}$  образуют углы  $\pm 7,5^\circ$  с осью  $a_{\text{бр}}$ ; 2 – валлериита, в структуре которого реализуется равная степень взаимной разориентировки сульфидных и бруситовых слоев; 3 – валлериита с упорядоченным распределением катионов в бруситовых слоях с необычной взаимной ориентировкой сульфидной и бруситовой компонент ( $a_{\text{бр}} = a_{\text{бр}} \sqrt{3}$  параллельно  $a_{\text{сул}}$ ); 4 – трехкомпонентного смешанослойного минерала, содержащего последовательно чередующиеся слои талька, брусита и сульфида железа; 5 – четырехрядного ленточно-цепочечного силиката



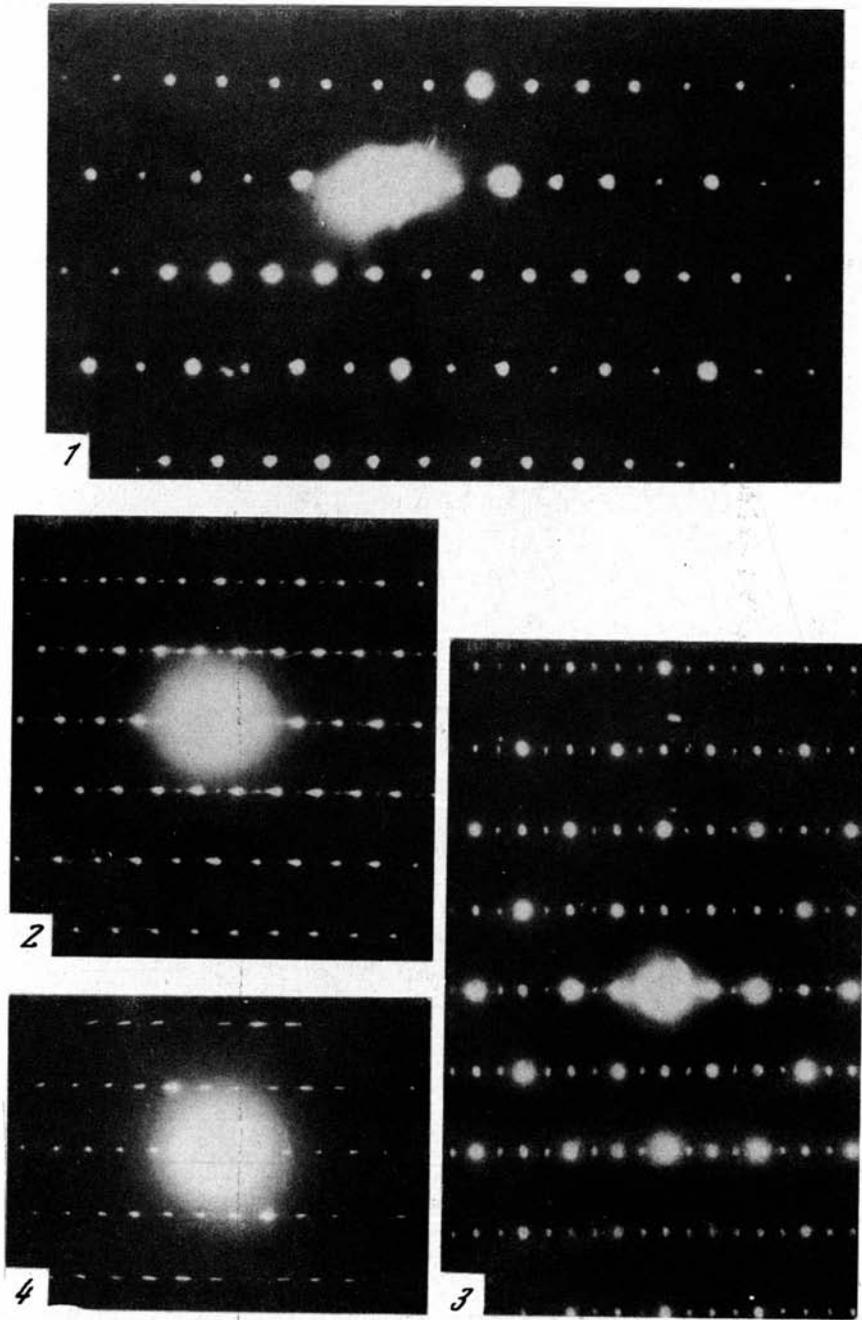
Микродифракционные картины (1 и 2) Co-Ni-асболана с рефлексами  $hko$  двух несоизмерных подрешеток [60]



Точечные электронограммы от микрокристаллов смешанослойного хлорит-разбухающего хлорита, содержащие рефлексы  $hk$  (1) и  $ool$  (2), Fe-купферита с рефлексами  $okl$  (3), двойника палыгорскита (4)

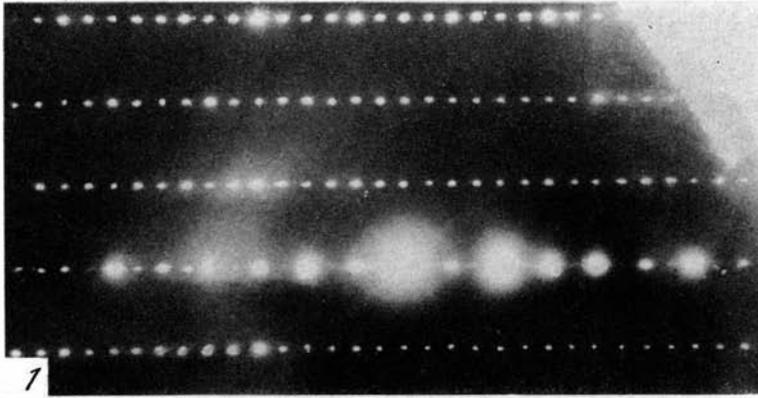


Точечные электронограммы микрокристаллов Na-слоды, содержащие сверхструктурные рефлексы (1), электронограмма Ва-иллита с интенсивным диффузным рассеянием в форме "пчелиных сот" [72] (2) и дифракционная картина вермикулита, содержащая сверхструктурные пятна, представляющие "след" сечения сферой Эвальда диффузных стержней с непрерывным вдоль оси  $c^*$  распределением интенсивности при  $z^* = 0$  [62] (3)

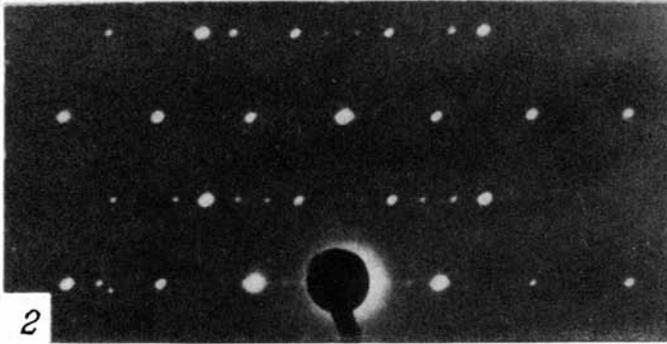


Точечные электронограммы от микрокристаллов F-купфферита

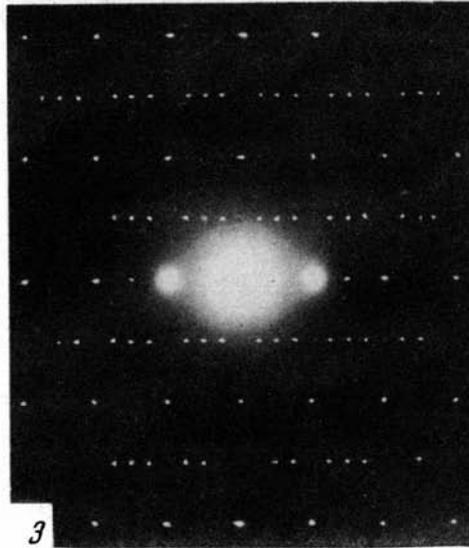
1 — с рефлексами  $hkh$  2 — с рефлексами  $hkh$  одного из индивидов двойника, 3 — с рефлексами  $okl$  одного из индивидов двойника (см. пояснение в тексте), 4 —  $(110)^*$  плоскость палыгорскита



1



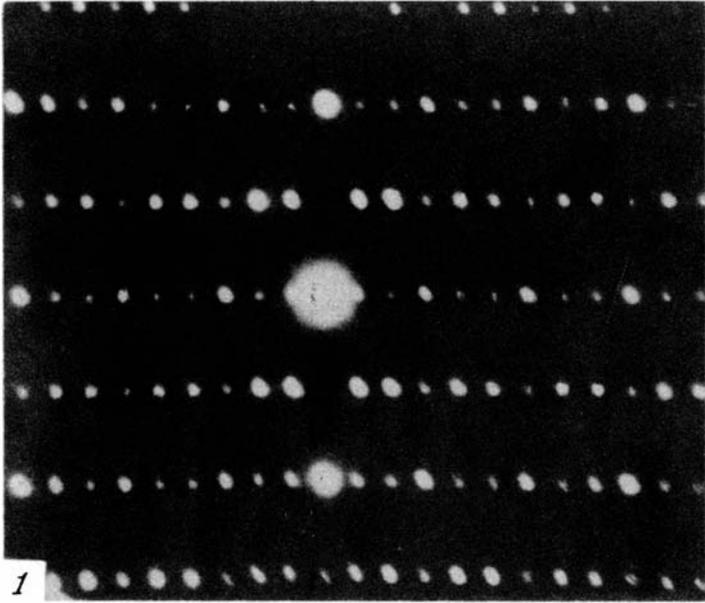
2



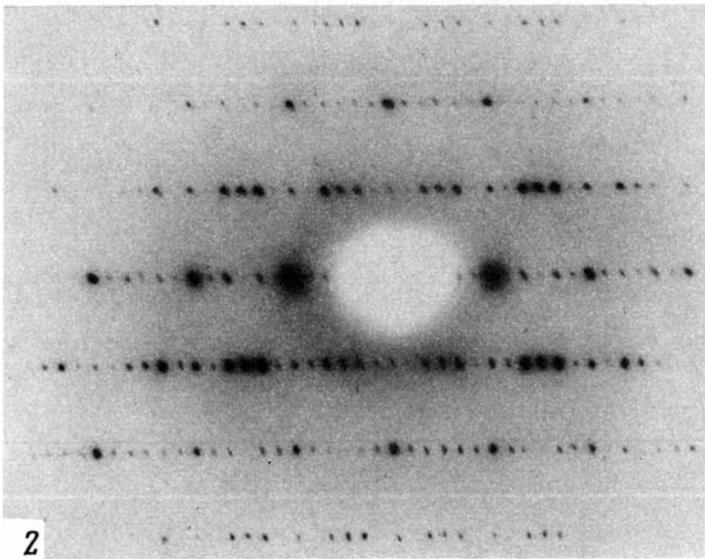
3

Точечные электронограммы микрокристаллов

1 – F-купферита с рефлексами  $okl$ , 2 – трехрядного силиката с рефлексами  $\bar{h}kh$ , 3 – двойника палыгорскита



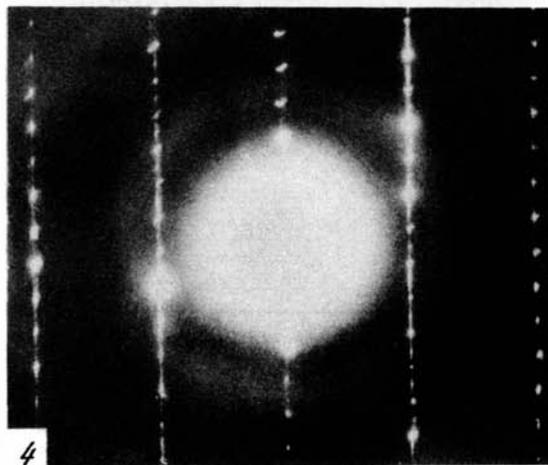
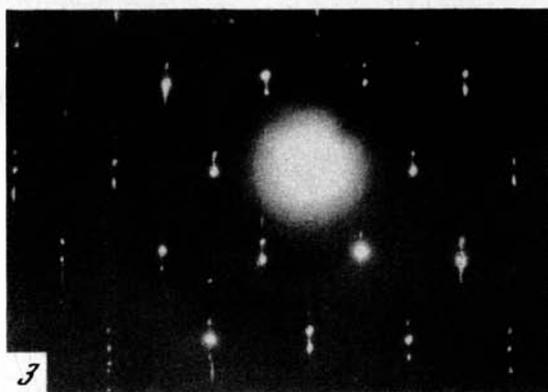
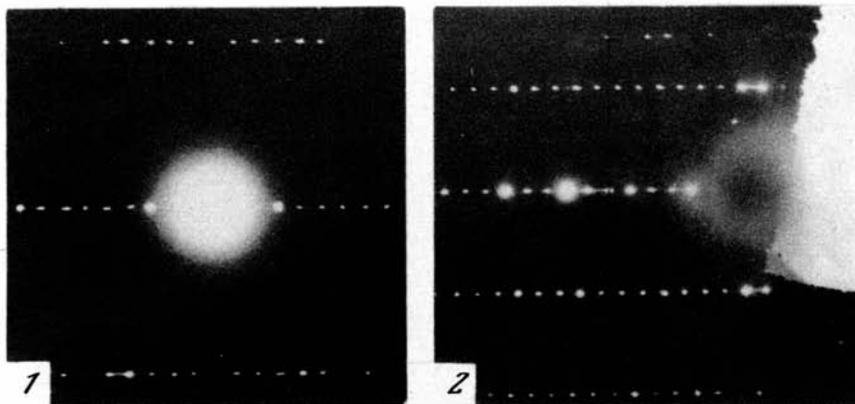
1



2

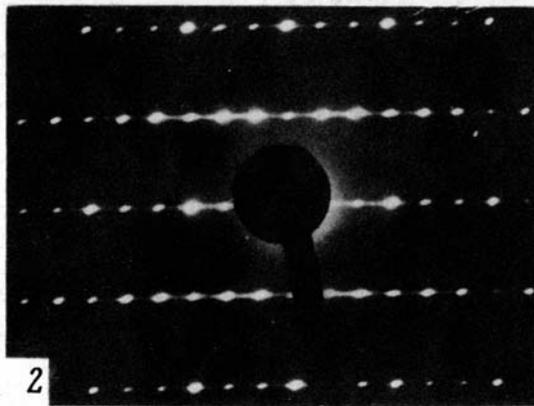
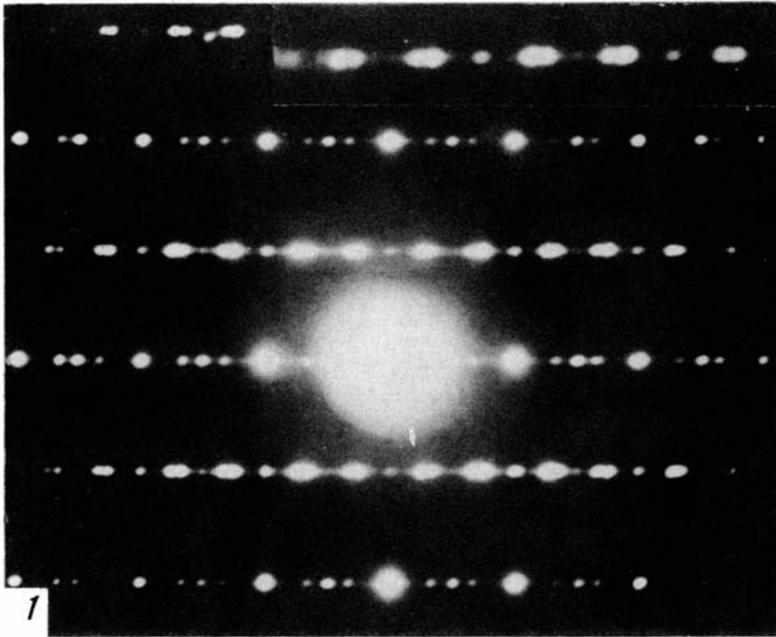
Точечные электронограммы микрокристаллов

1 — трехрядного силиката с рефлексами  $0kl$ , 2 — двойника трехрядного силиката с рефлексами  $0kl$  и  $\bar{h}kh$

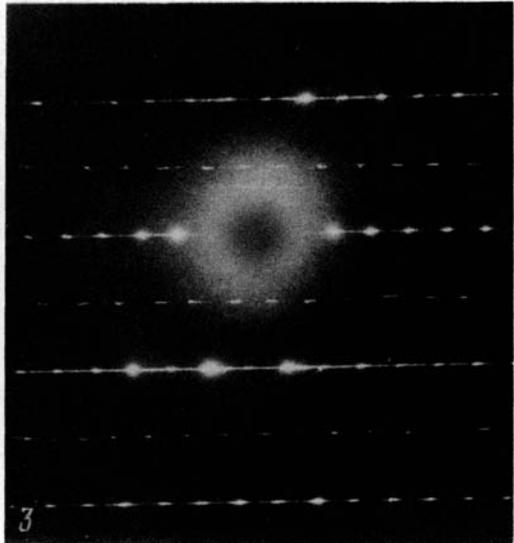
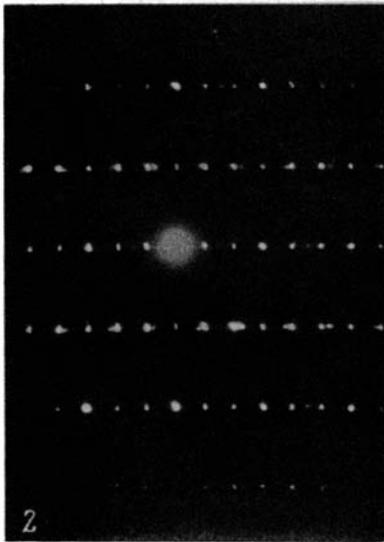
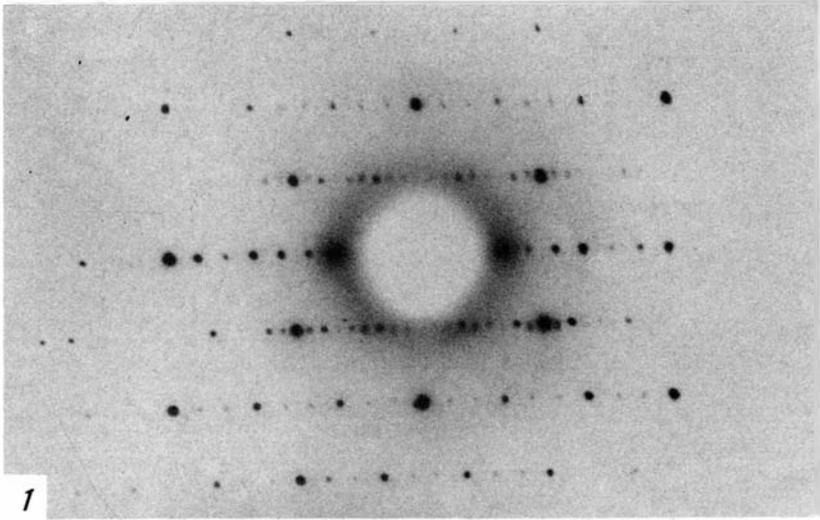


Точечные электронограммы микрокристаллов, отображающие

1 – сечение  $(302)^*$  Со-содержащего трехрядного силиката, 2 – сечение  $(201)^*$  Na-Mg-трехрядного силиката, 3 – сечение  $(818)^*$  Na-Mg-трехрядного силиката, 4 – наложение дифракционных картин от двойника при направлении первичного пучка вдоль оси  $b$

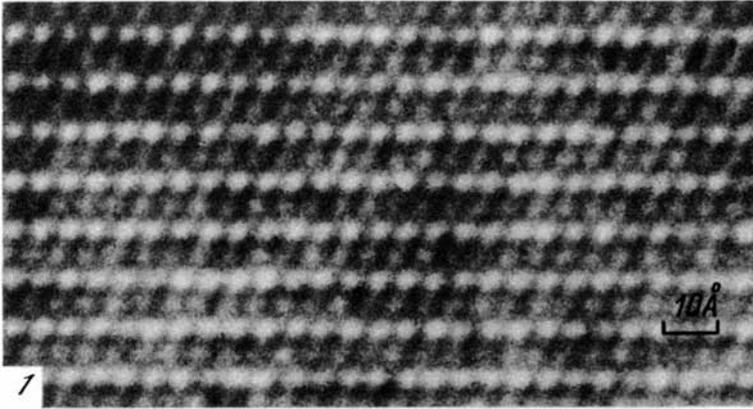


Электроннограммы сростка двух- и трехрядного силикатов с примерно равным содержанием обоих компонентов (1), микрокристалла трехрядного силиката с большим числом дефектов Водсли (2)

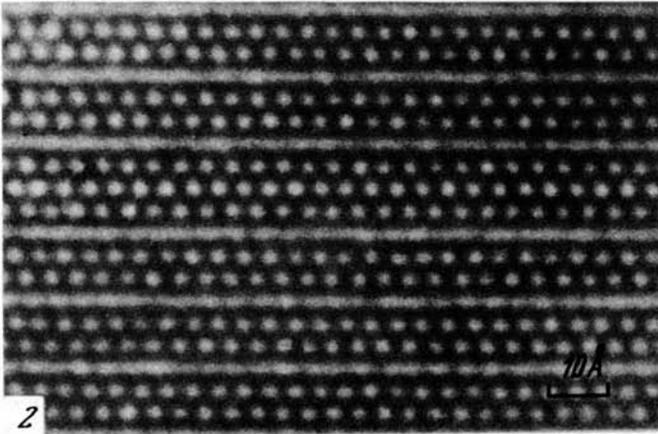


Точечные электронограммы микрокристаллов

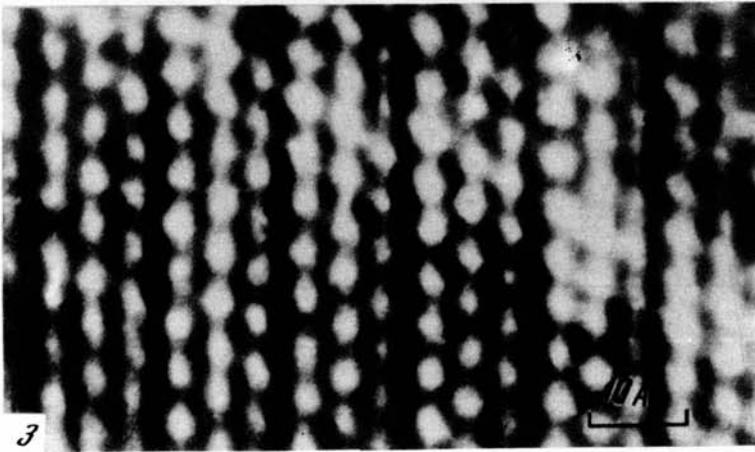
1 — атлантита с рефлексами  $\bar{h}kh$ ; 2 — сровка двух- и трехрядного силикатов с преобладанием амфиболовой составляющей; 3 — Fe-купферита, отображающая плоскость  $(021)^*$ ; рефлексы вытянуты вдоль оси  $a^*$  из-за многократного двойникования



1



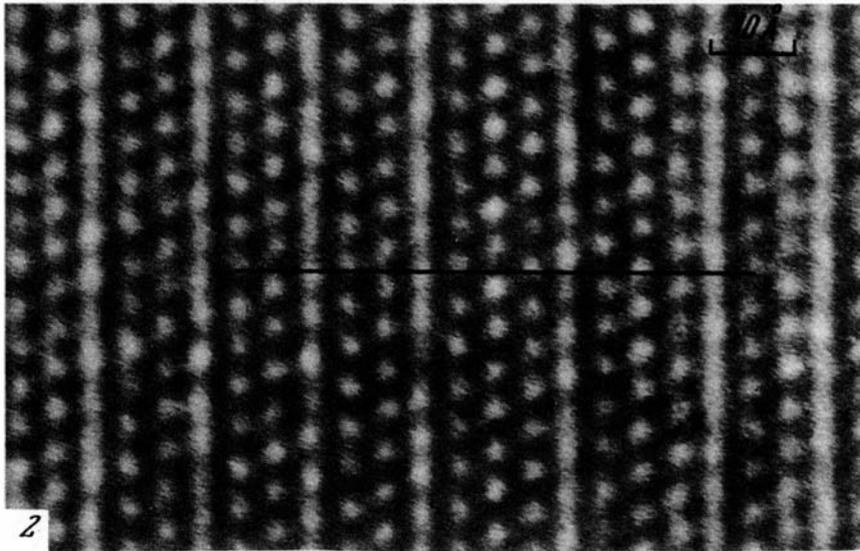
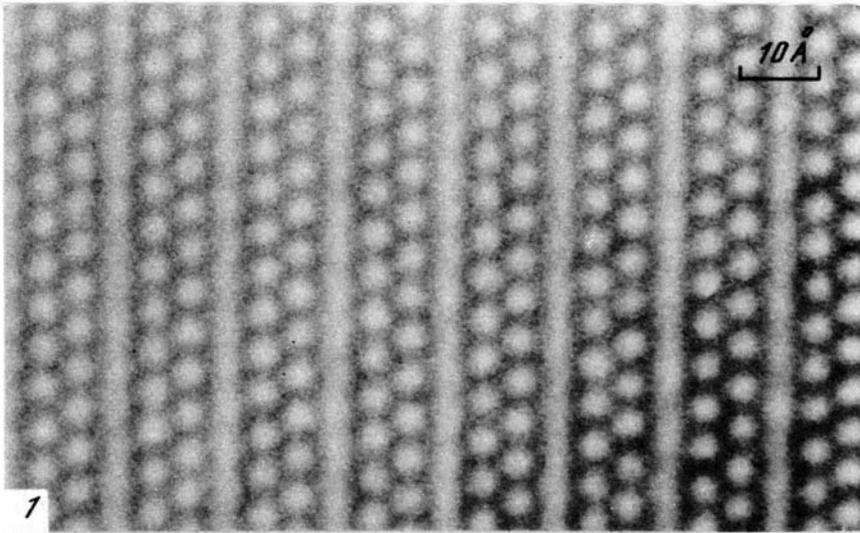
2



3

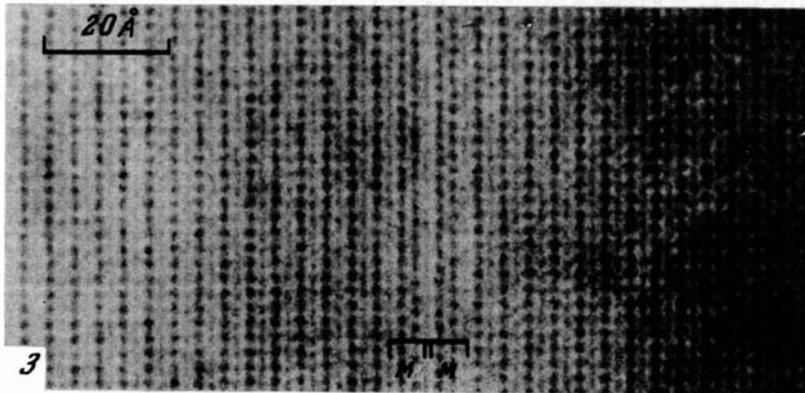
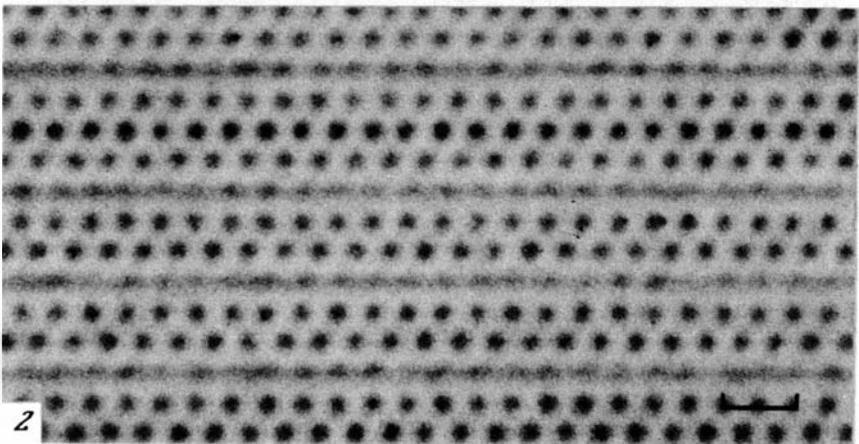
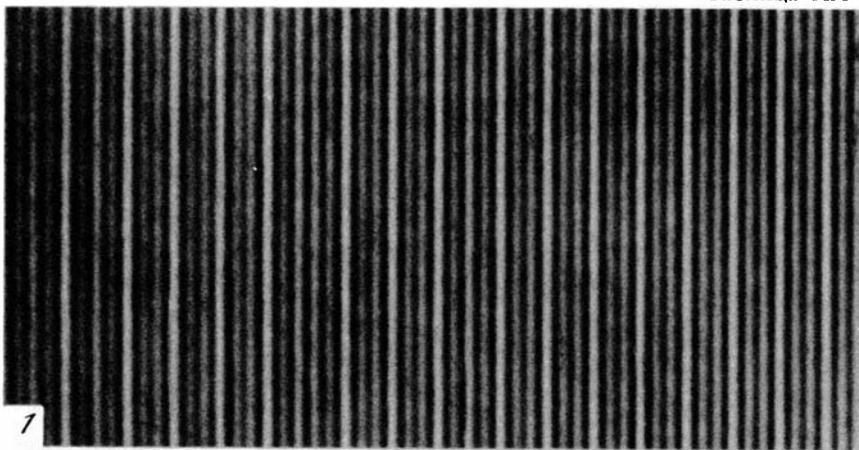
**Высокорастворяющие изображения кристаллов**

1 — амфибола при направлении первичного пучка вдоль оси  $a$ ; 2 — трехрядного силиката, содержащего единичную колонку четырехрядных 2:1 стержней (первичный пучок направлен вдоль оси  $a$ ); 3 — трехрядного силиката при направлении первичного пучка вдоль  $[101]$



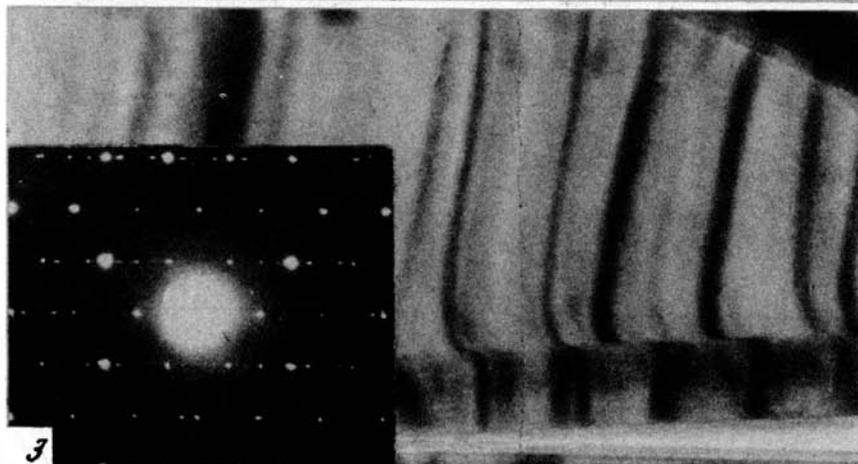
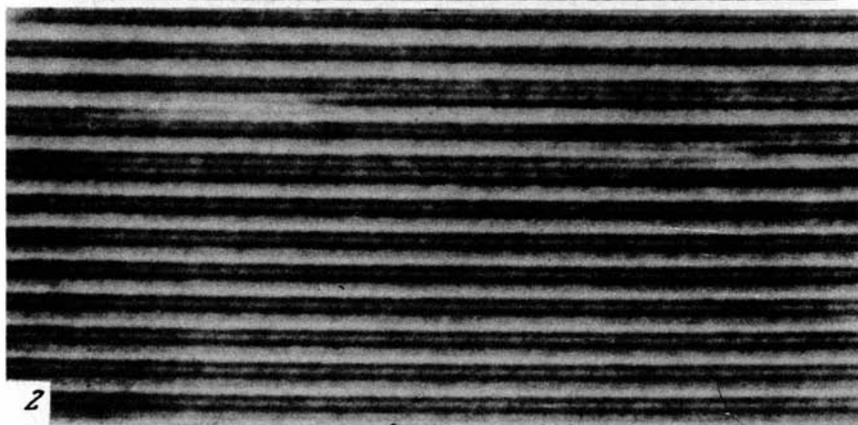
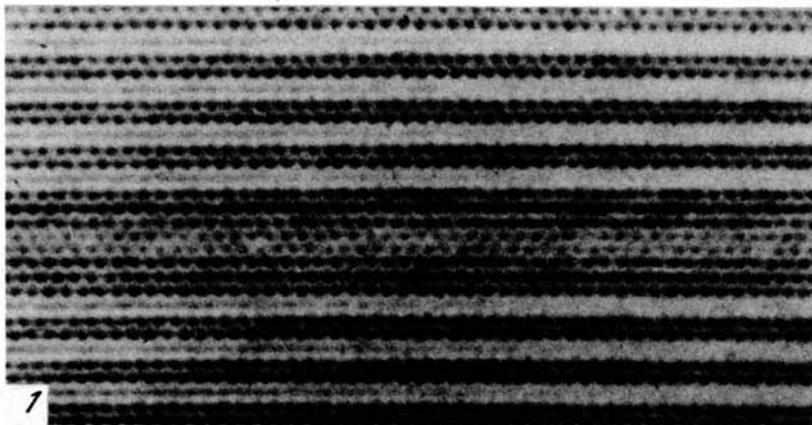
**Высокоразрешающие изображения кристаллов**

*1* – трехрядного силиката при направлении первичного пучка вдоль оси *a*; *2* – трехрядного силиката, содержащего пару смежных колонок четырехрядных 2 : 1 стержней



**Высокоразрешающие изображения кристаллов**

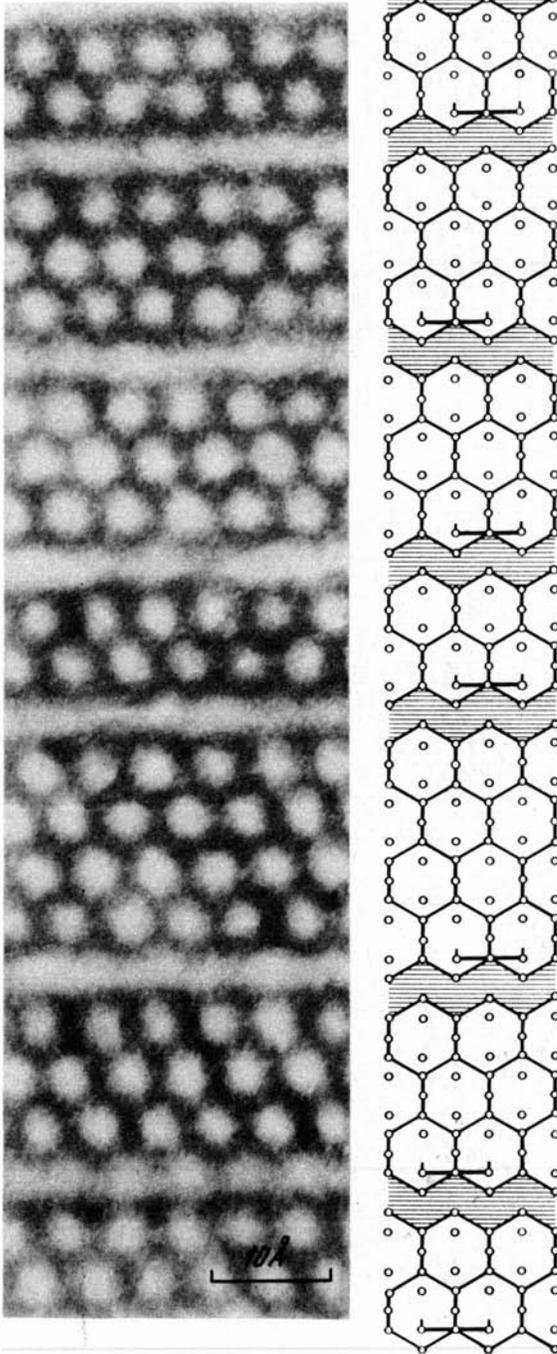
1 – трехрядного силиката, содержащего колонки четырех- и пятирядных 2:1 стержней (однородный полосчатый контраст); 2 – трехрядного силиката, содержащего колонку четырехрядных стержней; из трех параллельных оси с линейных рядов темных пятен (обратный контраст) выделяется по плотности почернения средний ряд; 3 – амфибола [132]



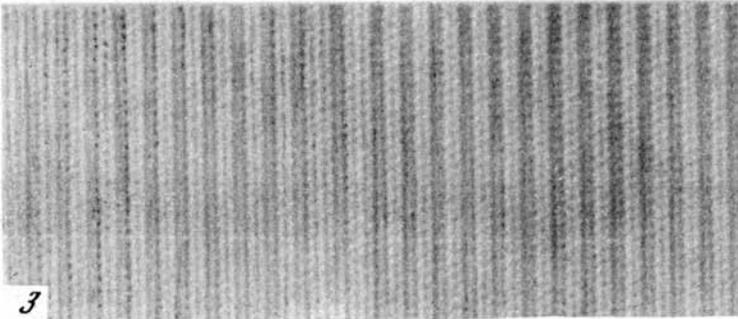
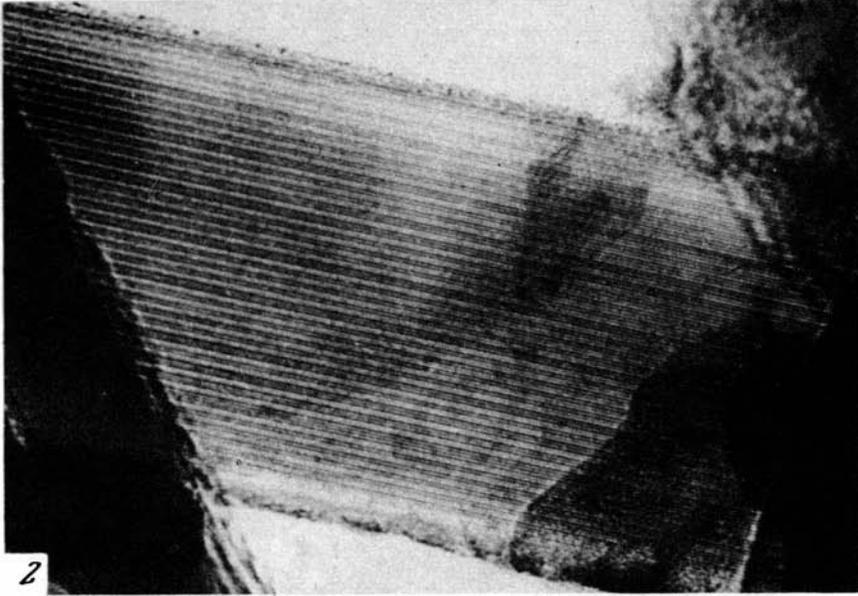
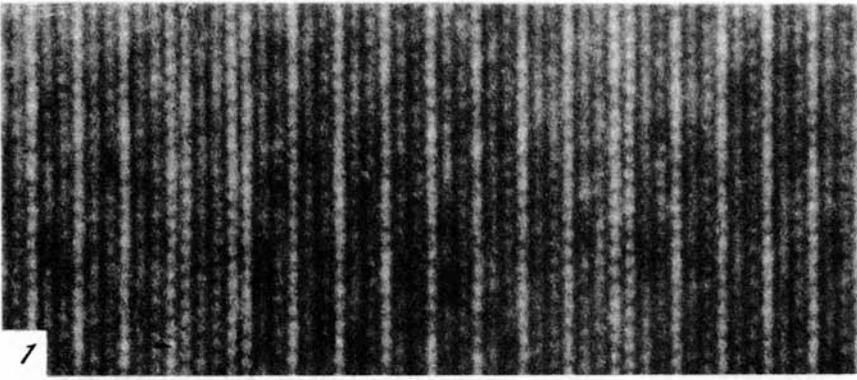
**Высокоразрешающие изображения кристалла**

1 – трехрядного силиката, содержащего дефектную колонку девятирядных 2:1 стержней; 2 – трехрядного силиката, в коротком 2:1 стержни одной ширины переходят в 2:1 стержни другой ширины; 3 – изображение в режиме дифракционного контраста фаз – смектита и трехрядного силиката, сочленяющихся в одном кристалле, и микродифракционная картина, полученная по границе стыковки этих фаз

Таблица XXII

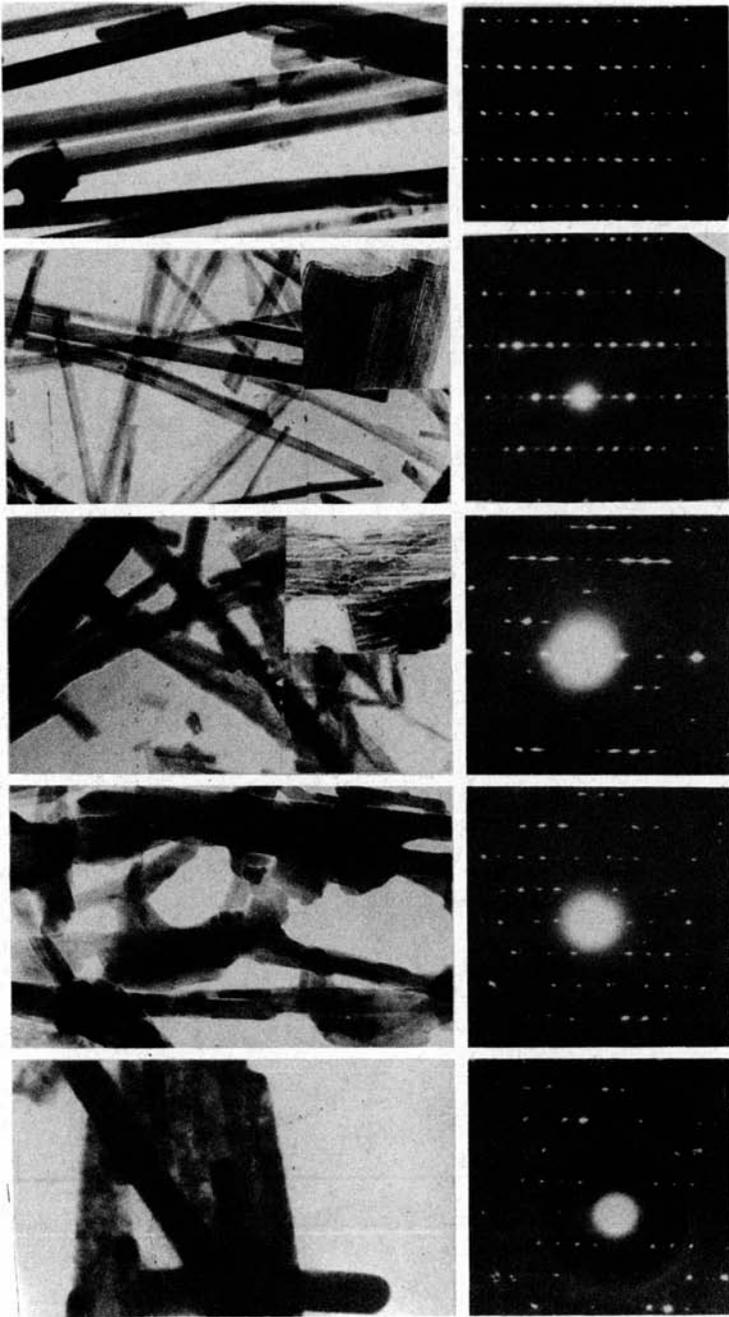


Соответствие между изображением и структурой ленточно-цепочечного силиката, содержащего 2:1 стержни разной ширины



Высокоразрешающие изображения кристалла

1 — трехрядного силиката, содержащего встройки колонок из пироксеновых стержней; 2 — со смешанной структурой; 3 — трехрядного силиката с аномальным распределением контраста



Электронномикроскопические изображения и соответствующие микродифракционные картины микрокристаллов трехрядного силиката, прокаленного в интервале температур 500–1100°C через интервал 100°C

участка объекта. Поэтому требуются многократные наблюдения, чтобы была уверенность в том, что установленный тип дефектов характерен для данного соединения.

В литературе число работ, посвященных изучению природы дефектов в кристаллических телах, постоянно увеличивается (см., например, [166]). Поэтому иллюстрацию возможностей высокоразрешающей электронной микроскопии ограничим рассмотрением лишь нескольких примеров.

Наказава с соавторами [159], а затем Пайре и Бусек [164] непосредственно наблюдали распределение вакансий [точнее — спроектированных на плоскость (001) рядов вакансий] в структуре пирротинов  $Fe_{1-x}S$ , используя при этом свето- и темнопольные изображения. Ииджима [135, 136] обнаружил эффект упорядоченного расположения точечных дефектов на изображениях нестехиометричных кристаллов  $Nb_{1-x}O_{2.6}$ .

Недавно Хашимото с соавторами [129] удалось зафиксировать индивидуальные замещения атомов золота на атомы алюминия. Этот результат — еще одно свидетельство уникальных возможностей современной электронной микроскопии в изучении реальной структуры кристаллов.

Бусек и Ииджима [83–85] установили распространенность дефектов упаковки в энстатах и антифазных доменов в структуре некоторых амфиболов, скаполите и т.п. Они обнаружили встройки клиноэнстатита шириной в несколько элементарных ячеек в матрице ортоэнстатитовой структуры. По характеру изменения контраста на изображении кристаллов кордиерита эти авторы сделали вывод об упорядоченном распределении Si и Al по тетраэдрическим позициям структуры. Геолого-минералогическая значимость изучения природы дефектов в минералах, их связь с термальной историей, составом и структурой минералов детально освещены в монографии под редакцией Венка [112].

Конкретные примеры анализа дефектов в структуре минералов методом высокоразрешающей электронной микроскопии приведены во второй части этой книги.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩИХ ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ ДЛЯ ЗАДАННЫХ СТРУКТУРНЫХ МОДЕЛЕЙ

При анализе кристаллов с неизвестной структурой и не контролируемой толщиной существует вероятность того, что даже при оптимальной дефокусировке можно получить периодическое изображение, непосредственно не связанное со структурным мотивом исследуемого образца. Поэтому в общем случае интерпретация контраста на электронномикроскопических изображениях достаточно сложна и не всегда поддается однозначному решению. В этих условиях особую роль приобретает моделирование электронномикроскопических изображений для заданных структурных моделей. Выше отмечалось, что основой такого моделирования является метод численных расчетов, основанный на использовании той или иной формулировки многоволновой динамической теории.

Наибольшее распространение получил рассмотренный в предыдущей главе метод численных расчетов, предложенный Гудманом и Муди [124], а затем модифицированный и улучшенный рядом других авторов [143]. Для известной кристаллической структуры этот метод позволяет вычислить трансмиссионную функцию  $q(x, y)$ , характеризующую амплитудное распределение волн на выходе из плоскопараллельного кристалла конечной толщины, и дифракционную функцию  $Q(x^*y^*)$ , описывающую амплитудное распределение в координатах обратного пространства. С помощью выражений (7.26), (7.62) и (7.63), учитывающих эффекты сферической и хроматической aberrаций, апертурной диафрагмы, дефокусировки и расходимости первичного пучка, рассчитывают функцию  $\Psi(x, y)$ , квадратичные значения которой характеризуют распределение интенсивности на моделированном электронномикроскопическом изображении, ценность которого в том, что его можно непосредственно сравнивать с наблюдаемым экспериментально. С помощью данного метода выполнены расчеты дифракционных картин и получены моделированные изображения для ряда объектов

[68, 82, 137, 152, 178]. Следует подчеркнуть, что практическое решение данной задачи в ее полном объеме даже с помощью самой современной техники из-за большого объема вычислений пока ограничено толщиной кристалла порядка 150–200 Å.

В этих условиях часто более оправданным представляется использование при расчетах различных приближений. Наиболее распространены приближения фазовой решетки и зарядовой плотности. Примером успешного проведения расчетов в приближении фазовой решетки может служить работа Фиджеса [115]. В этом приближении предполагается, что амплитудное распределение рассеянной волны на нижней поверхности кристалла толщиной  $t$  с известным приближением описывается функцией  $\exp i\omega t$ , где  $t$  обычно принимается равной 10–15 Å. Это приближение несколько лучше описывает динамические взаимодействия дифракционных лучей по сравнению с кинематическим. Его очевидный недостаток в том, что сфера Эвальда аппроксимируется плоскостью, и это увеличивает относительный вклад в изображение внешних дифракционных пучков.

Фиджес [115] использовал данное приближение для анализа электронномикроскопических изображений, полученных от тонких кристаллов  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  и  $Nb_{10}W_{18}O_{94}$  при варьируемых экспериментальных условиях. Оказалось, что если корректно учитывать наряду со сферической aberrацией и апертурным ограничением эффекты расходимости первичного пучка и хроматической aberrации, то при определенных значениях дефокусировки достигается полное соответствие между моделированными и экспериментальными изображениями.

В качестве примера на табл. 1, 2 приведены результаты расчета изображений для тонкого плоскопараллельного кристалла  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ , полученные при разных дефокусировках. Оказалось, что соответствие расчетного и наблюдаемого изображений осуществляется при значении  $\Delta f = -950$  Å, что превосходно совпадает с предсказаниями этой величины, сделанными на основе более грубых приближений. Более того, выяснилось, что при  $f = -950$  Å наблюдается прямая связь между проекцией структуры (см. рис. 35) и изображением.

Обращает внимание и то, что при любых значениях  $\Delta f$  наблюдается достаточно хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных электронномикроскопических изображений. Примечательно, что высокий контраст сохраняется при значительных вариациях  $\Delta f$ , однако получающиеся изображения существенно отличаются от проекции структуры уже при отклонении  $\Delta f$  от оптимального значения всего на 150–200 Å.

Фиджес провел сопоставление теоретических значений относительных интенсивностей, соответствующих на изображении положению среднетяжелых атомов типа Nb, в зависимости от толщины пластинок с позиций волновой динамической теории и аппроксимации трансмиссионной функции тонкого фазового объекта выражением (7.13). По данным многоволновой теории выяснилось, что контраст изображения с увеличением толщины  $t$  стремится к некоторому пределу. В частности, для рассмотренного сорта атомов, начиная со значений  $t$ , равных 90–100 Å, контраст слабо меняется при дальнейшем росте толщины кристалла. Для фазовой пластинки со слабыми фазовыми изменениями, как и в случае кинематического приближения, относительная интенсивность максимумов на карте изображения должна увеличиваться прямо пропорционально значению  $t$ . Однако, поскольку при изменении контраста положение максимумов интенсивности существенно не изменяется, установленные расхождения слабо влияют на общий мотив распределения интенсивностей, который в интервале толщин до 100 Å при оптимальной дефокусировке качественно соответствует проекции кристаллической структуры.

В приближении зарядовой плотности успешное моделирование электронномикроскопических изображений также требует значительно меньших затрат машинного времени и при учете всех инструментальных эффектов приводит к хорошему соответствию между расчетными и наблюдаемыми данными [151]. Однако наиболее детальная информация об особенностях распределения контраста, которые должны возникать на электронномикроскопическом изображении кристалла, достигается в том случае, когда расчет трансмиссионной функции выполняется на основе многоволновой динамической теории. В качестве примера можно привести результаты расчета

изображений для структур голландита [82] и Cu-фталоцианина [143]. На основе расчетов авторам удалось отдельно оценить влияние каждого из факторов (дефокусировка, расходимость пучка, толщина кристалла, хроматическая и сферическая аберрации и т.п.) на качество моделируемых изображений. В результате оказалось возможным сформулировать некоторые общие положения, касающиеся оптимальных условий получения высокоразрешающих изображений в условиях эксперимента.

Выше уже подчеркивались уникальные возможности электронномикроскопических наблюдений в выявлении на атомном уровне различного рода дефектов. При интерпретации природы этих дефектов важная роль также принадлежит методу моделирования. Расчет изображений, выполненный для разных гипотетических моделей дефектов, и сравнение полученных вариантов контраста с наблюдаемым экспериментально позволили оценить приемлемость каждой из моделей. При этом автоматически учитываются динамические эффекты, которые могут возникать для волн, рассеянных на дефектах, по мере их прохождения через кристалл.

Успешное уточнение дефектной структуры  $\text{GeNb}_9\text{O}_{25}$  было выполнено подобным методом Скарнулисом с соавторами [178]. В целом сопоставление расчетных данных с экспериментальными свидетельствует о том, что при оптимальных экспериментальных условиях и толщине кристаллов порядка 100 Å (точнее при выполнении их аппроксимации фазовым объектом) с определенной степенью приближения получаемые изображения можно отождествлять с проекцией кристаллической структуры исследуемого объекта.

Основным недостатком рассмотренного метода моделирования электронномикроскопических изображений является то, что он может быть использован лишь при известном расположении атомов в объекте. Проблема же состоит в решении обратной задачи – установления структурного мотива объекта по данным высокоразрешающей электронной микроскопии. По этой причине вопросы однозначной интерпретации электронномикроскопических изображений кристаллических объектов в общем случае остаются пока окончательно не решенными.

С другой стороны, если кристаллическая структура известна, то при контролируемых экспериментальных условиях вовсе не обязательно получать один к одному соответствие между структурой и изображением объекта. Такая ситуация возникает при анализе более толстых кристаллов, когда не выполняется приближение фазового объекта. Однако при этом распределение контраста на изображении становится более чувствительным к таким особенностям распределения электростатического потенциала, как степень ионизации атомов, природа межатомных сил связи, порядок – беспорядок в распределении изоморфных катионов, реальная симметрия кристаллов и др. [98].

К сожалению, существующий уровень как экспериментальной, так и вычислительной техники пока не позволяет в полной мере реализовать все перечисленные выше потенциальные возможности электронной микроскопии высокого разрешения.

## МИКРОДИФРАКЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

## МИНЕРАЛЫ С ГИБРИДНЫМИ СТРУКТУРАМИ

За последнее десятилетие опубликовано несколько работ по структурному и кристаллохимическому исследованию исключительно своеобразных по составу и строению минералов, структуры которых Эванс и Альман [114] предложили называть гибридными. Эти авторы относят к гибридным все те структуры, в которых бруситоподобные слои состава  $\text{Me}(\text{OH})_2$  упорядоченно чередуются вдоль оси  $c$  со слоями какого-то другого сорта.

Существует достаточно много минералов с подобными структурами. Из них наиболее хорошо известен и широко распространен хлорит, в структуре которого бруситовые слои попеременно чередуются с талькоподобными слоями. Структура литиофорита образована двумерно непрерывными сетками из  $\text{Mn}$ -октаэдров состава  $\text{MnO}_2$ , регулярно переложенными слоями  $(\text{Al}_{2/3}\text{Li}_{1/3})(\text{OH})_2$  [185]. В гидротальките и манассеите между слоями  $(\text{Mg}_{3/4}\text{Al}_{1/4})(\text{OH})_2$  располагаются молекулы воды и анионные группы  $\text{CO}_3$  или  $\text{SO}_3$  [64]. Структуры этих минералов отличаются тем, что в гидротальките реализуется гексагональная упаковка слоев, тогда как в манассеите — ромбоэдрическая. Шагрениит и пироаурит отличаются от манассеита и гидроталькита составом бруситового слоя  $(\text{Mg}_{3/4}\text{Fe}_{1/4}^{3+})(\text{OH})_2$ , а друг от друга — разным способом наложения бруситовых слоев [63, 65, 141].

Применение к перечисленным соединениям нового термина вряд ли оправдано. Для таких минералов, как хлорит, уже имеется устоявшееся, вполне обоснованное место в общей структурно-кристаллохимической классификации. Другие минералы, например, гидроталькит и манассеит, характеризуются неопределенным строением гидратных межслоев, которые при относительно низком заряде бруситовых слоев приобретают способность поглощать молекулы органических жидкостей, т.е. разбухать при насыщении глицерином или этиленгликолем.

По этим причинам в данной работе термин "гибридные" будет применяться в основном по отношению к структурам, в которых упорядоченно чередуются слои, составленные анионами разной химической природы. При таком определении из всего класса упорядоченных смешанослойных структур обособляются структуры принципиально нового типа, в которых сосуществуют пространственно обособленные слои разного строения, отличающиеся при этом не только катионным, но также анионным составом. Последнее обстоятельство приводит к некоторым весьма существенным для таких минералов структурно-кристаллохимическим последствиям, которые отображаются как в своеобразии наблюдаемых дифракционных эффектов, так и в способах описания решетчатого состояния их структур. С одной стороны, в гибридных минералах увеличиваются масштабы и формы проявления неоднородности, хотя формально они относятся к однородным и упорядоченным в отношении наложения последовательных слоев структурам. С другой стороны, разница ионных радиусов анионов двух чередующихся типов слоев приводит к тому, что в некоторых гибридных минералах каждая составляющая, образованная слоями данного сорта, имеет свою подрешетку.

Подрешетки обеих составляющих могут отличаться друг от друга не только размерами элементарных ячеек в пределах отдельных слоев, но и периодами повторяемости вдоль оси  $c$ . В данном случае в обратном пространстве сосуществуют две

взаимно проникающие подрешетки с общими узлами *ool*. Соответственно на дифракционной картине две обратные подрешетки проявляются в виде двух несовпадающих систем дифракционных отражений.

До последнего времени были известны два минерала, структура которых образована чередующимися вдоль оси *c* слоями разного катион-анионного состава и строения, — валлерит и кененит. Кененит характеризуется структурной формулой  $1,78 [(Mg_{0,64} Al_{0,36}) (OH)_2] [(Na_{0,65} Mg_{0,35}) Cl_2]$  и содержит, кроме слоев брусита, слои  $(MgNa)Cl_2$  [66]. Результаты рентгеноструктурного исследования кененита показали, что бруситовая и хлорная составляющие структуры характеризуются разными подрешетками и разными пространственными группами симметрии.

В структуре валлерита между бруситовыми слоями располагаются слои с анионами серы и тетраэдрической координацией катионов Fe и Cu [114]. Из-за большой разницы ионных радиусов S и OH, а также в силу плотной упаковки анионов в слоях обоих типов, латеральные параметры ячейки бруситовой составляющей ( $a = 3,07 \text{ \AA}$ ) заметно отличаются от сульфидной ( $a = 3,792 \text{ \AA}$ ). Кроме того, для бруситовых слоев характерен однопакетный период повторяемости, тогда как сульфидные слои как бы игнорируют присутствие партнера и налагаются по закону плотнейшей кубической упаковки. Это приводит к необходимости описания сульфидной составляющей в ромбоэдрической подрешетке.

Совершенно очевидно, что для более полного представления о кристаллохимии гибридных минералов, о разнообразии форм их проявления и их тонких структурных особенностях требовалось дальнейшее интенсивное и всестороннее изучение рассматриваемой группы минералов. В данной главе приводятся результаты структурных исследований ряда, в основном новых минералов необычного состава и структуры. Основной вклад в эти исследования внесен Н.И. Органовой [42], которая в течение ряда лет при участии А.Л. Дмитрика и автора этой работы успешно занималась структурными расшифровками гибридных минералов. Полученные результаты изложены в ряде статей [43–47]. Они интересны не только с кристаллохимической точки зрения, но и в связи с их методической значимостью. Действительно, рассматриваемые ниже гибридные минералы были одними из первых, если не первыми объектами, на примере изучения которых удалось доказать эффективность микродифракции электронов как средства, позволяющего проводить структурные расшифровки кристаллических веществ с ранее не известными структурами.

## МЕТОДЫ СТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Своеобразие структуры и, по-видимому, условия образования гибридных минералов, приводят к тому, что они, как правило, содержатся в минералогически неоднородных образцах и нередко, в исключительно небольших количествах. В этих условиях методы порошковой рентгенографии оказываются мало эффективными для решения структурных задач. Показательна с этой точки зрения история определения структуры валлерита: только после нахождения монокристалла Эвансу и Альману [114] удалось убедиться в том, что открытый сто лет назад минерал не является сульфидом меди и железа. В силу слоистого характера структур гибридных минералов их частицы имеют пластинчатый габитус.

Хорошо известно, что при проведении структурного анализа тонкодисперсных кристаллических веществ с пластинчатой формой частиц успешно применяется электронографический метод косых текстур. Однако попытки использовать этот метод по отношению к гибридным минералам оказались неудачными из-за плохой общей окристаллизованности их частиц. В этих условиях метод микродифракции электронов оказался единственным средством получения информации о структуре исследуемых минералов. При практическом использовании этого метода выполнялись некоторые необходимые условия. Прежде всего требовалось совместить направление первичного пучка с одной из осей ячейки. Для пластинчатых кристаллов легко получить лишь одно рациональное сечение обратной решетки. Поэтому изучались

также ультратонкие срезы и делались снимки от загнутых краев по методике А.И. Горшкова [14].

Требуемая ориентировка кристалла достигалась с помощью гониометрического устройства. Как правило, для одного и того же образца делалось достаточно большое число повторных снимков, чтобы убедиться в воспроизводимости характера распределения интенсивности на соответствующих дифракционных картинках. Исследуемые кристаллы просматривались в темнопольном режиме. При этом отбирались те участки, которые выглядели равномерно освещенными для всех рефлексов, используемых в качестве источника электронов, формирующих темнопольное изображение. Электронограммы с симметричным относительно центрального пятна распределением интенсивностей рефлексов, пригодных для проведения на их основе структурного анализа, снимались с кратными экспозициями.

Интенсивности сильных и средних рефлексов измерялись микрофотометром, а остальные оценивались визуально. Чтобы установить характер рассеяния электронов, анализировались зависимости  $\sum f_i$  и  $\Phi^2$  от  $\sin \vartheta/\lambda$  для каждого из двух возможных вариантов, определяющих формулу перехода от интенсивностей к структурным факторам:  $I_{hkl} \sim \Phi_{hkl}^2$  или  $I_{hkl} \sim \Phi_{hkl}^2/d_{hkl}$ . После определения структурных факторов строились двумерные синтезы Патерсона. Их анализ позволил находить структурные модели, которые уточнялись последовательным построением проекций электростатического потенциала и методом наименьших квадратов. Все расчеты проводились на БЭСМ-4 по стандартным программам.

Отметим, что ранее синтезы Патерсона практически не применялись при микродифракционных исследованиях минералов. Поэтому ниже, при описании результатов структурного изучения гибридных минералов, особое внимание уделяется методическим вопросам, связанным с анализом межatomной функции, с общим обсуждением путей и способов решения той или иной структурной задачи.

#### СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОЧИЛИНИТА

Точилинит — один из первых тонкодисперсных минералов, структура которого была решена с помощью метода микродифракции электронов [43]. В природе точилинит обнаружен в форме двух морфологически различных разновидностей. Одна из них образует изометричные агрегаты, состоящие из тонкоигольчатых или войлокообразных частиц, вторая представлена радиально-лучистыми сростками кристаллитов. В дальнейшем названии "изометричный" и "игольчатый" точилинит будут использоваться только в смысле принадлежности образца к той или иной макроморфологической разновидности. Присутствие в химическом анализе точилинита, кроме железа и серы, также окислов магния, алюминия и воды позволило, по аналогии с валлериитом, предположить, что в структуре минерала чередуются сульфидные и бруситовые слои. Надежное подтверждение этому было найдено в результате анализа интенсивностей отражений  $00l$ , зафиксированных на рентгенограмме вращения от игольчатого образца точилинита [43].

Дальнейшая информация о структуре минерала была получена в основном при его микродифракционном исследовании. Просмотр препаратов в электронном микроскопе показал, что макроморфологические различия слабо проявляются на форме микрокристаллов. Для обеих разновидностей характерны планкообразные и изометричные частицы, хотя последние чаще встречаются в изометричном точилините. Для последнего на табл. III, 1 показаны точечные электронограммы от микромонокристаллов. Рефлексы  $hko$  располагаются по центрированному ромбическому мотиву с  $a = 5,37$  и  $b = 15,60$  Å, симметрией  $Cmm$  и  $h+k=2n$ . Направление удлинения микрокристаллов совпадает с осью  $b^*$ . Единая сетка рефлексов означает, что в отличие от валлериита структура изометричного точилинита описывается в общей для сульфидной и бруситовой составляющих кристаллической решетке.

Типичные микродифракционные снимки от кристаллов игольчатого точилинита даны на табл. III, 2. Интересно отметить, что направление вытянутости микрокристаллов в данном случае совпадает с осью  $a^*$ . Кроме ромбической системы рефлексов ( $a = 5,42$ ,  $b = 15,65$  Å), на снимках содержится псевдоквадратная сетка отражений

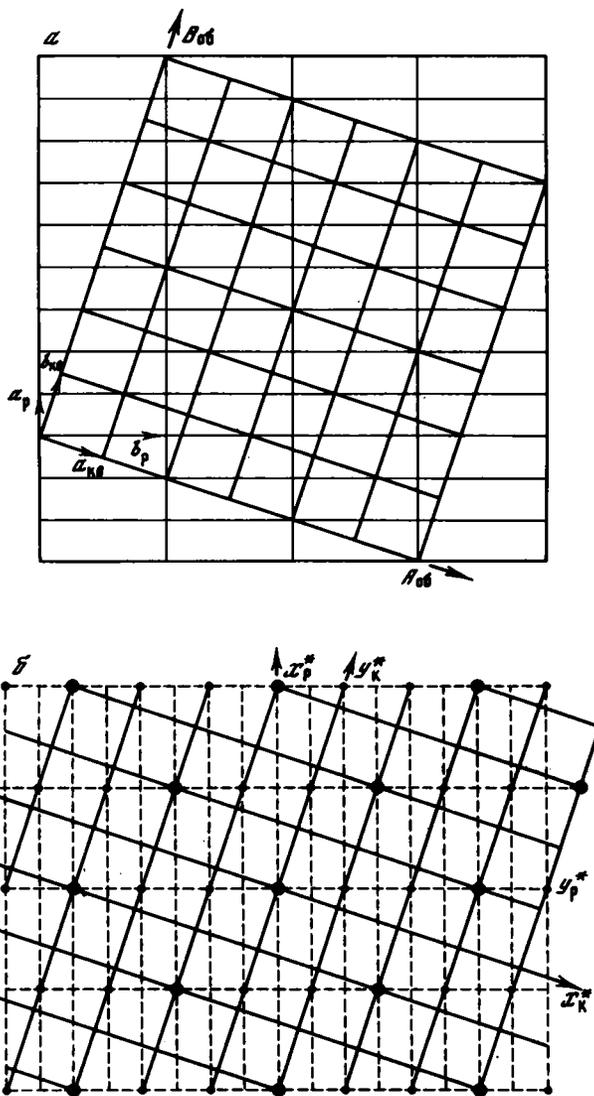


Рис. 37. Соотношения между ромбической и псевдоквадратной решетками в прямом (а) и обратном (б) пространстве

с  $a = 8,34$ ,  $b = 8,54$  Å и  $\gamma = 86^\circ$ . На рис. 37 изображены идеализированные схемы, иллюстрирующие соотношения между ромбической и псевдоквадратной решетками в прямом и обратном пространстве. Идеализация состоит в том, что для ромбической решетки принималось равенство  $3a = b$ , при этом вторая решетка оказывалась кубической. Из анализа этих схем легко определяются матрицы перехода для параметров ячеек и индексов отражений разных решеток:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_{\text{КВ}} \\ \vec{b}_{\text{КВ}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{6} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_p \\ \vec{b}_p \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} h_{\text{КВ}} \\ k_{\text{КВ}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{6} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_p \\ k_p \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_p \\ \vec{b}_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{5} & \frac{3}{5} \\ \frac{9}{5} & \frac{3}{5} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_{\text{КВ}} \\ \vec{b}_{\text{КВ}} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} h_p \\ k_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{5} & \frac{3}{5} \\ \frac{9}{5} & \frac{3}{5} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\text{КВ}} \\ k_{\text{КВ}} \end{pmatrix}.$$

Совпадение части рефлексов ромбической и псевдоквадратной компонент на дифракционной картине (рис. 37, б) позволяет описать всю совокупность рефлексов в единой ячейке, для которой

$$\begin{pmatrix} \vec{A} \\ \vec{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3 & 3 \\ 9 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_p \\ \vec{b}_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 6 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_{кв} \\ \vec{b}_{кв} \end{pmatrix}.$$

Просмотр точечных электронограмм от большого числа микромонокристаллов игольчатого точилинита показал, что соотношение интенсивностей рефлексов, образующих квадратную и ромбическую сетку, не постоянно, а варьирует от частицы к частице. Как правило, на дифракционных картинах рефлексы ромбической и псевдоквадратной систем имели примерно одинаковую интенсивность, но изредка встречались точечные электронограммы, в которых выделялись дифракционные максимумы, распределенные по псевдоквадратному мотиву (сравните с электронограммой табл. III, 3). На этом основании был сделан вывод, что кристаллы игольчатого точилинита образованы двумя эпитаксиально сросшимися фазами, одна из которых практически идентична изометричному точилиниту. Назовем ее точилинитом I. Вторая фаза, как показано ниже, также имеет точилинитоподобную структуру, но отличается от точилинита I рядом особенностей, прежде всего параметрами ячейки в пределах слоя. В дальнейшем условимся называть ее точилинитом II. Последний ни разу не был обнаружен в чистом виде, но в переменных количествах постоянно присутствовал во всех исследованных кристаллах игольчатого точилинита.

Отметим, что рентгенограмма "вращения", полученная от неподвижной иглолки рассматриваемой разновидности точилинита, кроме основной системы слоевых линий с периодом  $a = 5,42 \text{ \AA}$ , содержала дополнительную систему линий, расстояние между которыми соответствовало периоду в  $27,1 \text{ \AA}$  [43].

Из рис. 37 хорошо видно, что при вращении кристалла вокруг оси  $a_p$  рефлексы псевдоквадратной сетки будут располагаться в 5 раз более частыми слоевыми линиями, что приведет к периоду  $5,42 \times 5 = 27,1 \text{ \AA}$ . С использованием данных геометрического анализа точечных электронограмм было проведено индицирование основных рефлексов на слоевых линиях рентгенограмм вращения, что позволило определить размеры и форму элементарной ячейки точилинита I:  $a = 5,42$ ,  $b = 15,50$ ,  $c = 10,72 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95^\circ$  [43]. Значение угла моноклинности свидетельствует о том, что последовательные элементарные пакеты смещены относительно друг друга вдоль оси  $a$  на  $-a/6$ . Здесь под элементарным пакетом подразумевается совокупность сульфидного и бруситового слоев. Ячейка базоцентрированная, так как для всех рефлексов  $h + k = 2n$ .

На табл. III, 4 показан микродифракционный снимок, полученный от завернутого края монокристалла, который образовался в результате препарирования среза на микротоме. На фоне рефлексов типа  $hko$  отчетливо выделяются слоевые линии с отражениями  $ool$  и  $2ool$ . Отсутствие отражений с индексами  $lol$  подтверждает базоцентрированность ячейки, а их взаимное расположение показывает, что угол моноклинности  $\beta^* = 85^\circ$ . Полученных данных оказалось достаточно, чтобы проиндицировать все рефлексы порошкограмм обеих разновидностей точилинита.

Известные размеры элементарной ячейки позволили построить модель структуры точилинита I. Исходная модель строения сульфидных слоев заимствовалась из данных о слоистой структуре тетрагонального сульфида железа  $\text{FeS}$  — макинавита, для которого параметр  $a = 3,679 \text{ \AA}$  [71]. На рис. 38 изображена нормальная проекция идеальной структуры сульфидного слоя макинавита. Слой образован совокупностью поставленных на ребра тетраэдров, каждый из которых делит с соседями четыре ребра. В вершинах тетраэдров расположены атомы серы, а в их центре — атомы железа. Параметр  $a$  макинавитового слоя определяется ближайшим расстоянием между атомами серы, расположенными в одной плоскости ( $001$ ) по квадратному мотиву (рис. 38). Диагональ элементарного макинавитового квадрата близко соответствует периоду  $a$  точилинита I, так как  $a_m \sqrt{2} = 5,16 \text{ \AA}$ . Если перпендикулярно этой диагонали выбрать направление для оси  $b$  длиной  $3a$ , то результирующая ячейка в плоскости слоя будет очень близка к размерам ячейки точилинита I (рис. 38).

Рис. 38. Макинавитовый слой с однородным заполнением катонами всех серных тетраэдров

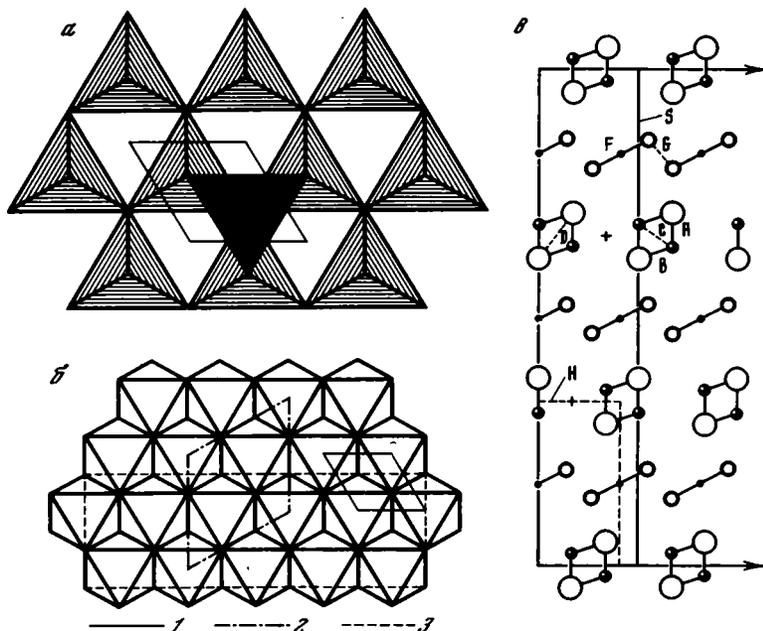
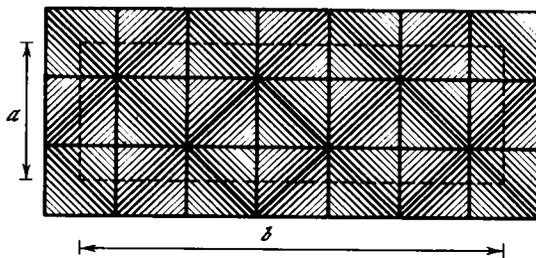


Рис. 39. Структурный мотив валлеринита

*a* — фрагмент структуры сульфидного слоя; показана только сетка тетраэдров, "носики" которых ориентированы вверх от плоскости чертежа; из примыкающей к ней другой сетки тетраэдров, "носики" которых ориентированы вниз, показан лишь один тетраэдр, закрашенный в черный цвет; *б* — брусчатая сетка с указанием элементарной ячейки в структуре валлеринита с неупорядоченным (1) и упорядоченным (2) распределением катионов, а также в структуре точилинита (3); *в* — схема наложения слоев в структуре валлеринита (*S* и *H* — сульфидная и брусчатая составляющие) [114]

Разные толщины сульфидных слоев в точилините ( $h = 2,523 \text{ \AA}$ ) и валлерините ( $3,14 \text{ \AA}$ ) обусловили уменьшение толщины элементарного пакета точилинита ( $10,72 \text{ \AA}$ ) по сравнению с валлеринитом ( $11,37 \text{ \AA}$ ). Брусчатый слой естественно вписывается в точилинитовую элементарную ячейку: у гексагонального брусчатого  $a_{6p} = 3,12 \text{ \AA}$ , и если ось  $b_T$  точилинита совместить с осью  $a$  брусчатого, то  $b_T = 5 a_{6p} = \approx 15,6$  и  $a_T = a_{6p} \sqrt{3} = 5,40 \text{ \AA}$  (рис. 39, б).

На основе только геометрического анализа невозможно конкретизировать способ взаимного наложения сульфидного и брусчатого слоев в пределах элементарного пакета. Однако на основании ромбической симметрии распределения интенсивностей на точечных электронограммах точилинита I можно сделать вывод и о ромбической симметрии проекции структуры вдоль оси  $c$ . Из рис. 38 и 39, б следует, что соответствующая плоская группа симметрии  $C1m$ .

Для получения прямых доказательств правильности рассмотренной выше модели, выяснения причин, обусловивших данные значения параметров ячейки точилинита в пределах слоя, а также для установления способа взаимного сочленения разнотипных слоев был проведен анализ интенсивностей отражения  $hko$ . Всего было оценено

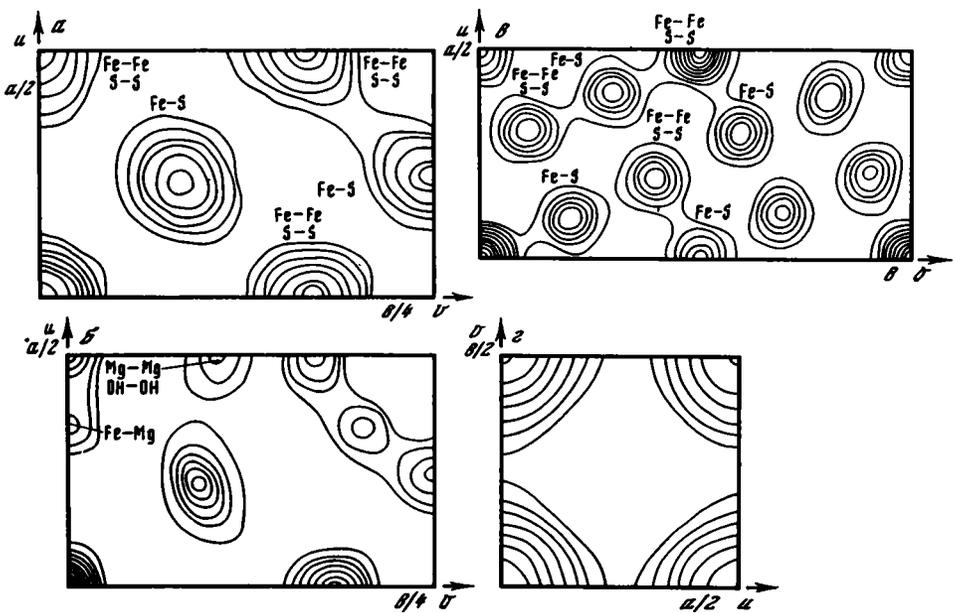


Рис. 40. Двумерные межатомные функции  $\mathcal{P}(uv)$ , построенные на основе  $\Phi^2(hko)$ , полученных для изометричной разновидности точилинита (а), игольчатой разновидности точилинита I (б), игольчатой разновидности точилинита II (в) и сульфидной составляющей фаз I и II (г)

49 независимых отражений с  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\max} = 0,64$ . Прежде всего предстояло выяснить характер взаимодействия электронов с микрокристаллами точилинита и установить формулу перехода от интенсивностей к структурным факторам. В пользу кинематического приближения свидетельствовала малая толщина кристаллов при достаточно большом числе атомов в элементарной ячейке и отсутствии элементов с большими порядковыми номерами. Существенным явилось и то, что зависимости  $\Sigma f_i$ ,  $\Sigma f_i^2$  и  $I_3$  от  $\sin \vartheta/\lambda$  свидетельствовали о справедливости кинематического приближения и о том, что формула перехода от интенсивностей к структурным факторам имеет вид  $I \sim \Phi^2$ .

На рис. 40, а воспроизведена двумерная межатомная функция Патерсона. Нетрудно видеть, что расположение максимумов соответствует модели сульфидного слоя, приведенной на рис. 38. Действительно, максимумы при  $u = 0, v = 0$ ;  $u = 0,5a, v = 0$ ;  $u = 0, v = b/6$ ;  $u = 0,5a, v = b/6$  образуют квадрат, аналогичный квадрату на рис. 38, в вершинах которого расположены либо атомы S, или атомы Fe. Таким образом, максимумы при  $u = 0$  и  $u = 0,5a$ , разделенные расстояниями  $b/6$  вдоль оси  $v$ , соответствуют межатомным векторам Fe-Fe и S-S. Расположенные в центре квадратов максимумы при  $u = 0,25a$  и  $0,75a$  с  $v = nb/12$  ( $n$  — целое число) обусловлены межатомными векторами, соединяющими разноименные атомы сульфидного слоя, т.е. отвечают концам векторов Fe-S.

Итак, на основании полученных данных макинавитоподобное строение сульфидных слоев в структуре точилинита можно было считать однозначно доказанным. Вместе с тем рассмотренный синтез Патерсона не содержал каких-либо пиков, свидетельствующих о присутствии в структуре минерала бруситового компонента. Эти последние были выявлены на патерсоновской карте, построенной с использованием рефлексов, подчиняющихся ромбической симметрии на точечных электронограммах игольчатого точилинита [была выбрана пластинка с малой интенсивностью рефлексов квадратной сетки, число независимых отражений 60,  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\max} \sim 0,66$ ].

На рис. 40, б видно, что кроме максимумов, выявленных и на первой проекции Патерсона, имеются максимумы при  $u = 0,33a, v = 0$ ;  $u = 0,33a, v = b/5$ ;  $u = 0,5a, v = 0,2b$ . Появление максимумов, имеющих одинаковые значения  $u$  и отстоящих

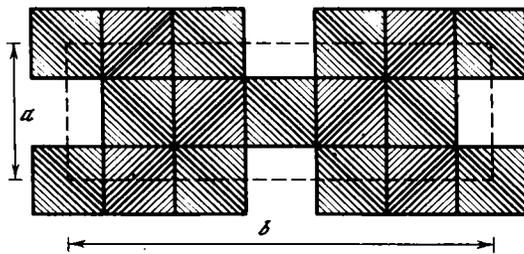


Рис. 41. Распределение вакансий в сульфидном слое точилинита I

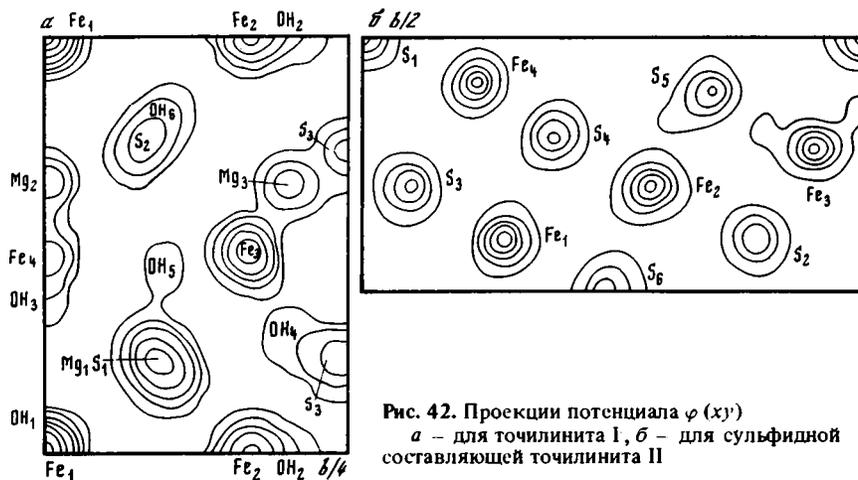


Рис. 42. Проекция потенциала  $\varphi(x,y)$   
 а - для точилинита I, б - для сульфидной составляющей точилинита II

друг от друга вдоль оси  $v$  на  $b/5$ , связано, очевидно, с наличием в структуре бруситовых слоев. Как уже упоминалось,  $b_T = 5a_{бр}$  и, следовательно, анионы и катионы бруситовых слоев распределены вдоль оси  $b_T$  точилинита с периодичностью  $b_T/5$ . Если учесть, что на патерсоновских картах в первую очередь выявляются пики, соответствующие парам наиболее сильно рассеивающих атомов, то естественно предположить, что максимумы при  $u = 0,33a$ ,  $v = 0$  и  $u = 0,33a$ ,  $v = b/5$  представляют концы межатомных векторов, соединяющих атомы железа сульфидного слоя с атомами Mg бруситового слоя. Этот результат позволил установить взаимное расположение сульфидной и бруситовой сеток в элементарном пакете. На рис. 39, б пунктирными линиями изображена элементарная ячейка точилинита для бруситового слоя, начало координат которой совпадает с атомом железа сульфидного слоя (рис. 38) в проекции вдоль оси  $c$ .

Сравнение экспериментальных структурных амплитуд  $\Phi_3(hko)$  с рассчитанными в рамках плоской группы  $C1m$  на основании координат 16 независимых атомов, определенных для идеальных моделей сульфидного и бруситового слоев, привело к фактору недостоверности  $R = 0,42$ . Построение последовательных синтезов Фурье с учетом положений пиков, установленных на предыдущих проекциях потенциала, заметно не улучшало значение  $R$ -фактора. Ситуация изменилась только тогда, когда было установлено, что в структуре имеется упорядоченное распределение вакансий, в результате которого атомы Fe, находящиеся в проекции вдоль оси  $c$  на плоскостях симметрии, лишь частично заселяют соответствующие тетраэдры. На рис. 41 показана идеализированная модель сульфидного слоя точилинита, в которой для наглядности пустыми изображены тетраэдры с вакансиями, хотя в действительности они частично заселены. Использование МНК для определения коэффициента заселенности  $\mu$  частично вакантных тетраэдров и координат атомов снизило  $R$ -фактор до 0,12 при  $\mu = 1,3$ . Заключительная проекция потенциала вдоль оси  $c$  для точилинита I представлена на рис. 42, а.

В сульфидном слое, представляющем совокупность лежащих на ребре тетраэдров, каждый из которых делит четыре ребра с ближайшими соседними тетраэдрами, установлено значительное искажение идеального мотива [45].

Приемлемость полученных результатов подтверждается при сравнении длин связей в тетраэдрах и октаэдрах соответствующих слоев в структурах точилинита и валлериита, поскольку структура последнего уточнялась с помощью классических методов рентгеноструктурного анализа [114]. Как показано на рис. 39,а, сульфидный слой валлериита в отличие от точилинита образован совокупностью тетраэдров, поставленных на основания, причем каждый тетраэдр имеет трех соседей, т.е. три поделенных и три неподеленных ребра. Средние расстояния по всем тетраэдрам Fe—S (2,33 Å) и S—S (3,80 Å) в валлериите практически совпадают с аналогичными расстояниями в точилините (2,32 и 3,80 Å соответственно). В точилините средние длины неподеленных ребер тетраэдров, как и в случае валлериита, слегка короче поделенных (3,74 против 3,83 Å). Бруситовый слой точилинита I также искажен в полном соответствии с теми искажениями, которые наблюдались для аналогичных слоев в структуре других минералов. Октаэдры сплюснуты, длины поделенных ребер короче длин ребер крышек октаэдров. Значения средних по октаэдрам расстояний Mg—OH равны 2,05, 2,09, 2,11 Å для Mg<sub>1</sub>-, Mg<sub>2</sub>- и Mg<sub>3</sub>-октаэдров соответственно. Межатомные расстояния оценены с точностью, не превышающей 0,02 Å для сульфидных тетраэдров и 0,04 Å — для октаэдров бруситового слоя.

На рис. 43 показана проекция структуры точилинита вдоль оси *b*. Наблюдаемый угол моноклинности обеспечивает одинаковое взаимное расположение соседних анионов разной природы.

Достоверность полученных результатов в отношении кристаллохимических особенностей точилинита I в какой-то мере можно оценить при сравнении структурных формул, полученных на основе уточнения модели с использованием интенсивностей и рассчитанных по данным химического анализа. Из рис. 41 и 39,б очевидно, что элементарная ячейка точилинита содержит 12 позиций для катионов сульфидного слоя и 10 — для бруситового. С учетом заселенности двух тетраэдров с вероятностью 0,65 получим идеальную структурную формулу точилинита: 6 [(Fe<sub>0,94</sub>S)] · 5 [(Mg, Fe)(OH)<sub>2</sub>], которую по аналогии с формулой валлериита удобно переписать в виде: 2(Fe<sub>0,94</sub>S) · 1,67 [(Mg, Fe)(OH)<sub>2</sub>].

Если допустить, что отрицательный заряд сульфидного слоя, обусловленный дефицитом катионов, компенсируется трехвалентным железом, локализованным в бруситовых слоях, то формула точилинита примет вид: 2(Fe<sub>0,94</sub>S) · 1,67 [(Mg, Fe<sup>2+</sup>)<sub>0,85</sub>Fe<sub>0,15</sub><sup>3+</sup>(OH)<sub>2</sub>]. Формула, рассчитанная по данным химического анализа, оказалась следующей: 2(Fe<sub>0,91</sub>S) · 1,67 [(Mg<sub>0,71</sub>Fe<sub>0,29</sub>)(OH)<sub>2</sub>]. В валовом химическом анализе содержалось небольшое количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, однако микрондовым анализом Al в частицах точилинита не обнаружен, зато среди частиц образца были встречены микрокристаллы, дифракционная картина которых очень близка к электронограммам от Al(OH)<sub>3</sub>. Таким образом, практически точное совпадение структурных формул, полученных двумя независимыми методами, служит еще одним веским подтверждением того, что анализ интенсивностей точечных электронограмм при благоприятных условиях позволяет проводить уточнение анализируемой структурной модели.

Для интерпретации структуры точилинита II, ответственной за псевдоквадратную сетку рефлексов на точечных электронограммах кристаллов игольчатой разновидности, были измерены интенсивности 166 независимых отражений при  $(\sin \vartheta/\lambda)_{\max} = 0,66$ . Осложняющим обстоятельством явилось то, что каждый пятый рефлекс квадратной сетки точно совпадал с рефлексом ромбической. Поэтому из 166 отражений 39 относились к совпадающим, и их интенсивности оценивались с заведомой ошибкой, так как лишь приближенно можно было учесть вклад от ромбической составляющей. Статистический анализ интенсивностей вновь свидетельствовал в пользу кинематического приближения с формулой перехода  $I \sim \Phi^2$ . На проекции межатомной функции, показанной на рис. 40, в, максимумы располагаются по углам слегка искаженных квадратов, и геометрия их расположения соответствует геометрии расположения атомов в сульфидном слое макинавита (рис. 38).

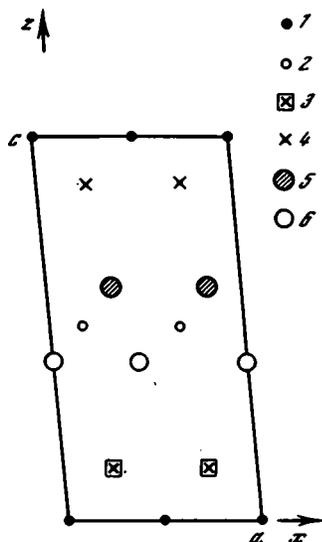
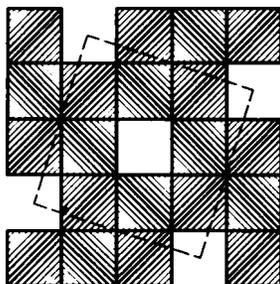


Рис. 43. Проекция структуры точилинита вдоль оси  $b$ : 1 и 2 – катионы бруситового и сульфидного слоев соответственно, 3 – и 4 – атомы серы, 5 и 6 – группы (OH)

Рис. 44. Распределение вакансий в сульфидном слое точилинита II



Таким образом, данные патерсоновского синтеза непринужденно и однозначно привели к выводу, что появление псевдоквадратной сетки рефлексов на дифракционной картине точилинита II обусловлено наличием в его структуре сульфидных слоев макиनावитового типа. Анализ распределения интенсивностей рефлексов  $hkl$  псевдоквадратной сетки показывает, что отражения с  $h + k = 2n$ , как правило, сильнее рефлексов с  $h + k = 2n + 1$ . Это указывает на псевдоцентрированное строение ячейки. Возможный при этом вариант сульфидного слоя изображен на рис. 44. При плоской группе  $P2$  были подсчитаны значения  $R$ -факторов при разной степени заселенности тетраэдров, изображенных на рис. 44 пустыми. Лучшее значение фактора  $R = 18\%$  получилось, когда эти тетраэдры полностью вакантны. На рис. 42, б приведен заключительный двумерный синтез потенциала, а на рис. 44 – нормальная проекция сульфидного слоя точилинита II. В среднем межатомные расстояния для сульфидных слоев точилинита I и II очень близки. Например, средние длины связей равны: Fe–S = 2,34, S–S = 3,82 Å. Характер искажений тетраэдров серы также аналогичен в обоих разновидностях точилинита. В частности, неподеленные ребра (среднее 2,78 Å) короче поделенных (среднее 2,84 Å) [47].

Сульфидные слои точилинита II, ответственные за возникновение псевдоквадратной сетки рефлексов, упорядоченно чередуются со слоями брусита. Этот вывод подтверждается исключительно хорошим  $R$ -фактором. Иное распределение вакансий в тетраэдрах сульфидного слоя точилинита II по сравнению с точилинитом I приводит к изменению размеров элементарной ячейки сульфидной компоненты в плоскости слоя и раздельному кристаллографическому описанию сульфидной и бруситовой составляющих в точилините II с помощью двух взаимно проникающих подрешеток. Однако если для валлериита и кененита в обратном пространстве общими были только базальные отражения  $00l$ , то в точилините II часть рефлексов  $hko$  для сульфидной и бруситовой компонент совпадают, что свидетельствует о возможности описания структуры точилинита II в единой большой элементарной ячейке с  $A = 6a_{\text{кв}} = 50,04$  и  $B = 6b_{\text{кв}} = 51,2$  Å. Очевидно, однако, что проведение структурного исследования значительно облегчается при раздельном учете отражений для каждого компонента структуры. Если предположить, что взаимное расположение бруситовых и сульфидных слоев в обеих разновидностях точилинита одинаково, то параметры элементарной ячейки для сульфидной компоненты точилинита II при пространственной группе симметрии  $P1$  равны:  $a = 8,34$ ,  $b = 8,54$ ,  $c = 10,74$  Å,  $\alpha = 87^\circ 20'$ ,  $\beta = 94^\circ 50'$ ,  $\gamma = 92^\circ$ .

На основании результатов структурного анализа идеальная кристаллохимическая формула точилинита II имеет вид:  $2(\text{Fe}_{0,8}\text{S}) \cdot 1,67 [\text{Mg}_{0,52}\text{Fe}_{0,48}^{3+}(\text{OH})_2]$ .

Из данных химического анализа для игольчатой разновидности, представляющей смесь двух фаз, имеем:  $2(\text{Fe}_{0,88}\text{S}) \cdot 1,67 [\text{Mg}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}^{3+}(\text{OH})_2]$ . Если предположить, что в образце соотношение между точилинитами I и II равно 3 : 2, то на основе структурных данных получим усредненную формулу:  $2(\text{Fe}_{0,88}\text{S}) \cdot 1,67 [\text{Mg}_{0,72}\text{Fe}_{0,28}^{3+}(\text{OH})_2]$ , которая в точности соответствует полученной по данным химического анализа.

#### СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ, РОДСТВЕННЫХ ТОЧИЛИНИТУ

Харрис и Возн [127] описали два волокнистых сульфида железа, которые они рассматривали как новые разновидности валлериита и поэтому называли валлериитоподобными минералами типа I и типа II. Для валлериитоподобного минерала типа II авторы приводят следующие результаты микронзондового анализа: Fe 50,9, S 21,5, Mg 6,8%, которые привели их к формуле:  $2\text{FeS} \cdot 1,58 [(\text{Mg}_{0,53}\text{Fe}_{0,47})(\text{OH})_2]$ . Дебаеграмма образца была проиндцирована в валлериитовой ячейке с параметрами:  $a = 3,74$  и  $c = 32,68 \text{ \AA}$  (см. табл. 1, графа IV). Однако сравнением дебаеграмм точилинита и "валлериитоподобного" минерала типа II обнаружено их большое сходство, что заставило усомниться в принадлежности анализируемого Харрисом и Возном минерала к валлериитовому семейству. В связи с этим было проведено повторное изучение материала, содержащего "валлериитоподобный" минерал типа II, представленного д-ром Харрисом. Результаты микродифракционных исследований показали, что образец, отнесенный Харрисом и Возном к "валлериитоподобному" минералу, в действительности представляет смесь фаз, для которых характерны различные типы точечных электронограмм [161].

Уже чисто визуальное изучение электронограмм показало практически полное отсутствие в образце валлериитового компонента. С другой стороны, значительная его доля относится к точилиниту I. На табл. IV, 1 показана типичная точечная электронограмма точилинита.

Как и в случае изометричного точилинита, удлинение микрокристалла совпадает с осью  $b$ . Отметим также, что в данном образце нередко встречаются пластинчатые частицы, характеризующиеся гексагональным мотивом распределения рефлексов. Весьма вероятно, что они относятся к  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Кроме точилинита, в образце были встречены две фазы с гибридными структурами, частицы которых достаточно широко представлены в образце и характеризуются необычными дифракционными узорами (Organova e.a., 1974). В дальнейшем эти фазы будут называться точилинитоподобными фазами I и II с макинавитоподобными сульфидными слоями.

На табл. IV, 2 представлена точечная электронограмма, соответствующая фазе I. Самые сильные рефлексы образуют квадратную сетку с таким же параметром  $a = 3,68 \text{ \AA}$ , как у макинавита. На этом основании рассматриваемую систему рефлексов можно отнести к сульфидной части структуры. Соотношение между координатными параметрами в плоскости слоя для точилинита и фазы I выражается с помощью следующего матричного соотношения:

$$\begin{pmatrix} \vec{A} \\ \vec{B} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{3} \\ 1 & -\frac{1}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_T \\ \vec{b}_T \end{pmatrix}.$$

Менее интенсивную систему рефлексов, не совпадающую с сульфидной, естественно отнести к бруситовой составляющей. На рис. 45, а приведено схематичное расположение рефлексов для сульфидной (светлые кружки) и бруситовой (крестики и черные кружки) компонент стуктуры. Хорошо видно, что "бруситовые" рефлексы расположены на окружностях, проведенных из центра электронограммы так, что радиус первой окружности в  $\sqrt{3}$  раза больше радиуса второй. Межплоскостные расстояния рефлексов на этих окружностях равны 2,72 и 4,71  $\text{ \AA}$ . Если какому-нибудь рефлексу на первой окружности припишем индекс 100, то в гексагональной ячейке получим

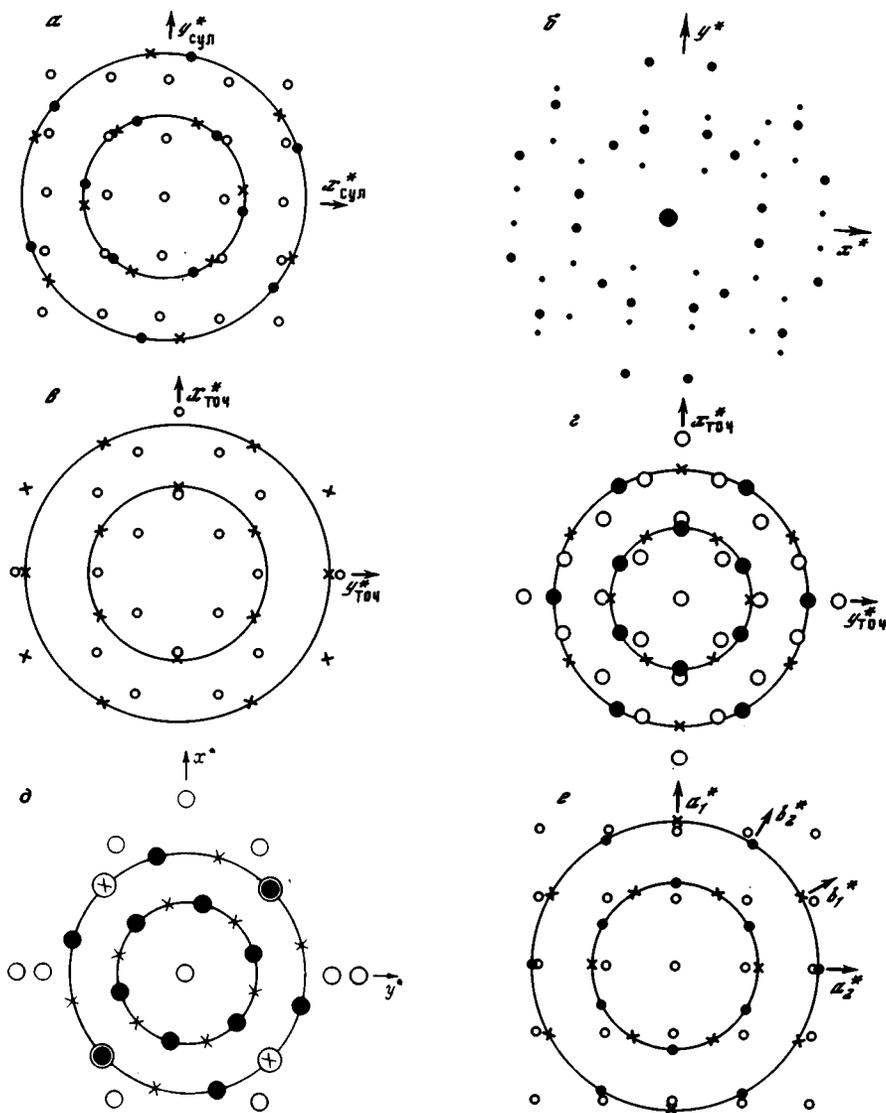


Рис. 45. Схема, иллюстрирующая распределение рефлексов на электронограммах, полученных от микрокристаллов, содержащих макинавитовые сульфидные слои с распределением вакансий по шахматному закону

*a* – идеализированное распределение рефлексов  $hk$  от микрокристаллов фазы I, *б* – теоретически рассчитанное распределение интенсивностей от двуслойной бруситовой составляющей фазы I (диаметр кружков пропорционален интенсивности соответствующего рефлекса), *в* – пример несоответствия сеток рефлексов сульфидной и бруситовой составляющих, *г* – эффект двойникования за счет разворота индивидов на  $90^\circ$ , *д* – совместное проявление сеток рефлексов сульфидных составляющих точилинита и валлернита при "точилинитовой" ориентировке в обоих компонентах бруситовых слоев, *е* – совместное проявление сеток рефлексов сульфидных составляющих фазы I и валлернита при "точилинитовой" ориентировке бруситовых слоев

параметр  $a = 3,14 \text{ \AA}$ , близкий параметру  $a$  брусита. Отметим, что точечная электронограмма фазы I содержит ряд дополнительных отражений, не указанных на схеме (сравните рис. 45, *a* и *б* и табл. IV, 2).

Для определения особенностей строения сульфидного слоя использовались интенсивности 12 независимых рефлексов. Низкая общая степень окристаллизованности минерала наряду с тонкодисперсностью его частиц позволила предположить, что в данном случае характер взаимодействия электронов с веществом определяется

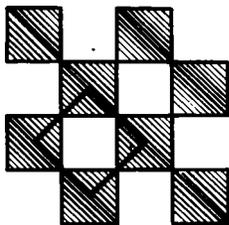
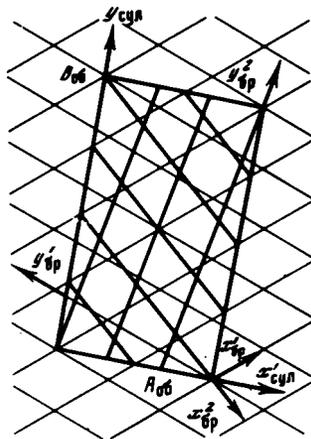


Рис. 46. Распределение вакансий в сульфидных слоях фазы I и фазы II

Рис. 47. Взаимное расположение смежных бруситовых слоев в структуре фазы I



кинематическим приближением. В связи с неопределенностью выбора формулы перехода от  $I$  к  $\Phi^2$  все расчеты проводились в двух вариантах. В конечном итоге предпочтение было отдано формуле  $I_{hkl} \sim \Phi_{hkl}^2/d_{hkl}$ , свидетельствующей о наличии сравнительно большого углового разброса блока мозаики ( $3-4^\circ$ ). Подтверждение этому можно найти в общем характере распределения интенсивности на дифракционной картине минерала.

Построением двумерного синтеза Патерсона (рис. 40, з) выявлены максимумы, расположенные по углам квадрата, чего и следовало ожидать для макинавитовой модели сульфидного слоя. При этом максимумы с координатами  $u = 0,5, v = 0$  и  $u = 0, v = 0,5$  соответствуют концам межатомных векторов Fe-S, а при  $u = 0,5, v = 0,5$  — концам векторов Fe-Fe и S-S. Вместе с тем "веса" первых двух пиков оказались заметно больше последнего. Отсюда можно заключить, что положение, соответствующее атому Fe в центре элементарной ячейки, заселено не полностью. Использование метода наименьших квадратов для определения температурного фактора и степени заселенности атомами Fe тетраэдрических позиций привело к значению  $R = 13,9\%$  при  $B = 5$  и  $\mu = 0,55$ . Проекция структуры сульфидного слоя вдоль оси  $c$  показана на рис. 46. Частично и полностью заселенные тетраэдры располагаются в шахматном порядке. Элементарная ячейка на каждые два атома S содержит 1,5 атома Fe. Следовательно, идеальная формула сульфидного слоя фазы I имеет вид:  $2(\text{Fe}_{0,75}\text{S})$ .

Дополнительные данные о строении бруситовой составляющей фазы I можно получить из сравнения схемы на рис. 45, а с ее точечной электронограммой. Как уже упоминалось, последняя содержит ряд дополнительных рефлексов. Н.И. Органова с соавторами [161] предположили, что в структуре минерала последовательные бруситовые слои попеременно развернуты относительно друг друга с образованием двухслойной элементарной ячейки. Существование такой большой ячейки, во-первых, объясняет появление рефлексов, которые должны были бы отсутствовать в случае простого некогерентного наложения двух развернутых относительно друг друга однослойных бруситовых подрешеток (именно этому случаю отвечает схема распределения рефлексов на рис. 45, а), а во-вторых, обуславливает отклонение в распределении интенсивностей от строго гексагонального мотива, характерного для каждой из двух "бруситовых" систем рефлексов, изображенных схематически на рисунке. Заметим, что как интенсивности дополнительных рефлексов, так и отклонение от гексагональной симметрии проявляются на электронограммах в весьма умеренной степени.

Все "бруситовые" рефлексы на точечной электронограмме фазы I можно проиндицировать в элементарной ячейке, координатные оси которой совпадают с направлениями  $a$  и  $b$  осей сульфидной подрешетки, а параметры равны:  $A_{6p} = 8,31, B_{6p} = 14,4 \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$ .

Для того чтобы определить углы между ближайшими бруситовыми слоями, а также относительные ориентации соседних сульфидных и бруситовых слоев, необходимо рассмотреть возможные варианты образования бруситовой двухслойной элементарной ячейки. Для этого на двух листах кальки в произвольном масштабе вычерчивали две одинаковые двумерные решетки бруситового слоя с элементарной ячейкой в форме ромба. Затем кальки налагали друг на друга, и верхнюю кальку поворачивали относительно нижней до тех пор, пока не образовывалась общая для обеих систем большая прямоугольная элементарная ячейка, параметры которой позволяли проиндцировать все установленные на электронограмме рефлексы, относящиеся к бруситовой составляющей [42].

Таким образом, было получено три различных и независимых варианта. Для каждого из них рассчитывались значения структурных амплитуд  $\Phi(hko)$ . Лучшее соответствие между рассчитанными и экспериментальными значениями интенсивностей установлено для варианта, представленного на рис. 47. Из рисунка видно, что размеры бруситовых ромбов связаны с параметрами большой "бруситовой" ячейки соотношениями:  $A_{6p} = a_{6p} \sqrt{7} = 8,31 \text{ \AA}$ ,  $B_{6p} = a_{6p} \sqrt{21} = 14,4 \text{ \AA}$ . Относительное вращение соседних бруситовых слоев равно  $22^\circ$ . Положение ячейки бруситового слоя по отношению к "сульфидным" осям составляет  $41^\circ$  для одного из них и  $19^\circ$  — для другого. Указанные значения углов согласуются с измеренными на точечной электронограмме (см. табл. IV, 2). Действительно, угол между вертикальной парой "бруситовых" рефлексов  $22^\circ$ . Соотношения между другими углами могут быть найдены аналогичным путем [161].

На основании анализа точечной электронограммы с рефлексами  $hko$  невозможно определить величину и направление параметра  $c$ . Однако присутствие на дебаграмме только тех линий, которые индцируются в точилинитовой элементарной ячейке (см. табл. I, графа II) может служить (при условии достаточного количества фазы I в образце, с которого снималась порошкограмма) свидетельством того, что относительное смещение сульфидных слоев в структуре точилинитоподобной фазы I аналогично установленному в точилините I. Это означает, что каждый последующий сульфидный слой смещен относительно предыдущего на  $-a\sqrt{2}/6$  вдоль диагонали элементарного сульфидного квадрата, где  $a$  — параметр сульфидного слоя фазы I. В этих условиях сульфидная подрешетка будет характеризоваться триклинной ячейкой с параметрами:  $a = b = 3,68$ ,  $c = 10,92 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 93,5^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ .

Табл. I содержит рентгеноведные порошковые данные, полученные Харрисом и Возном [127]. В графе II приведены индексы  $hkl$ , полученные на основе точилинитовой ячейки, а в графе III — индексы  $hkl$ , найденные для ячейки сульфидной подрешетки фазы I. Рассчитанные значения  $d(hkl)$  не противоречат данным порошкограммы исследованного образца.

Фаза II, частицы которой преобладали в одном из участков шлифа, присланного Д. Харрисом, также характеризуется весьма своеобразной дифракционной картиной (табл. IV, 3). Наиболее интенсивные рефлексы формируют квадратную сетку, аналогичную сетке сульфидных рефлексов фазы I. Кроме того, на электронограммах содержатся дополнительные рефлексы.

Квадратной системе отражений соответствует параметр  $a_{кв} = 3,68 \text{ \AA}$ , а для второй сетки рефлексов с орторомбической геометрией и таким же распределением интенсивностей  $a = 4,09$  и  $b = 3,68 \text{ \AA}$ , причем  $9a = 10a_{кв}$ . Дальнейшие исследования показали, что в последнем случае истинный период  $a$  равен  $4,09 \times 2 = 8,18 \text{ \AA}$ . Близкое распределение интенсивностей рефлексов, образующих квадратные сетки на дифракционных картинах фазы I и фазы II, свидетельствует о том, что их сульфидные компоненты одинаковы. Однако геометрия и распределение интенсивностей оставшихся отражений резко отличны от геометрии и симметрии распределения интенсивностей рефлексов, свойственных бруситовому слою или комбинации этих слоев, что существенно затруднило их интерпретацию.

Ряд микродифракционных снимков фазы II использовался для оценки интенсивностей рефлексов, которые по аналогии с другими гибридными структурами следовало отнести к гидроокисной компоненте. Поскольку отражения  $oko$  разных подрешеток совпадают, вклад в эти отражения от несульфидной составляющей оценивался

Т а б л и ц а 1  
Дебаеграмма валлеритоподобного минерала (тип II)

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>изм</sub>	I <i>hkl</i>	II <i>hkl</i>	III <i>hkl</i>	IV <i>d</i> <sub>выч</sub>
1	8	10,86	003	001	001	
2	10	5,42	006	002	002	
3	3	3,606	009	003, $\bar{1}31$	$\bar{1}01, 063$	3,58
4	0,5	3,222	101	—	—	
5	3	2,713	00.12	004, $\bar{1}33$	004, $\bar{1}03$	2,72
6	4	2,602	—	060, 151	$\bar{1}\bar{1}0$	2,61
7	0,5	2,535	108	061, 133	$\bar{1}\bar{1}1, 103$	2,53, 2,55
8	4	2,301	10.10	202, 062	$\bar{1}12, \bar{1}\bar{1}2$	2,27, 2,34
9	3	2,233	—	$\bar{2}03, \bar{1}34$	$\bar{1}\bar{1}3, \bar{1}04$	2,21, 2,25
10	2	2,183	00.15	005	005	
11	2	2,125	—	063, 134	$\bar{1}\bar{1}3, 104$	2,11, 2,12
12	0,5	1,876	110	064, 204	$\bar{1}\bar{1}4$	1,879
13	5	1,838	113	$\bar{2}\bar{6}1, \bar{1}35$	$\bar{2}\bar{0}1, \bar{1}05$	1,835, 1,832
14	3	1,804	00.18	006, 261	201	1,813
15	2	1,571	00.21	007, $\bar{1}36$	$\bar{1}06$	1,585
16	2	1,351	00.24	008, 067	$\bar{1}\bar{1}7$	1,359

I — индексы по Харрису и Возну при  $a = 3,74$ ,  $c = 32,64 \text{ \AA}$ .

II — индексы для ячейки точилинита I при  $a = 5,32$ ,  $b = 15,7$ ,  $c = 10,92 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 95^\circ$ .

III — индексы для ячейки фазы I при  $a = b = 3,68$ ,  $c = 10,92 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 93,5^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ .

приблизительно как разность интенсивной *oko* и *hoo* рефлексов сульфидной компоненты, так как для последней  $I(o\bar{k}o) = I(hoo)$  при  $h = k$ . Вновь предполагалось кинематическое приближение и такая же, как для фазы I, формула перехода от интенсивностей к структурным амплитудам. Несмотря на расплывчатый характер полученной патерсоновской карты, на ней можно выделить два максимума при  $u = 0,16 a$ ,  $v = 0,5 b$  и  $u = 0,5 a$ ,  $v = 0$  (рис. 48 а).

Попытки интерпретировать максимумы на синтезах Патерсона с позиций бруситоподобного строения слоев оказались безуспешными. Пришлось искать другие возможные варианты структурных моделей для гидроокисной компоненты фазы II [161]. В частности, предполагалось, что отмеченные выше два пика на патерсоновской карте соответствуют двум кислородным атомам, каждый из которых связан с атомом металла, расположенным в начале координат ячейки.

При такой интерпретации межатомной функции получается структура гидроокисного слоя, проекции которой показаны на рис. 48, б. Октаэдры, в центре которых находятся атомы железа, а анионами служат группы (ОН) и молекулы  $H_2O$ , связаны своими боковыми ребрами в цепочки, вытянутые вдоль оси *b*. Соседние цепочки соединяются свободными вершинами так, что образуется двумернонепрерывный октаэдрический слой. Общие ребра октаэдров сформированы гидроксильными группами, а молекулы воды являются вершинами, общими для октаэдров соседних цепочек. Кроме того, молекулы  $H_2O$ , изображенные на рис. 48, б большими кружками, занимают пустые "окна" структуры слоя (введение молекул  $H_2O$  в эти позиции улучшило соответствие рассчитанных и экспериментальных интенсивностей). Присутствие в структуре молекул слабо связанной воды косвенно подтверждает, что в процессе электронномикроскопических наблюдений в объеме микрокристаллов фазы II постоянно отмечалось образование линз или пор за счет локального межслоевого вспучивания.

Подобные эффекты никогда не наблюдались для частиц других минералов. Наилучшее соответствие с экспериментальными данными было получено для модели, в которой позиции "око" заселены молекулами  $H_2O$  с вероятностью 0,5. В силу этой структурной особенности содержание воды в микрокристалле может уменьшаться в процессе облучения электронами, что, вероятно, является причиной, обус-

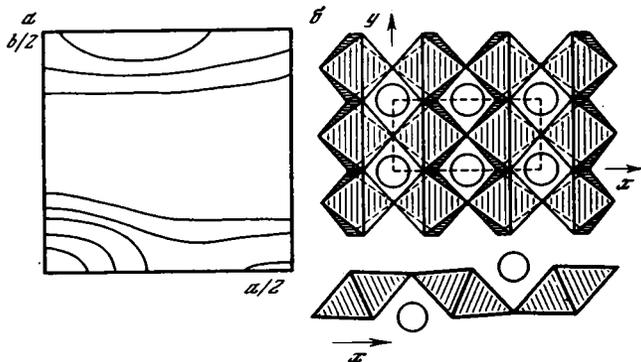


Рис. 48. Проекция  $\mathcal{P}(uv)$  (а) и проекция структуры (б) гидроокисной составляющей фазы II

ловливающей вариации в распределении интенсивностей на дифракционных картинах частиц фазы II. Удаление части воды из структуры может сопровождаться изменением структурных позиций (ОН)-групп. Вероятно, с этим связаны наблюдавшиеся смещения максимума с координатами  $u = 7,16 a$ ,  $v = 0,5 b$  на патерсоновских картах, построенных на основе точечных электронограмм разных кристаллов. Кристаллохимическая формула фазы II, определенная на основе структурных данных, имеет вид:  $2(\text{Fe}_{0,78}\text{S}) 0,9[\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}]$ .

Таким образом, фаза II представляет собой новый тип структуры, в которой макинавитоподобные сульфидные слои с шахматным распределением полностью и частично заселенных тетраэдров чередуются с гидроокисными слоями, построенными из октаэдров  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$ , соединенных друг с другом общими ребрами и вершинами [161].

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что диагностика гибридных минералов с сульфидной компонентой, основанная только на рентгеновских порошковых данных, может приводить к серьезным ошибкам. Например, порошковая диаграмма точилинита может быть проиндицирована в элементарной ячейке валлериита. С другой стороны, даже визуальное наблюдение точечных электронограмм позволяет с легкостью различать дифракционные картины точилинита и точилинитоподобных минералов, не говоря уже о валлериите.

### СТРУКТУРНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВАЛЛЕРИИТА

Структура валлериита как гибридного минерала была решена Эвансом и Альманом [144] и схематично изображена в виде двух проекций на рис. 39, в. Для ее описания требуются две подрешетки. Обозначим через  $a, b, c$  положения в плотнейшей упаковке атомов серы, а через  $\alpha, \beta, \gamma$  — те же положения для атомов железа. Аналогично в бруситовой подрешетке положения (ОН)-групп охарактеризуем с помощью буквенных символов  $A$  и  $B$ , а катионные позиции — с помощью заглавной греческой буквы  $\Gamma$ . Тогда аналитическая запись структуры валлериита будет иметь вид:

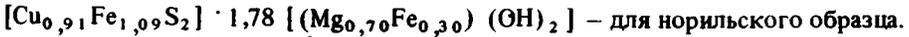
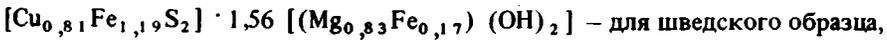


Верхняя прямоугольная скобка отмечает период повторяемости для сульфидной составляющей, а нижняя — для бруситовой. При этом симметрия однопакетной бруситовой части структуры  $P3m1$ , а трехпакетная ромбоэдрическая упаковка, характерная для сульфидных слоев, описывается в рамках федоровской группы  $R\bar{3}m$ .

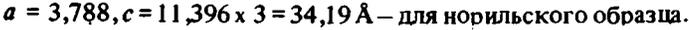
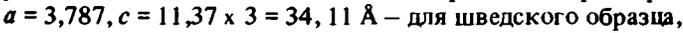
Поскольку валлериит в природных условиях, как правило, встречается в дисперсном состоянии, представляло интерес провести исследование его структурных особенностей методом микродифракции электронов, как всегда сочетая полученные результаты с данными порошковой рентгенографии [46]. Для исследования были выбраны два образца валлериита. Один образец из Кавельториа (Швеция) получен в Ми-

нералогическом музее АН СССР, второй образец из Норильска предоставил А.Г. Митенков (Норильск, Гипроникель).

Пересчет химических анализов привел к следующим формулам:



Индицирование рентгенограмм обоих валлериитов, выполненное по аналогии с опубликованными данными, позволит определить параметры ячейки:



Вместе с тем порошковая диаграмма норильского образца богаче максимумами, а дебаеграмм шведского содержит ряд широких линий, которые не наблюдались в дифракционной картине норильского образца. Методом микродифракции было получено большое число точечных электронограмм от разных кристаллов валлериита. Типичные валлериитовые электронограммы всегда содержат две несовпадающие, но одинаково ориентированные системы рефлексов  $hko$  с гексагональным мотивом их распределения (первый пучок ориентирован вдоль нормали к плоскости микрокристаллов, табл. V, VI). Внутренние, более интенсивные гексагоны рефлексов соответствуют сульфидной, а внешние, более слабые — бруситовой составляющим структуры валлериита.

Уже чисто визуальное изучение точечных электронограмм демонстрирует серьезные преимущества метода микродифракции при исследовании гибридных минералов. В то время как при использовании порошковых диаграмм для диагностики гибридных структур, что уже отмечалось, можно ошибиться и дебаеграмму одного минерала проиндицировать в ячейке другого, простой просмотр дифракционных картин позволяет совершенно однозначно отличать валлериит от точилинита. Более того, с помощью микродифракции можно легко обнаружить различные структурные вариации, встречающиеся у этих минералов, тогда как в порошковых диаграммах гибридных минералов вклад от бруситовой составляющей даже не проявляется.

Анализ распределения интенсивной сульфидной составляющей на точечных электронограммах шведского и норильского валлериитов оказался существенно различным. Это видно и при визуальном сравнении соответствующих электронограмм (см. табл. V, 1 и VI, 1). В частности, на дифракционной картине шведского валлериита среди отражений  $hoo$  наблюдается уменьшение интенсивностей этих рефлексов с ростом значений  $h$ , тогда как на электронограмме норильского образца эти отражения примерно одинаковы по интенсивности для всех  $h$ . Удовлетворительное объяснение обнаруженных особенностей в распределении интенсивностей рефлексов на дифракционных картинах анализируемых минералов дано в [46]. Авторы предположили, что в шведском образце реализуется однопакетный период повторяемости не только для бруситовой, но и для сульфидной составляющей минерала.

Аналитическая запись структуры однопакетного валлериита имеет вид:



Как и при записи структуры ромбоэдрической разновидности валлериита, прописные латинские и греческие буквы отображают позиции анионов и катионов в плотнейшей упаковке сульфидных слоев, а заглавные буквы — бруситовых.

Параметры элементарной ячейки рассматриваемого однопакетного валлериита равны:  $a_c = 3,79$ ,  $a_{bp} = 3,08$ ,  $c = 11,87 \text{ \AA}$  при пространственной группе  $R\bar{3}m1$ .

Идеальная структурная формула минерала, полученная на основе структурных данных, имеет вид:  $(\text{FeCu})\text{S}_2 \cdot 1,51 [(\text{MgFe}) (\text{OH})_2]$ . Небольшое отличие коэффициента 1,51 от рассчитанного на базе химического анализа (см. выше), по-видимому, связано с отмеченным присутствием в образце примеси  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Вывод об однопакетном периоде чередования сульфидных слоев в шведском валлериите, сделанный на основе сравнения экспериментальных интенсивностей  $hko$  с рассчитанными ( $R = 14\%$ ), был подтвержден повторным изучением дебаеграммы,

линии которой удалось проиндицировать в однопакетной ячейке. При этом наличие ряда широких линий на рассматриваемой дебаграмме, по-видимому, связано с ошибками в упаковке сульфидных слоев [46].

Еще одна своеобразная разновидность валлериита диагностируется с помощью электронограммы, приведенной на табл. VI, 2. Распределение интенсивностей рефлексов для сульфидной составляющей структуры характерно для однопакетного валлериита. Свообразие минерала определяется наличием на электронограмме слабого внутреннего гексагона рефлексов, бесспорно принадлежащих бруситовой компоненте и свидетельствующих о том, что период бруситовых слоев равен  $a_{бр} \sqrt{3} = 3,08 \times \sqrt{3} = 5,33 \text{ \AA}$ . Наиболее естественное объяснение наблюдаемого увеличения параметров – предположение об упорядоченном распределении катионов Mg и Fe по октаэдрам бруситового слоя.

### ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ ГИБРИДНЫЙ МИНЕРАЛ, СОДЕРЖАЩИЙ СУЛЬФИДНЫЕ, БРУСИТОВЫЕ И СИЛИКАТНЫЕ СЛОИ

Веским подтверждением того, что все исследованные валлериитовые разновидности минералов не представляют эпитаксиальные сростки индивидов, каждый из которых состоит из однородной совокупности либо сульфидных, либо бруситовых слоев, является наличие единой серии базальных отражений  $ool\ c\ d(001)$  [или  $d(003)$  для ромбоэдрической разновидности], равной сумме высот бруситового и сульфидного слоев. При этом на электронограммах, полученных от загнутых краев микрокристаллов валлериита, четко выделяются отражения  $ool\ c$  минимальным периодом повторяемости в  $11,37 \text{ \AA}$ . Вместе с тем среди частиц шведского валлериита были встречены такие микрокристаллы, которые на первый взгляд давали типично валлериитовые электронограммы в том отношении, что они содержали две несовпадающие, но распределенные по гексагональному мотиву системы рефлексов (табл. VIII, 4).

Необычная особенность обсуждаемых дифракционных картин, отличающих их от электронограмм валлериитов с упорядоченным распределением катионов в бруситовых слоях, состоит в аномально высокой интенсивности рефлексов, относящихся к несulfидной составляющей. Прежде всего выделяются отражения первого внутреннего гексагона (сравните электронограммы на табл. VIII, 4 и V, 2). Кроме того, на типично валлериитовых электронограммах интенсивности рефлексов сульфидной составляющей всегда превышают интенсивности рефлексов с теми же индексами  $hko$  от бруситовой составляющей. В рассматриваемом случае, как хорошо видно на электронограмме (табл. VIII, 4), интенсивности рефлексов с одинаковыми  $hk$ , принадлежащих разным подрешеткам, характеризуются весьма близкими значениями.

Попытки объяснить наблюдаемое распределение интенсивностей двух- или трехпакетным чередованием бруситовых слоев (по аналогии с сульфидными слоями) окончились неудачей. Ключ к решению был найден после того, как с помощью микрозондового анализа в составе образца шведского валлериита было обнаружено присутствие кремния [42, 44]. Возникло предположение, что в состав несulfидной компоненты могут входить силикатные слои. Более достоверная информация о составе и структуре гибридного минерала, содержащего силикатные слои, была получена на основе изучения образца, обнаруженного В.В. Дистлером в медно-никелевом норильском комплексе [44]. Микрозондовые определения свидетельствовали о том, что в состав минерала, помимо меди, железа, магния и алюминия, входит заметное количество кремния.

Микродифракционным исследованием обнаружено присутствие в образце двух фаз: лизардита и нового гибридного минерала, дифракционная картина которого идентична рассмотренной выше необычной электронограмме микрокристалла шведского образца. Свидетельством того, что анализируемые микрокристаллы не представляют эпитаксиального сростания макроиндивидов, состоящих из слоистого силиката и сульфида меди и железа, а образованы, как и все гибридные минералы, регулярным чередованием слоев разного типа, являются электронограммы от загнутых краев частиц, содержащих единую серию отражений  $ool\ c\ d(001) = 19,2 \text{ \AA}$  (см. табл. IV, 5). Возможно несколько различных вариантов структуры анализируемой фазы. В одной

из них валлериитоподобные сульфидные слои чередуются с хлоритовыми пакетами. Возможны также модели, в которых между каждыми двумя соседними сульфидными слоями содержится по-разному ориентированные пары смежных слоев серпентинового типа. На основе сопоставления рассчитанных и экспериментальных интенсивностей предпочтение было отдано модели, в которой чередуются сульфидные и хлоритовые компоненты.

К сожалению, из-за многокомпонентности образца не удалось конкретизировать состав рассматриваемого минерала, а скудость дифракционных данных не позволяет рассматривать обсуждаемую модель как установленную окончательно.

#### ФОРМЫ ПРОЯВЛЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В ГИБРИДНЫХ МИНЕРАЛАХ

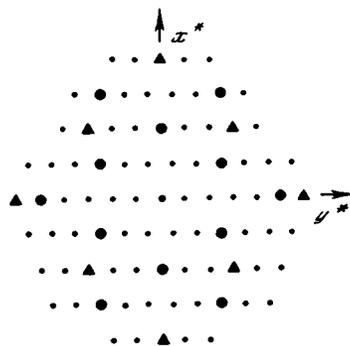
Отличительная особенность гибридных минералов в том, что им свойствен исключительно большой спектр различных проявлений структурной неоднородности [42, 47]. Возможность появления нарушений однородности и периодичности обусловлена прежде всего слоистым характером структур этих минералов. Относительно слабое взаимодействие между слоями разного сорта при допустимом отсутствии когерентности их латеральных размеров благоприятствует возникновению дефектов, связанных с ориентационными ошибками в наложении последовательных слоев или ошибками из-за их неупорядоченных смещений вдоль того или иного кристаллографического направления, лежащего в плоскости (001). По этой же причине в структурах гибридных минералов возможно чередование слоев нескольких типов. Более того, геометрическая обособленность чередующихся компонентов допускает в пределах одного двумерно непрерывного слоя существование фрагментов с разным структурным мотивом.

Выявление различных форм структурной неоднородности имеет немаловажное значение в установлении общих закономерностей реального строения кристаллов и позволяет в ряде случаев объяснить многие генетико-морфологические особенности минералов. При решении этих задач метод микродифракции вновь демонстрирует свои уникальные возможности. С его помощью на основе лишь геометрического анализа электронограмм и знания общего структурного мотива объектов удается визуализировать многие типы структурных дефектов, присущих гибридным минералам.

Выше отмечался факт эпитаксиального срастания в пределах отдельных микрокристаллов двух фаз — точилинита I и II. Кроме того, в образцах изометричного точилинита обнаружен ряд других форм проявления структурной неоднородности, нашедших свое отражение в соответствующих дифракционных эффектах [42, 47]. Для их интерпретации рассмотрим сначала особенности распределения интенсивностей рефлексов  $hko$  в структуре точилинита I. Расчет структурных амплитуд показывает, что узлы его обратной решетки подразделяются на две подрешетки, в одну из которых основной вклад в интенсивность вносят атомы сульфидного слоя, а в другую — атомы бруситового слоя.

На рис. 49 схематически изображены узлы  $hko$  обратной решетки; кружками показаны самые сильные "бруситовые" отражения (в частности, рефлекс  $350, 0.10.0$ ), треугольниками — сульфидные (в частности, рефлекс  $260, 0.12.0$ ). Эти самые сильные отражения определяют характерный "паукообразный" узор дифракционной картины микрокристаллов точилинита I. С другой стороны, как видно на рисунке, "бруситовой" совокупности сильнейших отражений соответствует почти правильный гексагон с  $a = 3,13 \text{ \AA}$  (для брусита  $a = 3,12 - 3,14 \text{ \AA}$ ), а "сульфидная" подрешетка образует псевдоквадратную сетку, отвечающую подъячейке сульфидного слоя макинавита с параметром  $a_{\text{кв}} = 1,87 \text{ \AA}$ , равным проекции Fe—S в серном тетраэдре (см. рис. 38).

Простейший случай нарушения однородности в кристаллах точилинита — двойникование индивидов в плоскости (001). На табл. IV, б показан микродифракционный снимок, на котором зарегистрировано два развернутых относительно друг друга на  $120^\circ$  точилинитовых узора. Возможность образования двойников в структуре точилинита связана с псевдогексагональной симметрией бруситовых слоев. "Ошибка" в наложении сульфидного слоя за счет его разворота относительно бруситового слоя на



$120^\circ$  не приведет к сколько-нибудь заметному изменению взаимного расположения атомов S и групп OH на поверхности смежных слоев. Однако в результате такого дефекта упаковки одна часть структуры окажется повернутой относительно другой на  $120^\circ$ .

Вариации структурной однородности—неоднородности проявились в точилините и в разном характере распределения вакансий в тетраэдрах сульфидных слоев. Особенно отчетливо это было установлено при изучении препаратов, приготовленных из водных суспензий, в которых частицы изометричного точилинита находились в течение месяца. Дифракционные картины, полученные от таких монокристаллов, характеризовались значительным перераспределением интенсивностей по сравнению с типично точилинитовым дифракционным узором. Например, на электронограмме, приведенной на табл. VII, 2, выделяются сильные рефлексы, образующие крупную прямоугольную сетку, которой в прямой решетке соответствует прямоугольная подъячейка со сторонами  $a = a_T/2 = 2,68$  и  $b = b_T/6 = 2,6$  Å. Взаимное расположение рассматриваемых рефлексов очень похоже на геометрию расположения отражений  $hko$  на электронограмме макиавита (см. табл. VII, 4). В структуре последнего все тетраэдрические позиции, эквивалентны, так как заселены одинаковыми катионами. Поэтому обнаруженное на электронограммах точилинитовых микрокристаллов перераспределение интенсивностей, очевидно, свидетельствует о том, что закономерное расположение тетраэдрических вакансий в сульфидных слоях точилинита сменилось на их практически неупорядоченное распределение.

На дифракционных картинах от других микрокристаллов перераспределение интенсивностей состояло в том, что среди "сульфидных" рефлексов по интенсивности выделились отражения, образующие более мелкую по сравнению с предыдущей псевдоквадратную сетку, которой в прямом пространстве соответствует субъячейка в форме ромба с  $a = 1/2 [a_T^2 + b_T^2/9]^{1/2} = 3,74$  Å и  $\gamma = 92^\circ$  (табл. VII, 1). Близкая по распределению интенсивностей квадратная сетка "сульфидных рефлексов" ( $a_{суд} = 3,68$  Å) наблюдалась в дифракционных картинах фаз I и II. По аналогии можно заключить, что в структуре рассматриваемых микрокристаллов точилинита в процессе их длительной выдержки в водной суспензии происходит такое перераспределение вакансий в тетраэдрах сульфидных слоев, при котором преобладающим, но еще не единственным, становится их размещение в "шахматном" порядке (рис. 46). Существенно, что несмотря на отмеченное изменение в распределении вакансий, анализируемую структуру все же можно описать с помощью единой решетки. Ситуация резко изменяется, когда "шахматный" мотив распределения вакансий в сульфидных слоях становится не просто преобладающим, но и единственным. При этом сульфидные слои характеризуются квадратной элементарной ячейкой (рис. 45, в), и описание всех компонентов структуры в единой решетке оказывается невозможным.

В качестве примера рассмотрим схему соответствующей электронограммы (рис. 45, в). Несмотря на "точилинитовую" ориентировку бруситовых слоев, квадратный мотив расположения "сульфидных" рефлексов оказывается несоразмерным с гексагональным узором узлов "бруситовой" решетки, из-за чего их распределение невозможно описать с помощью какой-то рациональной общей ячейки. В случае точилинита это удается потому, что сетка "сульфидных" рефлексов не строго квадратная и имеет ячейку в форме ромба.

Таким образом, иной, чем в точилините, характер распределения вакансий в сульфидных слоях приводит к необходимости описания фактически той же самой точилинитовой структуры в двух отдельных подрешетках. Более того, шахматный порядок в расположении вакансий и связанное с ним изменение симметрий сульфидных слоев обуславливает иные по сравнению с точилинитом ошибки в наложении разнотипных слоев.

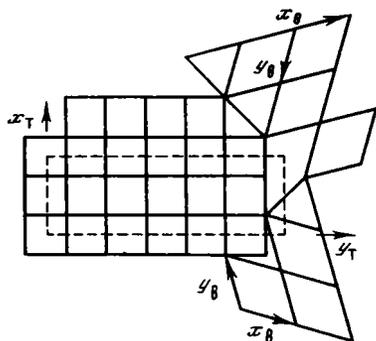


Рис. 50. "Переход" в строении сульфидного слоя от точилинитовой конфигурации к валлеритоподобной

В качестве примера можно привести электронограмму, свидетельствующую о таком двойниковании точилинитоподобных индивидов, при котором они развернуты в плоскости (001) на  $90^\circ$  (табл. IV, 4 и рис. 45, з). Возможность появления двойниковой "ошибки" связано с псевдоквадратной симметрией сульфидных слоев, при которой поворот бруситового слоя на  $90^\circ$  не изменит взаимного расположения атомов S и групп (OH) на поверхности смежных слоев. Отметим, что альтернативная интерпретация электронограммы, схема которой показана на рис. 45, з, состоит в предположении о статистическом чередовании в структуре исследованного микрокристалла бруситовых слоев, попеременно развернутых относительно друг друга на  $90^\circ$ . Отсутствие дополнительных рефлексов не позволяет по аналогии с фазой I использовать представление о двухпакетной периодичности бруситовых слоев.

Еще один, достаточно распространенный тип неоднородности гибридных минералов связан с тем, что в их структурах встречаются слои более чем двух типов. Например, практически все дифракционные картины микрокристаллов фазы II содержали слабые рефлексы, соответствующие отражениям бруситовой компоненты фазы I (табл. IV, 2 и IV, 3). Следовательно, в этих кристаллах сульфидные слои чередуются не только с октаэдрическими слоями, строение которых изображено на рис. 48, б, но и с обычными бруситовыми. Двухпакетная периодичность бруситовых слоев позволяет допустить альтернативную интерпретацию обсуждаемых электронограмм: их появление — результат закономерного эпитаксиального срастания фаз I и II.

Рассмотрим ряд примеров, свидетельствующих о возможности гетерогенного строения сульфидных слоев в структурах гибридных минералов. Приведенная в табл. VII, 3 дифракционная картина нередко встречалась у микрокристаллов обеих морфологических разновидностей точилинита. Наиболее правдоподобная ее интерпретация связана с предположением, что в пределах отдельных сульфидных слоев без разрыва сплошности реализуются переходы от макинавитового строения к валлеритовому и наоборот. Схематично переход от одной конфигурации тетраэдров (поставленных на ребра и связанных с четырьмя соседними) к другой (тетраэдры поставлены на основания с "носиками", попеременно обращенными вверх и вниз по отношению к (001)), изображен на рис. 50 [42]. Из схемы видно, что тетраэдры, имеющие в проекции на (001) форму квадратов, могут трансформироваться таким образом, чтобы их проекция на (001) приобрела форму треугольников. При этом диагонали квадрата—ребра тетраэдров становятся малыми диагоналями ромба, представляющего на рис. 50 гексагональную элементарную ячейку сульфидного слоя валлерита.

Существенно, что при рассматриваемом переходе возможны две равновероятные ориентировки валлеритовых сульфидных слоев, развернутые относительно друг друга на  $30^\circ$  (см. рисунок). Существование взаимосвязей между точилинитовыми и валлеритовыми ячейками вытекает также из того, что самый сильный на электронограмме точилинита рефлекс 260, основной вклад в интенсивность которого вносят сульфидные слои, имеет межплоскостное расстояние, совпадающее с межплоскостным расстоянием рефлекса 110 сульфидных слоев валлерита. Если допустить, что бруситовые слои, независимо от строения соседних сульфидных слоев, сохраняют "точилинитовую" ориентировку, то находят свое объяснение все особенности анализируемой электронограммы. Действительно, она содержит точилинитовый узор, на который накладываются две развернутые относительно друг друга на  $30^\circ$  системы рефлексов, относящихся к сульфидным слоям валлеритового типа. На рис. 45, д схематично изображены самые сильные рефлексы точилинита с наложенной сеткой отражений от валлеритовой сульфидной компоненты.

Другим примером, иллюстрирующим возможность существования в одном микрокристалле двух типов сульфидных слоев, может служить электронограмма (табл. VII, 5) и поясняющая ее схема, приведенная на рис. 45, 2. Главное отличие от предыдущего случая связано с характером распределения вакансий в сульфидном слое макинавитового типа. Сульфидные "валлеритовые" рефлексы, как хорошо видно на схеме (см. рисунок), уже не имеют общих положений с рефлексами квадратной сетки, обусловленной макинавитовыми слоями с шахматным порядком в расположении тетраэдрических вакансий.

Среди исследованных образцов валлеритов нередко встречаются микрокристаллы с "неправильной" взаимной ориентировкой сульфидных и бруситовых слоев. Например, электронограмма, приведенная в табл. VIII, 3, соответствует микрокристаллу валлерита, в структуре которого бруситовые слои развернуты относительно своей "нормальной" ориентации на  $30^\circ$ . При этом направление осей большой гексагональной ячейки бруситовых слоев с  $a = a_{\text{бp}}\sqrt{3}$  совпадает с направлением соответствующих осей ячейки сульфидных слоев структуры.

В ряде случаев "неправильная" ориентировка бруситовых слоев относительно сульфидных встречается и у кристаллов, бруситовые слои которых характеризуются статистически неупорядоченным распределением изоморфных катионов (табл. VIII, 1). В структурах некоторых микрокристаллов валлеритов азимутальные развороты сульфидных слоев относительно бруситовых встречаются с равной вероятностью в довольно большом угловом интервале. Например, на табл. VIII, 2 приведена электронограмма, в которой при точечном распределении отражений от бруситовой составляющей "сульфидные" максимумы размазаны с почти одинаковой интенсивностью вдоль соответствующих колец.

В целом рассмотренные выше примеры интересны и с методической точки зрения, поскольку они наглядно демонстрируют то обстоятельство, что структурные выводы могут быть сделаны на основе качественных и даже интуитивных соображений, если они подкреплены знанием кристаллохимических закономерностей строения исследуемых объектов.

## МИКРОДИФРАКЦИОННОЕ И ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТОВ ПОРЯДКА—БЕСПОРЯДКА И СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В СЛОИСТЫХ МИНЕРАЛАХ

### О ВОЗМОЖНОСТЯХ МЕТОДА МИКРОДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ

Смешанослойные минералы имеют структуры, в которых с разным содержанием и разной степенью порядка—беспорядка чередуются слои разных типов. Особенно широко смешанослойные структуры распространены среди слоистых силикатов и прежде всего среди глинистых минералов. Последние могут содержать либо один, либо несколько типов силикатных слоев.

Наиболее часто в природе встречаются смешанослойные минералы, структура которых представляет собой совокупность 2 : 1 силикатных слоев, разделенных разными по составу и строению межслоевыми промежутками. Напомним, что 2 : 1 силикатные слои образованы комбинацией двух тетраэдрических сеток, сверху и снизу примыкающих к заключенной между ними октаэдрической сетке. Такие слои будем называть трехэтажными, талько- или пиррофилитоподобными.

В последние годы были обнаружены смешанослойные структуры, в которых встречаются силикатные слои разного типа, в частности структуры с чередующимися 2 : 1 и 1 : 1 силикатными слоями. Последние представляют собой комбинацию одной тетраэдрической и одной октаэдрической сеток. Они называются также каолинитовыми или двухэтажными. Если смешанослойная структура содержит только 2 : 1 слои, то ее называют в соответствии с типом чередующихся межслоевых промежутков. Например, если в частицах минерала чередуются межслой монтмориллонитового и слюдистого типа, то следовательно, мы имеем дело со смешанослойной структурой слюда—монтмориллонит. Если смешанослойная структура содержит 2 : 1 и 1 : 1 слои, то в название минерала наряду с названием межслоевого промежутка включается название 1 : 1 слоев (каолинитовые или серпентиновые). Например, в смешанослойном минерале каолинит—монтмориллонит чередуются трех- и двухэтажные слои с разбухающими межслоями монтмориллонитового типа.

С практической точки зрения удобнее смешанослойные структуры описывать чередованием структурных компонентов, каждый из которых представляет совокупность межслоя и прилежащего 2 : 1 слоя. Подобные структурные компоненты в зависимости от состава и строения межслоев, называются слюдистыми, хлоритовыми, монтмориллонитовыми слоями, или пакетами. Их следует четко отличать от собственно силикатных слоев, которые представляют упомянутые выше различные комбинации тетраэдрических и октаэдрических сеток.

Таким образом, в общем случае отличие смешанослойных минералов от структур обычных кристаллических веществ состоит в том, что они могут и не иметь строгого периода и характеризуются гетерогенностью химического состава и геометрического строения отдельных фрагментов структуры.

Дифракционные картины смешанослойных минералов с неупорядоченными или нерегулярными структурами на первый взгляд кажутся весьма необычными. Они регистрируются в виде нецелочисленной серии базальных отражений, значения межплоскостных расстояний которых кажущиеся, так как их величины не соответствуют истинным межплоскостным расстояниям в кристаллах анализируемых структур. Для интерпретации дифракционных эффектов от смешанослойных структур разработаны специальные методы, основанные на теории рассеяния рентгеновских лучей квази-

кристаллическими веществами (см., например, [26]). С их помощью удается определить тип, число и концентрацию переслаивающихся компонентов, а также закон их чередования. Все эти параметры, представляющие рентгеновскую характеристику смешанослойных минералов, — усредненные по множеству частиц в образце. В то же время вполне допустима и естественная структурная неоднородность отдельных кристаллов по содержанию и порядку чередования слоев разных типов. Поэтому извлекаемые из рентгеновских данных сведения об интегральных характеристиках образца могут не соответствовать реальным особенностям строения каждого отдельного кристалла в исследуемой смешанослойной системе.

В этой связи возникает необходимость использования более локального метода изучения смешанослойных минералов, который позволил бы получить информацию о характере чередования различных слоев непосредственно в отдельных чешуйках минерала. Такую возможность представляет метод микродифракции электронов, с помощью которого можно получать базальные отражения, используя либо метод ультра-тонких срезов, либо ионное уточнение, либо загнутые края отдельных частиц [14].

Уже первые эксперименты по применению данного метода выявили одну важную особенность: отчетливо выраженную тенденцию к упорядоченному чередованию слоев разных типов в пределах одного кристалла, что проявляется на электронограммах в виде целочисленных серий рефлексов *ool*. Оказалось, что рациональные серии базальных рефлексов получаются не только от частиц тех смешанослойных минералов, которые по рентгеновским данным относятся к строго упорядоченным структурам, но и от частиц таких минералов, в структурах которых слои чередуются полностью неупорядоченно. Именно от неупорядоченных по рентгеновским данным смешанослойных минералов с помощью микродифракции наблюдались поразительные и неожиданные дифракционные эффекты. Сущность этих эффектов сводится к появлению на электронограммах серий базальных отражений, свидетельствующих о наличии сверхпериодичности в чередовании слоев разных типов в пределах одной частицы, достигающей в ряде случаев  $100\text{\AA}$ .

Детальное обсуждение возможностей микродифракции электронов проведено в [15], в которой получены новые экспериментальные данные о смешанослойных минералах, а также дана интерпретация наблюдаемых эффектов с помощью обычных методов структурного анализа, позволившая установить конкретный порядок чередования слоев разных типов в пределах отдельных чешуек смешанослойных образований.

В качестве объектов исследования были выбраны предварительно изученные рентгенографически три образца смешанослойных минералов, состоящих из слоев с резко различающимися структурными факторами: один строго упорядоченный смешанослойный хлорит-монтмориллонит и два неупорядоченных смешанослойных минерала — каолинит-монтмориллонит и хлорит—разбухающий хлорит.

Получение и обработка экспериментальных данных сводилась к следующему. От загнутых краев и перегибов многих частиц были получены базальные отражения. На электронограммах с отчетливо выраженной сверхпериодичностью в распределении базальных отражений замерялись их межплоскостные расстояния и визуально оценивались интенсивности. Поскольку тип слоев в каждом образце был известен, в зависимости от величины сверхпериода подбиралось соотношение переслаивающихся компонентов и строились все возможные варианты их чередования с данным периодом повторяемости.

Для каждой модели рассчитывались структурные амплитуды, квадраты которых затем сравнивались с экспериментальными значениями интенсивностей. Как правило, один из вариантов модели ближе всего соответствовал экспериментальным данным. Отметим, что при сравнении  $\Phi^2$  и  $I_3$  ограничивались их качественным соответствием, которое тем не менее было достаточным, чтобы выбрать вариант модели, ближе всего соответствующий реальной структуре изучаемого объекта.

Ниже приводятся результаты микродифракционного изучения каждого из исследованных объектов.

**К о р р е с и т.** Согласно рентгеновским данным, в структуре минерала строго упорядоченно чередуются хлоритовые и монтмориллонитовые пакеты, о чем сви-

детельствуют целочисленные серии базальных отражений, содержащихся на дифрактограммах образца в естественном, насыщенном глицерином и прокаленном при  $550^{\circ}\text{C}$  состояниях [26]. При микродифракционном исследовании отдельных частиц минерала от их загнутых краев были получены электронограммы, на которых четко фиксировалась целочисленная серия базальных рефлексов, отвечающая периодичности по нормали к слоям, равной  $24 \text{ \AA}$ . Распределение интенсивностей базальных отражений, а также их положение, оказалось одинаковым на всех электронограммах. В этом случае возможен только один вариант упорядоченного чередования слоев разной природы.

Рассчитанные значения структурных факторов  $\Phi^2(ool)$  хорошо согласуются с визуально оцененными интенсивностями рефлексов  $I(ool)$ . Полученные результаты свидетельствуют о высокой структурной однородности всех индивидуальных частиц минерала, и естественно поэтому, что электронографические и рентгеновские дифракционные характеристики минерала оказались практически идентичными.

С м е ш а н о с л о й н ы й м и н е р а л к а о л и н и т - м о н т м о р и л л о н и т. Исследовался образец 99-70 из гидротермально измененной глины Юго-Западной Камчатки [26]. Согласно данным рентгеновского структурного анализа, в данном минерале полностью неупорядоченно чередуются каолинитовые и монтмориллонитовые слои в отношении  $0,75:0,25$  соответственно.

С помощью микродифракции электронов от загнутых краев изолированных частиц была получена серия электронограмм, содержащих базальные отражения. Выяснилось, что многие из них имеют целочисленную или очень близкую к таковой серию отражений, указывающую на наличие сверхпериодичности в исследуемых кристаллах. Существенным оказалось то, что значение периода повторяемости изменялось от частицы к частице. В частности, для частиц данного образца установлено, что наиболее часто встречаются периоды повторяемости в  $48, 54$  и  $70 \text{ \AA}$ . Эти данные, с одной стороны, свидетельствуют об упорядоченном чередовании в кристалликах каолинитовых (тип А) и монтмориллонитовых (тип В) слоев, а с другой — о переменном соотношении этих слоев в разных частицах. Кроме того, на электронограммах от некоторых частиц значения базальных отражений не имели рациональной серии и, следовательно, не выявили строгого порядка в чередовании слоев каолинита и монтмориллонита.

При выборе соотношений между слоями А и В учитывались результаты рентгеновского анализа образцов, которые показали, что в среднем  $A : B = 3 : 1$ . На основании этих данных принималось, что соотношение А ( $7,15 \text{ \AA}$ ) и В ( $9,6 \text{ \AA}$ ) слоев при периоде повторяемости в  $48 \text{ \AA}$  равно  $4 : 2$ , в  $55 \text{ \AA}$  —  $5 : 2$  и в  $70 \text{ \AA}$  —  $7 : 2$ . В этих условиях возможны: два варианта в чередовании А и В слоев для  $d(001) = 48 \text{ \AA}$  — АВАААВ и АВВААА; три варианта для  $d(001) = 55 \text{ \AA}$  — ААВААВ, АВААААВ, ААВВАВА; четыре варианта для  $d(001) = 70 \text{ \AA}$  — АААВААААВ, ААВАААААВ, АВААААААВ, АААВВАААА. Наилучшее соответствие между рассчитанными  $\Phi^2(ool)$  и визуально оцененными интенсивностями базальных отражений получено соответственно для следующих вариантов: АВАААВ ( $48 \text{ \AA}$ ), ААВАААВ ( $55 \text{ \AA}$ ), АВААААААВ ( $70 \text{ \AA}$ ). Эти результаты указывают на тенденцию разнотипных слоев к относительно равномерному их распределению в пределах каждого кристалла. Во всяком случае два монтмориллонитовых слоя не встречаются рядом, а разделены по крайней мере одним каолинитовым слоем.

Установленную в каждом случае последовательность слоев А и В нельзя считать неизменной и строго выдерживающейся в пределах всего объема частицы. Скорее ее надо рассматривать как наиболее часто встречающуюся, которая может нарушаться как при изменении порядка в чередовании слоев А и В в пределах последовательности с данным периодом повторяемости, так и при изменении соотношения слоев А и В, что может привести и к изменению величины периода повторяемости данной последовательности. Косвенным подтверждением справедливости сделанных замечаний является не совсем строгая целочисленность базальных отражений и их диффузность.

Таким образом, в результате использования метода микродифракции электронов установлено, что частицы исследованного смешанослойного минерала каолинит-

монтмориллонит гетерогенны как по соотношению слоев разных типов, так и по характеру их чередования. Обнаружены частицы и с упорядоченным, и с неупорядоченным чередованием слоев, причем в ряде частиц упорядоченное чередование слоев происходит с большими периодами повторяемости. Большие периоды повторяемости свидетельствуют либо о существовании значительных сил дальнего действия, распространяющихся на величины вплоть до 100 Å, либо о своеобразии процессов кристаллизации.

Смешанослойный минерал хлорит—разбухающий хлорит [41]. Результаты структурного исследования этого минерала довольно подробно изложены по следующим причинам. Во-первых, в данном случае мы сталкиваемся с совершенно особым и необычным для слоистых силикатов типом структурной неоднородности. Во-вторых, именно при изучении смешанослойного минерала хлорит—разбухающий хлорит наиболее полно проявились те большие возможности, которые заложены в методе микродифракции электронов при его использовании для структурного изучения смешанослойных кристаллов.

Анализ рентгеновских данных показывает, что исследуемый образец — смешанослойный минерал, состоящий из 14 Å хлоритовых пакетов, часть которых способна разбухать до 17,7 Å при насыщении образца глицерином. При этом соотношение пакетов толщиной 14 Å (*A* пакет) и 17,7 Å (*B* пакет) равно 0,55 : 0,45. Характерно, что на рентгенограмме от неориентированного препарата фиксировалось два отражения с  $d(060)$ , равными 1,502 и 1,535 Å соответственно. Следовательно, в образце содержатся диоктаэдрические и триоктаэдрические слои.

Химический состав смешанослойного минерала хлорит—разбухающий хлорит свидетельствовал о высоком содержании в образце двух- и трехвалентных катионов, что подтверждает возможность существования в минерале ди- и триоктаэдрических слоев.

В [41] показано, что структурная формула триоктаэдрических хлоритовых пакетов может быть представлена в виде:  $[\text{Mg}_{2,34} \text{Fe}_{1,8}^{2+} \text{Al}_{0,57} \text{Fe}_{0,88}^{3+}]_{5,6} (\text{Si}_{3,43} \text{Al}_{0,57}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$ , а для диоктаэдрических пакетов в виде:  $\text{Ca}_{0,15} \text{K}_{0,06} \text{Na}_{0,04} (\text{Al}_{1,71} \text{Fe}_{1,17}^{3+})_{2,88} (\text{Si}_{3,43} \text{Al}_{0,57}) \text{O}_{10} (\text{OH})_{4,43,6} \text{H}_2\text{O}$ .

Веское подтверждение правильности высказанных представлений о природе исследуемого объекта было получено с помощью метода микродифракции электронов. Точечные электронограммы большого числа микромонокристаллов (табл. X, 1) содержали две системы рефлексов  $hk$ , одна из которых соответствовала размеру ячейки в плоскости слоя, равному 5,14, а другая — 5,32 Å. Наличие двух, расположенных по одному гексагональному мотиву систем отражений  $hk$ , очевидно, результат того, что отдельные монокристаллы содержат как диоктаэдрические, так и триоктаэдрические слои, находящиеся в строго ориентированном положении один относительно другого.

Интенсивности отражений  $hk$  были использованы для обоснования справедливости приведенных выше формул для три- и диоктаэдрических хлоритовых пакетов [41].

С помощью методики, разработанной А.И. Горшковым [14], в электронном микроскопе от отдельных чешуек образца были получены серии базальных отражений. Оказалось, что наряду с основными базальными отражениями на электронограммах от загнутых краев отдельных частиц минерала, значения межплоскостных расстояний которых в целом число раз меньше 14,4 Å, как правило, наблюдались более слабые дополнительные отражения — сателлиты, расположенные вблизи некоторых основных рефлексов (см. табл. X, 2). Наличие дополнительных отражений свидетельствует о том, что в структуре минерала действительно чередуются ди- и триоктаэдрические слои с разными структурными факторами, т.е. кристаллы минерала не являются сростками двух минералов, а представляют смешанослойную фазу из чередующихся ди- и триоктаэдрических слоев.

Анализ микродифракционных картин с целочисленными или почти целочисленными сериями рефлексов  $00l$  показал, что чаще всего значения  $d(001)$  равны 99 и 70 Å. Для интерпретации наблюдаемых эффектов были рассчитаны  $\Phi^2$  для четырех структурных моделей с  $d(001) = 99 \text{ Å}$  — АВААВАВ, ААВВААВ, АААВВАВ, ААВВВА (соотношение слоев 4 : 3) и двух моделей с  $d(001) = 70 \text{ Å}$  — ААВВА, ААВАВ (соотношение *A* и *B* равно 3 : 2). Лучшее согласие  $\Phi_3^2$  с  $\Phi_2^2$  получено для вариантов ААВВААВ (99 Å) и АААВВ (70 Å). Таким образом, в отличие от частиц смешанослойного мине-

рала каолинит-монтмориллонит в частицах данного минерала отчетливо выделяется тенденция слоев к сегрегации. Отметим, что в исследуемом смешанослойном минерале встречены также частицы с нерегулярным чередованием пакетов разных типов, для которых сверхпериодичность не была обнаружена.

В свете полученных данных эффект разбухания минерала при насыщении его глицерином обусловлен, по-видимому, двумя обстоятельствами. Во-первых, из-за несоразмерности  $a$  и  $b$  параметров ячеек ди- и триоктаэдрических слоев на поверхности их сочленения отсутствуют или в значительной степени ослаблены водородные связи, что облегчает проникновение молекул глицерина между такими слоями. Этот эффект в какой-то степени аналогичен механизму разбухания каолинитовых минералов, у которых предварительно разрушены водородные связи. Кроме того, эффекту набухания, по-видимому, способствует "дефектность" одноэтажных диоктаэдрических слоев, в результате которой часть слоев "обводнена" и "островковые" слои слабее связаны с трехэтажными слоями [15].

Исследованный минерал пока уникальный среди известных силикатных смешанослойных минералов в том отношении, что у него не только отсутствует строгий период вдоль оси  $c$ , но и совокупность образующих его слоев отличается размерами ячеек в плоскости  $ab$ . Другими словами, решетка данного минерала может быть охарактеризована лишь как совокупность двух разных двумерных решеток, не имеющих общего периода  $c$ , особенно в насыщенном глицерином состоянии. В этом отношении исследуемый минерал напоминает такие минералы, как валлерит, структура которого образована сульфидными и бруситовыми слоями с существенно разными параметрами ячеек в плоскости слоев  $ab$ . Однако валлерит имеет строгий период повторяемости вдоль оси  $c$ , так как в структуре этого минерала чередование слоев различной химической природы строго упорядоченное.

Недавно Ф.В. Чухров с соавторами [60] раскрыли кристаллохимическую природу так называемых асболанов. Несмотря на то, что история изучения этих минералов насчитывает около 100 лет, их структурно-кристаллохимическая характеристика до сих пор отсутствовала, главным образом из-за исключительно плохой окристаллизованности и тонкодисперсности частиц асболанов и их встречаемости, как правило, в полифазных образцах. Естественно, что в этих условиях рентгеновские методы оказались мало эффективными. С помощью метода микродифракции удалось показать, что в структуре асболанов упорядоченно чередуются  $MnO_2$ -октаэдрические слои с бруситоподобными слоями  $Me(OH)_2$ . В зависимости от катионного состава бруситоподобных слоев различаются  $Co$ -,  $Ni$ - $Co$ - и  $Ni$ -разновидности асболанов.

Разный катионный состав привел к несоразмерности чередующихся слоев. Поэтому для описания старуктуры асболанов потребовалось использование двух несоразмерных подрешеток. Наличие двух подрешеток в обратном пространстве с общими узлами  $ool$  легко обнаружилось на микродифракционных картинах части асболанов (табл. IX). При этом удалось наблюдать наряду с рефлексами  $hk$  и  $ool$  и пространственные рефлексы  $hkl$ , что позволило установить ячейку минеральных разновидностей и способ наложения последовательных слоев.

Исследованные минералы — первые представители упорядоченных смешанослойных структур, у которых при одинаковом анионном составе одноэтажных слоев установлено отсутствие когерентного их сопряжения.

#### КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОДИФРАКЦИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МИНЕРАЛОВ СО СЛОИСТЫМИ СТРУКТУРАМИ

Электронная микроскопия высокого разрешения в сочетании с микродифракцией становится все более действенным средством структурного анализа слоистых минералов. Комплексное использование этих методов позволяет наглядно судить об однородности—неоднородности минералов, устанавливать природу и характер чередования слоев разного типа в смешанослойных структурах, определять наличие тех или иных политипных модификаций и их сочетаний в пределах отдельных микро-

кристаллов, визуализировать типы дефектов упаковки в наложении последовательных слоев и т.п. Весьма плодотворным оказалось сочетание рассматриваемых методов при изучении политипов и смешанослойных структур с экстремально большими периодами повторяемости. Кристаллические вещества, параметры ячеек которых превышают 50–100 Å, с трудом поддаются структурной расшифровке даже с помощью рентгеновских методов исследования, когда в распоряжении исследователей имеются монокристаллы подходящих размеров.

Важнейшей предпосылкой успешного применения электронной микроскопии высокого разрешения является достижение соответствия между наблюдаемым изображением и реальным зарядовым распределением в объекте на каждом уровне достигаемого разрешения. Если это условие выполняется, то ценность результатов, получаемых с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии, возрастает в тем большей степени, чем тоньше детали, которые удается извлечь о реальной структуре исследуемого объекта.

Первоначально объектами электронной микроскопии высокого разрешения служили слоистые силикаты, глинистые минералы, в том числе со смешанослойными структурами.

Ското с соавторами [181] одними из первых проанализировали полосчатый контраст на электронномикроскопических изображениях частиц монтмориллонита с молекулами органических соединений в межслоях. Микродифракционные картины, полученные от загнутых краев частиц, содержали базальные отражения *ool*. Предполагалось, что расстояние между соседними полосами на электронномикроскопических изображениях непосредственно отражает высоту отдельного элементарного 2 : 1 слоя плюс ближайшего соседнего межслоя. Из анализа полученных микрофотографий следовало, что в частицах органо-монтмориллонита упорядоченным и неупорядоченным образом чередуются слои высотой 19, 26 и 40Å. Авторы полагают, что наблюдаемые локальные вариации межслоевых расстояний отражают разную концентрацию сорбированных органических молекул, что в свою очередь характеризует неоднородность распределения зарядовой плотности в разных межслоевых промежутках.

Яошида [189] предпринял электронномикроскопическое изучение смешанослойных минералов слюда–монтмориллонит. Чтобы различать разбухающие слои от неразбухающих, образец обработали в хлористоводородном растворе лауриламина. В результате на электронномикроскопических изображениях наблюдалось чередование 10 и 24Å полос, которые были отнесены соответственно к слюдиному и монтмориллонитовому компонентам. Анализ взаимного расположения полос разной ширины привел автора к выводу о полярном характере распределения зарядов у противоположных базальных поверхностей одного и того же 2 : 1 слоя.

Браун с соавторами [80, 81, 147, 148] с помощью ультрамикротомирования изучали срезы толщиной 500–700 Å от ориентированных препаратов. Это позволяло получать серию базальных отражений от совокупности частиц и затем наблюдать контраст от одномерной решетки для каждой когерентно независимой области рассеяния. С помощью данной методики авторы изучали мусковит [81], хлорит [80], каолинит [147], а также гидробиотит, глауконит и смешанослойный минерал каолинит-монтмориллонит [148]. Аппроксимируя ширину полос с высотой слоев разного типа, эти авторы показали, что микрокристаллы глинистых минералов характеризуются весьма значительной гетерогенностью состава и строения. По их образному выражению, строение микрокристаллов, содержащих 1000 слоев, напоминает неплотно упакованную стопку книг, в каждой из которых лишь 5–20 страниц. Каждая такая "книга" представляет, по существу, область когерентного рассеяния, т.е. дифрагирует независимо от соседей. Выяснилось также, что частицы ряда минералов, которые по рентгеновским данным характеризовались мономинеральностью состава и сравнительно высокой степенью трехмерной упорядоченности, могут содержать в переменных количествах слои и межслои, не свойственные структуре данного минерала. Например, среди частиц каолинита обнаружены непрерывные или "оборванные" с одной или двух сторон слюдистые слои [147].

Смешанослойный минерал каолинит-монтмориллонит, по данным электронномикроскопических исследований, оказался трехкомпонентным, содержащим наряду с каолинитовым и монтмориллонитовым компонентами также слои слюдяного типа. Вторая примечательная особенность строения разных частиц и разных частей одной и той же частицы – исключительно разнообразный спектр в концентрациях и способах чередования разнотипных слоев. Установлены области сегрегации каолинитовых слоев, участки упорядоченного чередования каолинитовых и монтмориллонитовых слоев, трехкомпонентные системы и т.п.

В 1974 г. Бусек и Ииджима [83] продемонстрировали электронномикроскопическое изображение  $2M_1$ -мусковита, полосчатый контраст которого наряду с основной периодичностью в  $10\text{Å}$  содержал дополнительные линии, которые можно было предположительно интерпретировать как отображающие в проекции на ось  $a^*$  отдельные тетраэдрические и октаэдрические сетки 2 : 1 слоев и межслоевые промежутки.

Акизуки и Зуссман [61] провели исследование талька на мегавольтном электронном микроскопе, применяя для приготовления препаратов методику ионного травления. В качестве примера эти авторы привели ряд изображений двумерной решетки талька, подтверждавших, что в его структуре на уровне размеров нескольких элементарных ячеек встречается большое число нарушений в наложении слоев из-за многократного двойникования. На основе проведенных исследований авторы пришли также к выводу, что в тальке, несмотря на потенциальную возможность различного взаимного наложения слоев, всегда реализуется только однослойная упаковка.

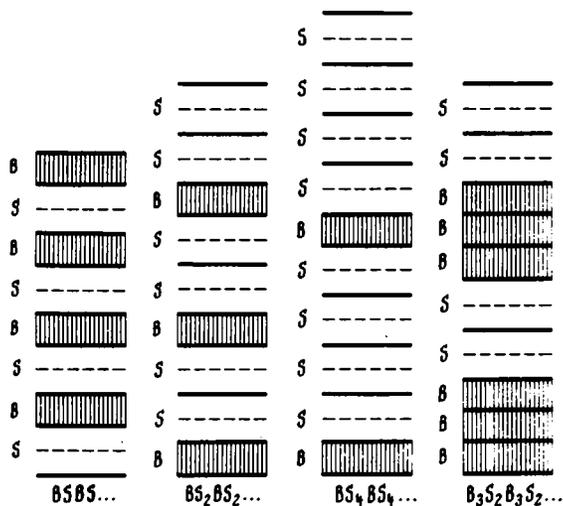
Во всех перечисленных выше работах объектами исследования служили минералы, структура которых уже была известна по рентгеновским данным. Развитие и совершенствование электронной микроскопии высокого разрешения позволило в ряде случаев осуществить непосредственное структурное определение слоистых соединений с ранее неизвестными структурами.

С кристаллохимической точки зрения интересные результаты были получены при изучении новых кристаллических веществ со смешанослойной структурой, поскольку выяснилось, что явление смешанослойности свойственно не только слоистым силикатам, гибридным минералам и некоторым "смешанным" оксидам, содержащим бруситовую составляющую, но, по-видимому, имеет гораздо более широкое распространение. В качестве примера рассмотрим определение структуры смешанослойного титаната висмута  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ , недавно выполненное Хориучи с соавторами [130]. Изучение этого соединения рентгеновским порошковым методом показало, что в его структуре, по-видимому, регулярно чередуются слоевые фрагменты двух составов:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ . Было также известно, что структура  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  состоит из слоев  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , которые попеременно чередуются со слоями пировскитового типа  $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . В этих последних атомы Bi находятся в кубооктаэдрической координации, тогда как более мелкие катионы Ti имеют октаэдрическое анионное окружение. По аналогии можно было предполагать, что структура  $\text{Bi}_3(\text{TiNb})\text{O}_9$  также слоистая с чередующимися слоями составов  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  и  $\text{Bi}(\text{TiNb})\text{O}_7$ . Однако из-за тонкодисперсности образца и весьма большого периода повторяемости вдоль оси  $c$  сколько-нибудь более детальный рентгеноструктурный анализ этого соединения оказался невозможным.

Микродифракционное и электронномикроскопическое исследование структуры анализируемого титаната висмута проводилось на мегавольтном электронном микроскопе, снабженном гониометрическим устройством с разрешающей способностью "по решетке"  $2\text{Å}$ . Были получены точечные электронограммы при совпадении первичного пучка электронов с  $[110]$ ,  $[100]$  и  $[010]$  направлениями кристалла, что позволило определить параметры ячейки ( $a = 5,45$ ,  $b = 5,42$  и  $c = 58,1\text{Å}$ ) и на основе погасаний выбрать возможные пространственные группы симметрии ( $I2cm$  или  $Ibcm$ ). Затем для каждой из указанных выше ориентировок кристалла были получены соответствующие электронномикроскопические изображения, в формировании которых участвовало около 80 дифрагированных волновых пучков. Анализ этих изображений с учетом высказанных выше общих кристаллохимических соображений позволил однозначно определить искомую структуру.

Рис. 51. Структуры различных смешанослойных минералов типа  $B_nS_m$  [146]

В качестве примера в табл. II, 3 даны электронномикроскопическое изображение, расшифровка наблюдаемого контраста и, как следствие, идеализированная модель структуры в проекции вдоль  $[110]$ . Действительно, контраст изображения содержит два типа полос различной ширины, которые разделены более темными зигзагообразными полосами, соответствующими слоям  $Bi_2O_2$  с наиболее "тяжелыми" атомами висмута.



Более широкие полосы, очевидно соотносятся с составом  $Bi_2Ti_3O_{10}$  и имеют двухэтажную перовскитовую постройку, тогда как более узкие, по-видимому, связаны с более тонкими одноэтажными слоями  $Bi(TiNb)_2O_7$ , также перовскитового типа. Аналогично расшифровывался контраст, полученный на изображениях при других ориентировках кристаллов. При этом выяснилось, что последовательные слои одного и того же типа попеременно развернуты относительно друг друга на  $180^\circ$ . Таким образом, упаковка слоев в структуре анализируемого смешанослойного соединения может быть представлена в виде  $ABA'B'AB$ , где  $A$  и  $B$  относятся к слоевым постройкам состава  $Bi_4Ti_3O_{12}$  и  $Bi_3TiNbO_9$ , соответственно, а штрих или его отсутствие указывают на противоположные ориентировки октаэдров в соответствующих слоях. Следовательно, период повторяемости оказался удвоенным по сравнению с периодом, определяемым суммой высот  $A$  и  $B$  слоев.

Гамма новых смешанослойных минералов с весьма сложными структурами и большими периодами повторяемости была установлена Ландьютом и Амелинском [146] при изучении минералов серии бастнезит—синхизит. Разновидности данного семейства включают бастнезита  $LnFCO_3$ , паризит  $2LnFCO_3CaCO_3$ , рентгенин  $3LnFCO_3 \cdot 2CaCO_3$  и синхизит  $LnFCO_3CaCO_3$ . Судя по составу, можно было предполагать, что комбинация слоев бастнезита и синхизита определяет структуру паризита и рентгенина. Однако детальный структурный анализ был выполнен лишь для одного бастнезита, так как кристаллы остальных минералов отличались крайне низкой степенью трехмерной упорядоченности. Вместе с тем на основе качественных соображений порядок чередования разнотипных слоев в структурах рассматриваемой группы минералов схематически можно изобразить так, как показано на рис. 51. Сплошные темные горизонтальные отрезки изображают ионные слои состава  $LnF$ , тогда как области с вертикальной штриховкой содержат слои  $CO_3$ , заключенные между слоями  $LnF$ . Штрих-пунктирные горизонтальные отрезки соответствуют слоям из ионов  $Ca$ . Светлые участки структуры, заключенные между сплошными и штрих-пунктирными отрезками, заполнены молекулами  $CO_3$ . Если полностью совкупность слоев в синхизите обозначить через  $S$ , а в бастнезите — через  $B$ , то состав повторяющихся структурных единиц в смешанослойных минералах выразится формулой  $B_nS_m$ .

С помощью гониометрического устройства микрокристаллы исследуемого образца ориентировались таким образом, чтобы на дифракционной картине содержалась систематическая серия отражений  $ool$ . Уже чисто визуальное изучение дифракционных картин, полученных от разных микрокристаллов, показало, что исследуемый образец представлен целой совокупностью смешанослойных структур. Наряду с периодичностью 23 и  $28\text{ \AA}$ , характерных для паризита и рентгенина, были установлены периоды повторяемости 32,8, 41,9 и  $51,0\text{ \AA}$ , которые, очевидно, соответствовали новым смешанослойным минералам. Изучение особенностей полосчатого контраста,

установленного на электронномикроскопических изображениях паризита и рентгенина, позволило легко определить последовательность разнотипных слоев в новых смешанослойных структурах (рис. 51). Условная символическая запись, отражающая слоевую последовательность в новых смешанослойных соединениях, имеет вид  $BS_4BS_4$  [ $d(001) = 41,92 \text{ \AA}$ ],  $BSBSBS_2BS$  [ $d(001) = 51,03 \text{ \AA}$ ] и  $B_2SBSB_2S \dots$  [ $d(001) = 32,74 \text{ \AA}$ ] (рис. 51). Отличительной особенностью многих кристаллов является гетерогенность их состава вследствие сочетания областей с разной слоевой последовательностью.

Ван Ландыт и Амелинкс [146] показали, что в изученных кристаллах часто встречаются ошибки из-за изменения слоевой последовательности (например,  $BS_4BS_3BS_5BS_4BS_4 \dots$ ) или за счет изменения состава ( $BS_4BS_2BS_4BS_4 \dots$ ). Дополнительная информация о структурных особенностях исследованных смешанослойных микрокристаллов была получена в результате анализа точечных электронограмм, соответствующих плоскости сечения обратной решетки (110). Выяснилось, в частности, что паризит встречается в двух ромбоэдрических модификациях — с параметрами  $14 \times 3$  и  $28 \times 3 \text{ \AA}$  соответственно. Слойная последовательность  $BS_4$  также встречается в двух политипных модификациях: гексагональной и ромбоэдрической.

Высокая эффективность метода микродифракции электронов, дополненная данными электронной микроскопии высокого разрешения, была продемонстрирована Кроффордом с соавторами [104] на примере изучения политипии стильпноелана — сложного слоистого силиката с идеальной формулой  $K_2Fe_4Si_{70}Al_2O_{180}(OH)_{48}$ . Отметим, что для трех новых политипных модификаций (двух двухслойных и одной трехслойной) установлена последовательность упаковки слоев в их структурах с помощью сопоставления экспериментальных интенсивностей с вычисленными для различных политипных разновидностей с данным числом слоев на период. Этот факт еще раз подчеркивает, что распределение интенсивности служит выразительной характеристикой, в общем случае отражающей основные структурные особенности объекта. В [104] электронная микроскопия высокого разрешения играла вспомогательную роль. С ее помощью стало возможным визуализировать sdвойникованное двумерное решетчатое изображение однослойной триклинной модификации стильпноелана, а также когерентное прорастание 9- и 14-слойных политипных модификаций.

Выразительным примером, подчеркивающим то обстоятельство, что в определенных условиях электронной микроскопии высокого разрешения принадлежит решающая роль в определении весьма сложных структур, могут служить результаты дифракционного и электронномикроскопического изучения политипов SiC с экстремально большими периодами [108, 109]. В частности, Дюбеи и Сингх [109] на основе полосчатого контраста на соответствующих электронномикроскопических изображениях смогли расшифровать структуру политипа 126R с периодом повторяемости  $316,8 \text{ \AA}$ . Этот политип был открыт более 20 лет назад, однако все попытки определения его структуры с помощью рентгеновских дифракционных методов оканчивались неудачей. В символах Жданова запись этой структуры имеет вид:  $(53\ 43\ 32\ 23\ 33\ 33\ 23)_3$ .

#### ПОРЯДОК—БЕСПОРЯДОК В РАСПРЕДЕЛЕНИИ ИЗОМОРФНЫХ КАТИОНОВ В СТРУКТУРАХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЕ В ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИНАХ

Одна из наиболее характерных кристаллохимических особенностей минералов, в том числе слоистых силикатов, связана с существованием в их структурах широкого спектра изоморфных замещений. Поэтому при структурном изучении минералов, как правило, возникает проблема определения характера распределения изоморфных катионов в трехмерном объеме кристалла. Однако решение этой проблемы наталкивается на ряд трудностей, обусловленных ограничениями, присущими дифракционным методам классического структурного анализа. Действительно, с помощью этих методов, используя интенсивности брегговских отражений, мы получаем данные

лишь о некоей усредненной структуре. С известной степенью условности можно сказать, что центры "тяжести" атомов в элементарной ячейке, которые определяются на основе классического структурного анализа, представляют собой результат "усреднения" по сотням и тысячам элементарных ячеек, содержащихся в дифрагированном объеме кристалла. В этих условиях эффект изоморфных замещений по-разному проявляется в дифракционных картинах в зависимости от характера распределения изоморфных катионов.

В реальных кристаллических структурах встречаются самые разнообразные варианты размещения катионов разного сорта по доступным структурно эквивалентным позициям. Если катионы  $A$  и  $B$  встречаются в определенной позиции с вероятностью, определяемой их концентрациями  $W_A$  и  $W_B$ , то это соответствует случаю полностью неупорядоченного их распределения в структуре. Причем в средней элементарной ячейке рассматриваемой позиции приписывают смешанный катионный состав  $W_A + W_B$ .

С точки зрения дифракционных эффектов кристаллические структуры с неупорядоченным размещением разноразных катионов представляют собой статистически однородные трехмернопериодические объекты. Однако весьма часто изоморфные замещения сопровождаются проявлением той или иной степени упорядоченности в распределении изоморфных катионов. В ряде случаев целесообразно проводить сравнение структур, в которых реализуется какая-либо степень упорядоченности, с точно такими же структурами, но полностью неупорядоченным размещением изоморфных катионов. При этом выясняется, что например, строго упорядоченное распределение катионов разного сорта может реализовываться несколькими способами. В одних случаях процесс упорядочения изоморфных катионов происходит в той же элементарной ячейке и в рамках той же пространственной группы симметрии, которые свойственны неупорядоченной структуре. В других случаях следствием упорядоченности является потеря тех или иных элементов симметрии, которая происходит таким образом, что пространственная группа симметрии упорядоченной фазы представляет подгруппу пространственной симметрии неупорядоченной структуры. При этом размеры и форма ячеек могут оставаться неизменными.

В некоторых случаях понижение симметрии влечет за собой уменьшение симметрии решетки и, в частности, появление сверхячеек. Дифракционные исследования кристаллических веществ с подобными строго упорядоченными структурами хотя и не содержат каких-либо принципиальных трудностей, на практике не всегда приводят к однозначным решениям. С еще большими осложнениями приходится сталкиваться в тех весьма многочисленных случаях, когда распределение изоморфных катионов не является ни полностью беспорядочным, ни строго периодическим. Например, весьма часто встречаются кристаллические вещества, в которых упорядоченное распределение катионов реализуется лишь в небольших локальных областях, называемых доменами. Обычно существует несколько трансляционно связанных вариантов упорядоченного расположения атомов в соседних доменах. Если, например, соседние домены смещены относительно друг друга на вектор решетки неупорядоченной структуры, не равный вектору решетки упорядоченных доменов, то соответствующую границу раздела называют антифазной, с сами домены — антифазными доменами.

Наличие в кристаллах небольших доменов с локальной упорядоченностью проявляется в общем случае в форме своеобразного диффузного рассеяния, распределение которого в обратном пространстве зависит от конкретных особенностей доменного строения исследуемого объекта. На дифракционной картине эффекты диффузного рассеяния регистрируются в форме очень слабых диффузных пятен или стержней. Если структурное исследование того или иного минерала ограничить использованием только интенсивностей обычных брегговских отражений, то установленное с помощью этих данных неупорядоченное распределение изоморфных катионов может не соответствовать особенностям реальной структуры объекта.

В самом деле, дифракционный эффект выделения периодической составляющей кристаллических веществ приведет к усреднению катионного распределения по всем

доменам, что может оказаться эквивалентным структуре с полностью неупорядоченным расположением изоморфных катионов. Соответственно интенсивности брегговских отражений уже не будут содержать информацию о реальном катионном упорядочении в структуре исследуемого объекта. По этой причине возникает необходимость в изучении эффектов диффузного рассеяния, позволяющих в принципе более полно реконструировать объемное распределение изоморфных катионов. Однако на практике анализ диффузного рассеяния рентгеновских лучей и электронов представляет собой достаточно сложную задачу, не всегда поддающуюся однозначной интерпретации. Поэтому имеется сравнительно немного работ, в которых исследование катионного упорядочения осуществлено на основе успешной интерпретации эффектов диффузного рассеяния. Применительно к слоистым силикатам все они выполнены коллективом французских ученых, возглавляемых Я. Мерингом [122, 62, 72, 73, 145, 182].

Развитие высокоразрешающей электронной микроскопии, как уже отмечалось, существенно расширило имевшиеся возможности в установлении характера катионной упорядоченности в структурах минералов (см. например, [112]). Тем не менее прецизионное изучение распределения интенсивностей во всем дифракционном пространстве остается важнейшим средством познания реальной структуры кристаллических веществ.

Ниже рассмотрены различные варианты порядка—беспорядка в распределении изоморфных катионов в структурах слоистых силикатов и характер их проявления в дифракционных картинах. В качестве примера структуры с полностью упорядоченным размещением катионов разного сорта, обусловившим появление сверхрешетки, может служить магнезиальная Na-слюда [25]. Ее структурные особенности, установленные с помощью методов дифракции электронов, столь необычны, что заслуживают подробного обсуждения. Примерами доменных структур могут служить вермикулиты и слюды, межслоевые промежутки которых заполнены сильно рассеивающими тяжелыми катионами [62, 73].

#### НОВАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ СЛЮДЫ $\text{NaMg}_3(\text{Si}_{3,5}\text{Mg}_{0,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ СО СВЕРХЯЧЕЙКОЙ СИЛИКАТНЫХ СЛОЕВ И ТАЛКОПОДОБНЫМ СПОСОБОМ ИХ НАЛОЖЕНИЯ

В результате обработки мономинерального талька 5%-ным раствором NaOH при температуре 450°C и давлении 500 атм. Синтезирована слюда необычного состава и строения [39]. Кристаллохимическое своеобразие синтезированной фазы состоит в том, что межслоевые позиции структуры заселены катионами Na, а заряд 2 : 1 слоев обусловлен вхождением в тетраэдры катионов Mg. С точки зрения существующих представлений о кристаллохимических закономерностях строения слоистых силикатов синтез слюды подобного состава казался невозможным. Дело в том, что среди природных флогопитов и биотитов установлена лишь весьма ограниченная степень замещения K на Na, а слюды состава  $\text{NaMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  в природе не обнаружены. Отсутствие натровых биотитов и флогопитов легко объясняется, если учесть сравнительно небольшие ионные радиусы катионов Na. Действительно, при "слюдистом" способе наложения соседних 2:1 слоев даже значительно более крупные катионы K имеют достаточно рыхлую упаковку в природных триоктаэдрических слюдах [106].

Другая необычная особенность синтезированной слюды — состав тетраэдрических катионов. До последнего времени считалось, что в тетраэдрах слоистых силикатов катионы Si могут замещаться преимущественно на Al или Fe. Однако Зейферт и Шрейер [174], а позднее Татеяма с соавторами [183] синтезировали и провели детальное структурное исследование монокристалльными методами K-слюда, в которой реализовывалось замещение Si на Mg.

В свете сказанного становится очевидной необходимость получения наиболее полной и разносторонней информации о структурно-кристаллохимических особенностях синтезированной фазы. Как обычно, при исследованиях тонкодисперсных соединений наиболее эффективным оказывается использование комплекса различ-

ных методов и прежде всего основанных на дифракции рентгеновских лучей и электронов.

Дифрактограмма неориентированного препарата синтезированной слюды содержит только базальные рефлексы типа  $ool$  и полосы двумерной дифракции  $hk$ , типичные для структурно неупорядоченных слоистых силикатов. Таким образом, на основании рентгеновских данных кристаллическую решетку исследуемой слюды можно охарактеризовать лишь параметрами ячейки отдельных слоев  $a = 5,322$ ,  $b = 9,234$  Å и минимальным периодом повторяемости вдоль нормали к слоям, равным толщине слюдистого пакета  $d(001) = 9,73$  Å.

Структурная формула синтезированной фазы, рассчитанная по данным химического анализа и результатам термогравиметрии, имеет вид:  $\text{Na}_{0,84}\text{Mg}_{3,00}(\text{Si}_{3,41}\text{Mg}_{0,50} \cdot \text{Fe}_{0,09})\text{O}_{9,75}(\text{OH})_{2,25}$ .

Справедливость рассчитанной формулы слюды подтверждает необычно высокое значение параметра  $b = 9,237$  Å по сравнению со значениями этого параметра у магнетальных слоистых силикатов, не содержащих в тетраэдрах катионов Al или Fe. С другой стороны, значение  $b = 9,237$  Å исследуемой фазы близко по величине к параметру  $b = 9,246$  Å для слюд состава  $\text{K}_1(\text{Mg}_{2,875}\square_{0,125})\text{Si}_{3,65}\text{Mg}_{0,375}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  и к параметру  $b = 9,25$  Å Mg-вермикулита, у которого тетраэдры имеют состав  $\text{Si}_3\text{Al}$ . Средние длины связей для тетраэдров состава  $\text{Si}_3\text{Al}$ ,  $\text{Si}_{3,62}\text{Mg}_{0,38}$  и  $\text{Si}_{3,41}\text{Mg}_{0,50}\text{Fe}_{0,09}$  равны 1,65, 1,65, 1,67 Å соответственно. Естественно, что при достаточно близких значениях средних длин тетраэдрических связей и почти одинаковом составе октаэдров близкими оказались и значения  $a$ ,  $b$  параметров 2 : 1 слоев.

Полученные данные о составе и размерах элементарной ячейки синтезированной слюды можно использовать для построения ее структурной модели [18, 106]. В триоктаэдрических слоистых силикатах искажения октаэдрических сеток, заселенных одинаковыми катионами, связаны прежде всего с их сплющиванием, сопровождающимся превращением октаэдров в антипризмы. Поскольку среднее расстояние  $d(\text{Mg}-\text{O})$  в октаэдрах всех слоистых силикатов практически одинаково и равно  $2,07 \pm 0,005$  Å, по формулам  $t_k = b_3/3$ ,  $t_n = 2\sqrt{2}d - b_3/3$ ,  $h_0^2/4 = d^2 - t_k^2/3$  можно оценить средние длины крышек октаэдров  $t_k = 3,08$  Å, ребра, общие двум соседним октаэдрам,  $t_n = 2,776$  Å и высоту октаэдрической сетки  $h_0 = 2,12$  Å. Угол  $\psi = \arcsin t_k/\sqrt{3}d = 59^\circ 54'$  характеризует степень сплюснутости октаэдров (для правильного октаэдра  $\psi = 54^\circ 44'$ ).

Как уже упоминалось, средняя длина связей в тетраэдре состава  $\text{Si}_{0,85}\text{Fe}_{0,025}\text{Mg}_{0,125}$ , установленного для синтезированной Na-слюды, равна  $r = 1,67$  Å. Длина ребер  $l$  такого тетраэдра в среднем равна  $l = 2\sqrt{2/3}r = 2,73$  Å, а его высота  $h_t = 4r/3 = 2,23$  Å. Отметим, что уточнение структуры слюды  $\text{KMg}_{2,8}\text{Si}_{3,66}\text{Mg}_{0,34}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  в рамках пространственной группы  $C 2/m$  показало, что  $r = 1,649$  Å и  $l = 2\sqrt{2/3}r = 2,692$  Å при почти правильной форме тетраэдра [183]. Если бы в структуре анализируемой слюды форма усредненного тетраэдра не слишком отличалась от геометрически правильной, а основания тетраэдров располагались по строго гексагональному мотиву, то параметр такой тетраэдрической сетки был бы равен  $b_t = 4\sqrt{2}r = 9,445$  Å. Дитригональный разворот оснований тетраэдров на угол  $\alpha = 12^\circ$ , возникающий в результате сочленения тетраэдрических и октаэдрических сеток в 2 : 1 слой, обусловил уменьшение их размеров до  $b_3 = b_t \cos \alpha = 9,234$  Å.

Рассмотренная идеализированная модель строения тетраэдрической сетки основана на данных о среднем составе элементарной ячейки и не отражает реального распределения изоморфных катионов Si и Mg в пределах той или иной тетраэдрической сетки. Если бы это распределение было полностью неупорядоченным, то тогда с конечными вероятностями, определяемыми концентрацией катионов Mg, были бы возможны такие конфигурации, при которых каждый данный Mg-тетраэдр мог иметь один, два и даже три соседних Mg-тетраэдра, соединенных с данным общими (мостиковыми) атомами кислорода. В этих случаях на мостиковых атомах кислорода должен был бы возникнуть значительный дефицит положительных валентностей, так как они оказываются в окружении только малозарядных катионов Mg и Na.

Таким образом, весьма вероятно, что в рассматриваемой структуре должно реализовываться такое распределение изоморфных атомов Si и Mg, при котором каждый

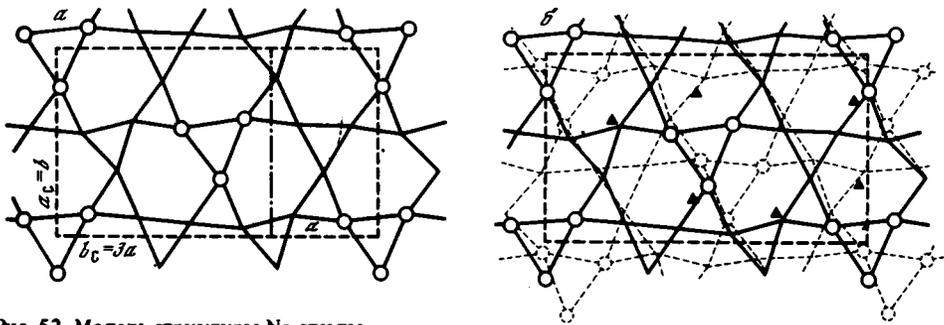


Рис. 52. Модель структуры Na-слюды

*a* – тетраэдрическая сетка с упорядоченным распределением Si и Mg; штрихами выделена сверхячейка, штрих-пунктиром – ячейка для средней структуры; *b* – талькоподобный способ наложения тетраэдрических сеток смежных 2 : 1 слоев; сплошные и точечные линии – смежные тетраэдрические сетки соседних слоев; зачерненные треугольники – возможные позиции Na

данный Mg-тетраэдр имеет общие вершины с Si-тетраэдрами. Веским подтверждением того, что в структуре данной фазы в пределах каждой тетраэдрической сетки имеется упорядоченное распределение Si и Mg, являются данные микродифракции электронов. Систематическое изучение точечных электронограмм от очень большого числа микромонокристаллов Na-слюды показало, что они всегда содержат дополнительные отражения (табл. XI, 1), свидетельствующие о наличии базоцентрированной сверхячейки с параметрами  $a_c = b = 9,234$  и  $b_c = 3a = 16,00$  Å, где *a* и *b* – параметры обычной ячейки, близкие для всех слоистых силикатов.

На рис. 52 показана модель тетраэдрической сетки с ячейкой, в узлах и центре которой размещены Mg-тетраэдры, а остальные тетраэдрические позиции в пределах ячейки заняты катионами Si. Различные размеры Si- и Mg-тетраэдров обусловили значительные вариации в углах дитригонального поворота оснований разных тетраэдров, что проявилось, несмотря на близкие рассеивающие способности атомов Si и Mg, в заметной интенсивности сверхрефлексов. Указанное на рисунке распределение катионов Mg – оптимальное, так как на каждую дитригональную петлю приходится один "недонасыщенный" положительными валентностями мостиковый анион (Mg – O<sub>m</sub> – Si). Это благоприятствует более локальной компенсации зарядов одновалентными катионами Na.

Поскольку на дифракционных картинах от микромонокристаллов Na-слюды и основные, и сверхструктурные рефлексы имеют одинаковую форму, упорядоченное расположение катионов Si и Mg свойственно не только отдельным тетраэдрическим сеткам, но когерентная упорядоченность этих катионов реализуется также в 2 : 1 слоях. Если вновь исходить из оптимально возможного баланса валентностей, то наиболее выгодным будет такое взаимное расположение Mg-тетраэдров в верхних и нижних тетраэдрических сетках каждого 2 : 1 слоя, при котором отсутствуют поделенные ребра октаэдров с вершинами, образованными Mg-тетраэдрами, а октаэдрические катионы, имеющие в своем ближайшем анионном окружении одну вершину, связанную с Mg-тетраэдром, максимально разобцены.

Рассмотрим теперь строение межслоевого промежутка с высотой  $h_m = d(001) - 2h_t - h_o = 3,14$  Å. Если бы наложение слоев в рассматриваемой структуре происходило так же, как в слюдах, с совмещением дитригональных петель смежных тетраэдрических сеток соседних слоев, то с учетом среднего дитригонального разворота тетраэдров ( $\alpha = 12^\circ$ ) и октаэдрического окружения катионов Na легко рассчитать среднее расстояние Na – O = 2,82 Å (Drits, 1969). Это расстояние почти на 0,4 Å больше, чем сумма ионных радиусов Na<sup>+</sup> и O<sup>2-</sup>. Вместе с тем относительно малые размеры ионов Na, в принципе, допускают возможность их смещения внутрь гексагональных петель, образуемых атомами базальных кислородов 2 : 1 слоев. В этом случае катионы Na будут иметь несимметричное расположение относительно плоскостей базальных кислородов соседних слоев.

Таблица 2

Исходные и уточненные координаты атомов в структуре Na-слюды, сравнение рассчитанных на их основе структурных факторов ( $F_p$ ) с экспериментальными ( $F_3$ )

Сорт атома и кратность	Исходные $z$ -координаты, Å	Уточненные $z$ -координаты, Å	$ool$	$F_3$	$F_p$	$ool$	$F_3$	$F_p$
3Mg	0	0	001	33	33	006	16	8
6σ	1,06	1,03	002	15	18	007	23	22
3,5Si								
0,5 Mg	2,73	2,71	003	73	73	008	14	11
6σ	3,29	3,21	004	7	6	009	8	5
0,84Na	4,86	3,71	005	32	33	0010	10	12

Для того чтобы выяснить, симметричное или асимметричное положение атомов Na в межслоях, были измерены интенсивности одиннадцати отражений  $ool$ , полученных на дифрактограмме ориентированного препарата Na-слюды. Затем для структурной модели, исходные  $z$ -координаты атомов в которой были получены из значений  $h_o$ ,  $h_t$ ,  $h_m$  и  $r_t$ , проводилось их уточнение МНК. Оказалось, что лучшее соответствие рассчитанных ( $F_p$ ) и экспериментальных ( $F_3$ ) структурных факторов получается при  $z_{Na} = 3,76$  Å вместо 4,86 Å, ожидаемого при симметричном расположении атомов Na относительно плоскостей базальных анионов соседних слоев (табл. 2). Близкое соответствие исходных и уточненных  $z$ -координат всех остальных атомов, а также низкий фактор несоответствия  $F_p$  и  $F_3$  ( $R = 10\%$ ) свидетельствуют, что в структуре Na-слюды катионы Na действительно смещены в сторону ближайших петель тетраэдрических сеток (рис. 53).

В свете сказанного выше не выглядят неожиданными результаты изучения Na-слюды электронографическим методом косых текстур, согласно которым в ее структуре реализуется нехарактерный для обычных слюд способ наложения слоев. Особенности распределения интенсивностей рефлексов на электронограмме исследуемой фазы гораздо ближе к электронограмме талька, чем, например, флогопита. Было проведено сравнение структурных факторов, измеренных экспериментально, с рассчитанными для двух моделей. В одной из них предполагался тальковый способ наложения слоев, а катионы Na с учетом уточненных  $z$ -координат размещались таким образом, чтобы они имели по крайней мере четыре ближайших аниона с  $Na-O = 2,4-2,5$  Å (рис. 52). При этом для каждого катиона Na возможны две равноправные межслоевые позиции, в одной из которых катион утоплен внутрь гексагональной петли верхнего слоя, а в другой — внутрь ближайшей петли смежного нижнего слоя (рис. 52 и 53). Во второй модели предполагался слюдястый способ наложения слоев с октаэдрическим окружением Na.

Сравнение с экспериментальными данными показало, что наблюдается резкое несоответствие  $\Phi_3^2$  с рассчитанными  $\Phi_p^2$  для этой второй модели. Таким образом, значительные размеры тетраэдрических и октаэдрических сеток в 2 : 1 слоях не позволяют достигнуть такого разворота крышек тетраэдров, при котором могли бы быть обеспечены нормальные длины связи для катионов Na при слюдястом наложении слоев. Следовательно, в полном соответствии с общими кристаллохимическими закономерностями строения слоистых силикатов, мы приходим к выводу о том, что стерические ограничения действительно сводят к минимуму вероятность появления натровых триоктаэдрических слюд.

Это не исключает, однако, возможности существования слюд состава  $NaSi_4Mg_2,5O_{10}(OH)_2$ , у которых дефицит октаэдрических катионов и относительно малые размеры тетраэдрических сеток обуславливают сравнительно небольшие значения  $a$  и  $b$  параметров ячеек 2 : 1 слоев и приемлемые длины связи Na—O при

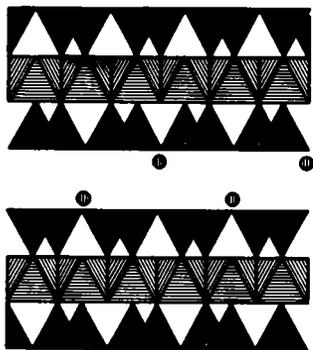


Рис. 53. Предполагаемое распределение катионов Na (кружки) в межслоях Na-слюды

слюдистом наложении слоев. С другой стороны, полученные выше данные свидетельствуют о том, что в природных условиях можно ожидать возникновения соединений, имеющих состав триоктаэдрических натровых слюд, но с талькоподобным наложением слоев. Как в большинстве природных тальков, структура исследованной Na-слюды - полупорядоченная из-за дефектов упаковки, связанных с неупорядоченным смещением соседних 2 : 1 слоев вдоль оси  $b$  на отрезки, краткие  $\pm b/3$ . Возможность таких смещений пред-

определена особенностями самой структуры, в которой катионы Na "утоплены" в гексагональные петли тетраэдрических сеток, что допускает возможность относительных смещений соседних слоев.

В заключение отметим, что синтез Na-слюды, очевидно, связан с трансформационным твердофазным преобразованием исходного талька. Фактически процесс преобразования состоял во внедрении в межслой катионов Na и замещении части Si на Mg при сохранении неизменным основного структурного мотива (пространственной ориентации 2 : 1 слоев и способа их упаковки). Электронномикроскопические наблюдения за изменениями, которые произошли с частицами исходного талька после гидротермального воздействия, показывают, что монокристалльные частицы талька преобразуются в значительно более тонкие и мелкие в поперечнике кристаллы Na-слюды, часто с сохранением псевдогексагональных очертаний исходных частиц талька. Эти данные можно рассматривать как подтверждение образования Na-слюды по матрице талька с сохранением его основного структурного каркаса.

#### ДИФРАКЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ОТ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР С ЧАСТИЧНО УПОРЯДОЧЕННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ АТОМОВ

Выше отмечалось, что при наличии изоморфных замещений результаты структурного анализа адекватны реальной структуре минерала только в двух предельных случаях. Прежде всего это достигается тогда, когда в трехмерном объеме матричной структуры реализуется строго упорядоченное распределение изоморфных катионов. В дифракционной картине наряду с отражениями, соответствующими средней структуре, будут наблюдаться узлы сверхструктуры. Их расположение зависит от периодичности, с которой распределены изоморфные катионы. Использование интенсивностей основных и сверхструктурных рефлексов позволяет восстановить реальную структуру минерала. Если же изоморфные катионы размещены в структуре по закону случая, то в дифракционном пространстве, помимо брегговских отражений, будет наблюдаться непрерывное диффузное рассеяние рентгеновских лучей и электронов. Тем не менее измерение интенсивностей брегговских рефлексов позволяет получить усредненную структуру минерала, от которой путем моделирования можно легко перейти к трехмерному случайному размещению изоморфных катионов.

Важным промежуточным случаем являются структуры, в которых расположение изоморфных катионов — лишь частично упорядоченное. Существование того или иного корреляционного закона в расположении атомов приведет к появлению в дифракционных картинах между брегговскими рефлексами так называемого аномально-го рассеяния, локализованного в определенных областях обратного пространства.

Существуют различные подходы к интерпретации дифракционных картин от кристаллов, строение которых только в среднем однородно и периодически [10, 97, 155]. Для решения многих задач удобным представляется использование метода Патерсона. Предположим, что структуру реального кристалла можно с некоторой степенью приближения описать с помощью средней кристаллической решетки. Другими словами, пусть реальное строение исследуемого объекта не слишком сильно отличается от идеального кристалла с однородными и периодическими свойствами. В этих

условиях реальное распределение электростатического потенциала в объеме объекта  $\varphi(\vec{r})$  можно представить в виде:

$$\varphi(\vec{r}) = \overline{\varphi(\vec{r})} + \Delta\varphi(\vec{r}), \quad (9.1)$$

где  $\overline{\varphi(\vec{r})}$  – усредненное распределение электростатического потенциала, которое можно описать с помощью периодической решетки, а  $\Delta\varphi(\vec{r})$  – отклонение от средней структуры.

Нетрудно видеть, что для (9.1) функция Патерсона имеет вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(\vec{r}) &= \int \overline{\varphi(\vec{r}') \varphi(\vec{r}' - \vec{r})} dV_{r'} + \int \Delta\varphi(\vec{r}') \Delta\varphi(\vec{r}' - \vec{r}) dV_{r'} = \\ &= \overline{\varphi(\vec{r}) * \varphi(-\vec{r})} + \Delta\varphi(\vec{r}) * \Delta\varphi(-\vec{r}). \end{aligned} \quad (9.2)$$

Ранее было показано, что трансформанта Фурье функции Патерсона представляет собой функцию распределения интенсивности в дифракционном пространстве  $\vec{H}$ . Следовательно,

$$|\Phi(\vec{H})|^2 = |\overline{\Phi(\vec{H})}|^2 + |\Delta\Phi(\vec{H})|^2. \quad (9.3)$$

Физический смысл выражения (9.3) состоит в том, что вклад в интенсивность электронов, рассеянных реальным кристаллом, складывается из двух когерентно независимых частей. Одна из них представляет вклад в интенсивность от средней структуры. Поскольку среднюю структуру можно описать с помощью периодической решетки, узлы которой характеризуются одной и той же рассеивающей способностью, трансформанта Фурье этой решеточной составляющей реальной структуры также будет решеточной функцией, отображающей обратную решетку. Узлы этой решетки, ответственные за брегговскую дифракцию, регистрируются в дифракционной картине как совокупность точечных рефлексов. Второй член в выражении (9.3) не зависит от рассеяния средней структуры и определяется характером функции  $\Delta\varphi(\vec{r})$ . Если  $\Delta\varphi(\vec{r})$  неперіодическая, то  $|\Delta\Phi(\vec{H})|^2$  также будет представлять неперіодическую функцию, характеризующую диффузное рассеяние.

Попытаемся конкретизировать смысл выражения (9.2) применительно к решению задач, связанных с изучением диффузного рассеяния на минералах со слоистыми структурами. В качестве примера используем распределение катионов Si и Mg в тетраэдрических сетках 2:1 слоев в структуре только что рассмотренной Na-слюды. На рис. 54, а схематически изображена тетраэдрическая сетка, структурные позиции которой заселяют катионы сортов A и B таким образом, что образуется сверхрешетка с параметрами  $a_c = 3a_0$  и  $b_c = b_0$ , где  $a_0$  и  $b_0$  – параметры ячейки средней структуры. Пусть в узлах центрированной сверхрешетки располагаются катионы сорта A. Сделаем следующие допущения. Во-первых, предположим, что катионная упорядоченность имеет локальный характер и даже в пределах слоя существуют домены, связанные антифазными границами.

В качестве примера на рис. 55, а показаны три домена, в каждом из которых реализуется один и тот же закон распределения катионов A и B, при котором  $a_c = 3a_0$  и  $b_c = b_0$ . Эти домены отличаются друг от друга взаимными ориентациями и разделены антифазными границами. Если средние размеры доменов невелики и домены разных ориентаций встречаются с одинаковой вероятностью, то после усреднения катионного распределения в пределах слоя средняя структура будет характеризоваться обычной центрированной ячейкой с параметрами  $a_0$ ,  $b_0$ . Результат не изменится, если предположить, что в пределах отдельных слоев, сеток или межслоев катионы размещены упорядоченно, но в трехмерном объеме кристалла отсутствует какая-либо корреляция в катионном распределении между соседними слоями, сетками или межслоями. Другими словами, двумерные области катионной упорядоченности когерентно независимы. О кристаллических структурах подобного типа говорят как о структурах с ближним порядком и отличают их от структур с дальним порядком, в которых свойства однородности и периодичности сохраняются во всем объеме кристалла.

Очевидно, что в рассматриваемом примере благодаря ближнему порядку в распределении изоморфных катионов функция  $\Delta\varphi(\vec{r})$  в пределах областей когерентного

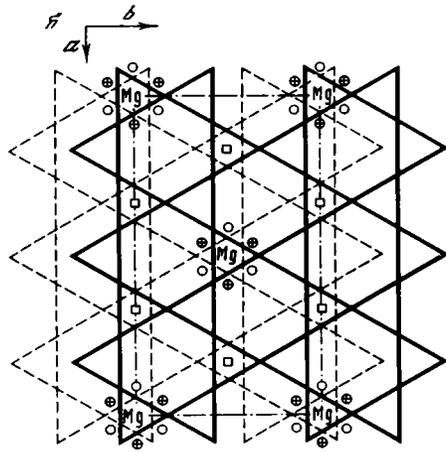
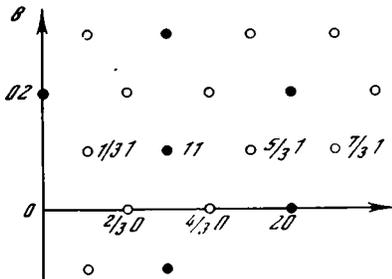
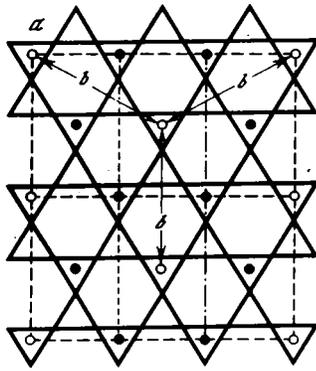


Рис. 54. Упорядоченное распределение катионов разного сорта по тетраэдрическим позициям с образованием сверхрешетки (а и б) и соответствующая схема сечения обратной решетки при  $z^* = 0$  (в). Показано наложение смежных тетраэдрических сеток соседних 2 : 1 слоев, в каждой из которых реализуется один и тот же порядок в распределении изоморфных катионов Si и Al при локальном балансе заряда межслоевыми катионами. Mg [182]

рассеяния будет периодической. Такими же свойствами будет обладать самосвертка этой функции. Следовательно, интенсивность диффузного рассеяния  $|\Delta\Phi|^2$  будет модулированной функцией.

Нас интересует когерентно независимое рассеяние двумерного объекта, который в данном случае представляет какой-то плоский участок тетраэдрической сетки. В таком случае в формуле (9.1) под  $\varphi(\vec{r})$  следует понимать двумерное распределение электростатического потенциала в доменной области с упорядоченным распределением изоморфных катионов, а под  $\overline{\varphi(\vec{r})}$  — распределение потенциала для той же двумерной структуры, но с полностью неупорядоченным распределением катионов разного сорта по доступным позициям.

Предположим, что катионы A и B имеют одинаковые размеры, но сильно отличаются своими рассеивающими способностями. Пусть, например,  $f_A > f_B$ . В этих условиях можно считать, что сверхструктура будет отличаться от средней структуры лишь распределением рассеивающих способностей, но не геометрическим расположением атомов в пределах сетки или слоя. Тогда из рис. 54, а следует:

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{r}) = & \varphi_A(\vec{r}) * \delta(\vec{r}) + \varphi_A(\vec{r}) * \delta\left(\vec{r} - \frac{\vec{a}_c + \vec{b}_c}{2}\right) + \\ & + \varphi_B(\vec{r}) * \delta\left(\vec{r} - \frac{\vec{a}_c}{6} - \frac{\vec{b}_c}{2}\right) + \varphi_B(\vec{r}) * \delta\left(\vec{r} + \frac{\vec{a}_c}{6} + \frac{\vec{b}_c}{2}\right) + \\ & + \varphi_B(\vec{r}) * \delta\left(\vec{r} - \frac{\vec{a}_c}{3}\right) + \varphi_B(\vec{r}) * \delta\left(\vec{r} + \frac{\vec{a}_c}{3}\right), \end{aligned} \quad (9.4)$$

$$\begin{aligned} \overline{\varphi(\vec{r})} = & \frac{1}{3} [\varphi_A(\vec{r}) + 2\varphi_B(\vec{r})] * \left\{ \delta(\vec{r}) + \delta\left(\vec{r} - \frac{\vec{a}_c + \vec{b}_c}{2}\right) + \right. \\ & \left. + \delta\left(\vec{r} - \frac{\vec{a}_c}{6} - \frac{\vec{b}_c}{2}\right) + \delta\left(\vec{r} + \frac{\vec{a}_c}{6} + \frac{\vec{b}_c}{2}\right) + \delta\left(\vec{r} - \frac{\vec{a}_c}{3}\right) + \delta\left(\vec{r} + \frac{\vec{a}_c}{3}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (9.5)$$

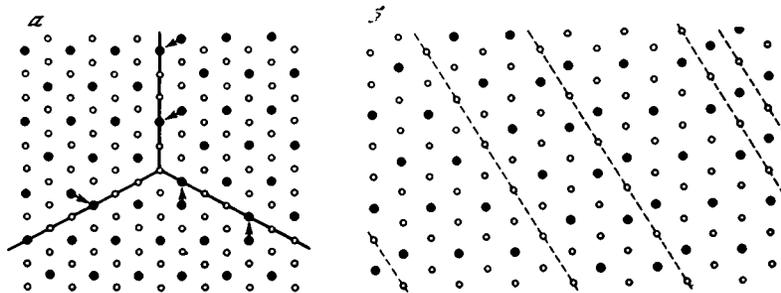


Рис. 55. Примеры доменных структур

*a* — домены с одинаковым распределением катионов разного сорта, разделенные антифазными границами; *b* — домены с разным порядком в распределении катионов разного сорта (в том числе вакансий) в каждом домене

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{3} [\varphi_A(\vec{r}) - \varphi_B(\vec{r})] * \left\{ 2\delta(\vec{r}) + 2\delta\left(\vec{r} - \frac{\vec{a}_c + \vec{b}_c}{2}\right) - \delta\left(\vec{r} - \frac{\vec{a}_c}{6} - \frac{\vec{b}_c}{2}\right) - \delta\left(\vec{r} + \frac{\vec{a}_c}{6} + \frac{\vec{b}_c}{2}\right) - \delta\left(\vec{r} - \frac{\vec{a}_c}{3}\right) - \delta\left(\vec{r} + \frac{\vec{a}_c}{3}\right) \right\}. \quad (9.6)$$

Трансформанта Фурье свертки функций  $\Delta\varphi(\vec{r}) * \Delta\varphi(-\vec{r})$  равна произведению трансформант Фурье этих функций. Преобразование Фурье выражения (9.6) равно:

$$\Delta\Phi(h_c k_c) = \frac{1}{3} (f_A - f_B) \left[ 2 + 2 \exp 2\pi i \frac{h_c + k_c}{2} - \exp 2\pi i \left( \frac{h_c}{6} + \frac{k_c}{2} \right) - \exp - 2\pi i \left( \frac{h_c}{6} + \frac{k_c}{2} \right) - \exp 2\pi i \frac{h_c}{3} - \exp - 2\pi i \frac{h_c}{3} \right].$$

После умножения  $\Delta\Phi(h_c k_c)$  на комплексно-сопряженную величину получим выражение для интенсивности диффузного рассеяния:

$$|\Delta\Phi(h_c k_c)|^2 = \frac{4}{9} (f_A - f_B)^2 \left\{ 2 \left[ 1 + \cos \pi (h_c + k_c) \right] \left[ 1 - \cos 2\pi \left( \frac{h_c}{6} + \frac{k_c}{2} \right) - \cos 2\pi \frac{h_c}{3} \right] + \left[ \cos 2\pi \left( \frac{h_c}{6} + \frac{k_c}{2} \right) + \cos 2\pi \frac{h_c}{3} \right]^2 \right\}. \quad (9.7)$$

Отсюда имеем:

$$|\Delta\Phi(h_c k_c)|^2 = 0 \text{ при } h_c + k_c = 2n + 1,$$

$$|\Delta\Phi(h_c k_c)|^2 = \frac{16}{9} (f_A - f_B)^2 \left( 1 - \cos 2\pi \frac{h_c}{3} \right)^2 \text{ при } h_c + k_c = 2n,$$

причем  $|\Delta\Phi(h_c k_c)|^2 = \frac{4}{9} (f_A - f_B)^2$ , когда одновременно  $h_c = 3h' \pm 1$  и  $h_c + k_c = 2n$ ,

т.е. при  $3h' + k = 2n \pm 1$ , но  $|\Delta\Phi(h_c k_c)| = 0$  при  $h_c = 3h$ , когда  $3h + k_c = 2n$ .

Если наложение последовательных слоев имеет упорядоченный характер, то средняя структура характеризуется периодичной обратной решеткой с "точечными" узлами. Интенсивность диффузного рассеяния локализована в обратном пространстве в виде двумерной системы стержней, параллельных оси  $c^*$  и проходящих через узлы "сверхрешетки", для которых одновременно выполняются условия  $h_c + k_c = 2n$  и  $h_c = 3n \pm 1$ . Если перейти к средней структуре и учесть, что  $h_c = 3h$  и  $k_c = k$ , то очевиден нулевой вклад диффузного рассеяния в интенсивность брегговских отражений. Действительно, для последних  $h + k = 2n$  или  $h_c/3 + k = 2n$ , что возможно лишь при  $h_c = 3n$ , когда  $|\Delta\Phi| = 0$ . Схематически распределение основных и сверхструктурных узлов в сечении обратной решетки при  $z^* = 0$  показано на рис. 54, в. Индексы диффузных пятен имеют дробные значения, так как они выражены в долях индексов  $h, k$  узлов основной обратной решетки. Диаметр стержней, т.е. степень

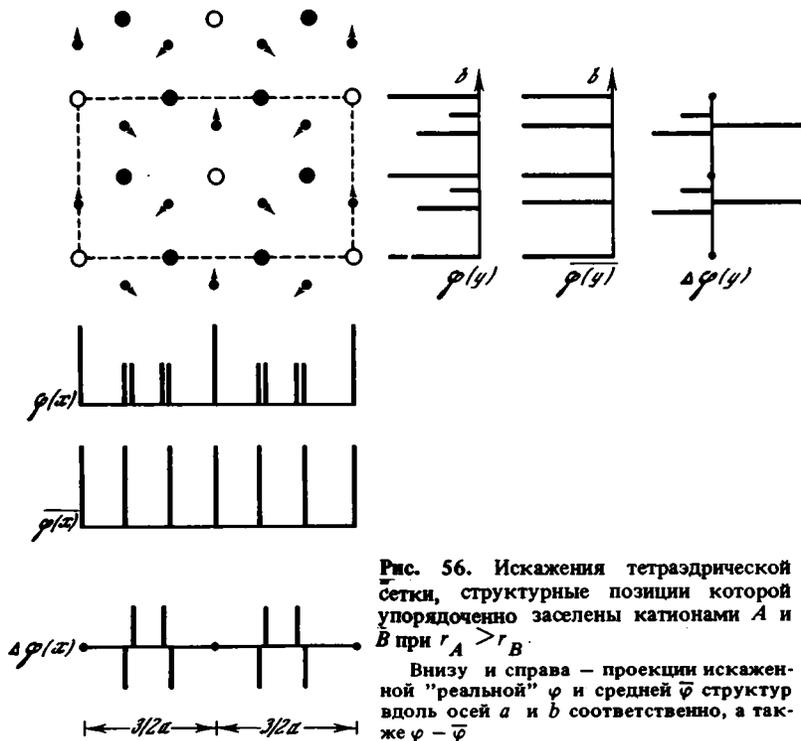


Рис. 56. Искажения тетраэдрической сетки, структурные позиции которой упорядоченно заселены катионами  $A$  и  $B$  при  $r_A > r_B$ .

Внизу и справа — проекции искаженной "реальной"  $\varphi$  и средней  $\bar{\varphi}$  структур вдоль осей  $a$  и  $b$  соответственно, а также  $\varphi - \bar{\varphi}$ .

их размытости или диффузности в плоскости  $a^*b^*$ , определяется величиной, обратно пропорциональной среднему диаметру доменов.

Таким образом, если в матрице основной структуры имеются когерентно не связанные двумерные области катионной упорядоченности, то по расположению диффузных пятен в сечении обратного пространства плоскостью  $(001)^*$  при  $z^* = 0$  можно судить о характере распределения катионов разной рассеивающей способности в пределах локальных доменов. Из выражения (9.7) видно, что с увеличением модуля вектора обратного пространства  $|\bar{H}|$  интенсивность диффузных пятен в плоскости  $(001)^*$  с  $z^* = 0$  убывает пропорционально квадрату разности рассеивающих способностей изоморфных замещающих катионов, т.е. пропорционально  $(f_A - f_B)^2$ . Этот признак можно использовать в качестве дифракционного критерия. Интересным и важным с практической точки зрения частным случаем в данной проблеме являются структуры, в которых один из изоморфных заместителей представлен вакансиями с нулевой рассеивающей способностью. Пусть, например,  $f_B = 0$ . Тогда интенсивность диффузного рассеяния заметно возрастает, так как она будет пропорциональна  $f_A^2$ . И чем выше рассеивающая способность атомов, чередующихся с вакансиями, тем интенсивнее диффузное рассеяние в областях его локализации.

Рассмотрим тот же пример с упорядоченным распределением катионов по тетраэдрическим позициям, но будем считать, что катионы  $A$  и  $B$  имеют близкие рассеивающие способности ( $f_A \approx f_B$ ), но заметно отличаются своими ионными радиусами. Пусть  $r_A > r_B$ . На рис. 56 показано положение тетраэдрических катионов для средней структуры. Стрелками указаны направления смещений на величину  $\Delta$  атомов в условиях, когда реализуется такое упорядоченное расположение изоморфных катионов, при котором атомы сорта  $A$  занимают узлы центрированной сверхрешетки с  $a_c = 3a_0$  и  $b_c = b_0$ . На рис. 56 эти атомы изображены большими светлыми кружками. Снизу и сбоку от рассматриваемого катионного распределения в проекции на оси  $a_c$  и  $b_c$  в виде совокупности прямых линий изображены позиции и относительные рассеивающие способности атомов для реальной и усредненной структур,

а также значения функций  $\Delta\varphi(x)$  и  $\Delta\varphi(y)$ . Высота вертикальных линий пропорциональна рассеивающей способности атомов. С помощью рис. 56 нетрудно видеть, что

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{r}) &= \varphi_B(\vec{r}) * \left[ \delta\left(\vec{r} + \frac{\Delta\vec{b}}{b}\right) + \delta\left(\vec{r} + \frac{\Delta}{b}\vec{b} - \frac{\vec{a}_c + \vec{b}_c}{2}\right) + \right. \\ &+ \delta\left\{\vec{r} - \frac{\vec{a}_c + 3\vec{b}_c}{6} - \frac{\Delta}{2b}(\vec{b}_c + \vec{a}_c)\right\} + \delta\left\{\vec{r} + \frac{\vec{a}_c + 3\vec{b}_c}{6} + \frac{\Delta}{2b}(\vec{a}_c - \vec{b}_c)\right\} + \\ &+ \delta\left\{\vec{r} \frac{\vec{a}_c}{3} + \frac{\Delta}{2b}(\vec{a}_c - \vec{b}_c)\right\} + \delta\left\{\vec{r} + \frac{\vec{a}_c}{3} \frac{\Delta}{2b}(\vec{a}_c + \vec{b}_c)\right\} \Big], \\ \overline{\varphi(\vec{r})} &= \varphi_B(\vec{r}) * \left[ \delta(\vec{r}) + \delta\left(\vec{r} - \frac{\vec{a}_c + \vec{b}_c}{2}\right) + \delta\left(\vec{r} - \frac{\vec{a}_c + 3\vec{b}_c}{6}\right) + \right. \\ &+ \delta\left(\vec{r} + \frac{\vec{a}_c + 3\vec{b}_c}{6}\right) + \delta\left(\vec{r} - \frac{\vec{a}_c}{3}\right) + \delta\left(\vec{r} + \frac{\vec{a}_c}{3}\right) \Big]. \end{aligned}$$

Преобразование Фурье функции  $\Delta\varphi = \varphi(\vec{r}) - \overline{\varphi(\vec{r})}$  имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi(\vec{H}) &= f_B \left( \exp - 2\pi i \frac{\Delta}{b} k_c - 1 \right) \left[ 1 + \exp 2\pi i \frac{h_c + k_c}{2} \right] + \\ &\exp - 2\pi i \frac{h_c}{3} \left[ 1 + \exp 2\pi i \frac{h_c + k_c}{2} \right] \left[ \exp 2\pi i \frac{\Delta}{2b} (h_c + k_c) - 1 \right] + \\ &\exp 2\pi i \frac{h_c}{3} \left[ 1 + \exp - 2\pi i \frac{h_c + k_c}{2} \right] \left[ \exp - 2\pi i \frac{\Delta}{2b} (h_c - k_c) - 1 \right]. \end{aligned}$$

Как и следовало ожидать, это выражение равно нулю при  $h_c + k_c = 2n + 1$ . При  $h_c + k_c = 2n$  вновь следует рассмотреть два случая, когда  $h_c = 3n$  и  $h_c = 3n \pm 1$ . Легко показать, что при  $h_c = 3n$  и значениях  $\Delta$ , не превышающих десятых долей ангстрема,  $\Delta\Phi(\vec{H})$  практически равно нулю. При  $h_c + k_c = 2n$  и  $h_c = 3n \pm 1$

$$\begin{aligned} |\Delta\Phi(\vec{H})|^2 &= kf_B^2 \left\{ 1 + \left[ 2 \cos 2\pi \left( \frac{1}{3} - \frac{\Delta}{2b} h_c \right) \right] \left[ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos 2\pi \frac{3\Delta}{2b} k \right] \right\} \approx \\ &\approx kf_B^2 \left[ 1 + 2 \cos 2\pi \left( \frac{1}{3} - \frac{\Delta}{2b} h_c \right) \right]. \end{aligned} \quad (9.8)$$

Из этого выражения следует, что интенсивность диффузных пятен зависит от величины  $\Delta$  и увеличивается с ростом значений  $h_c k_c$ . Естественно, что  $|\Delta\Phi(\vec{H})|^2 = 0$  при  $\Delta = 0$ . Для того чтобы оценить относительные значения  $|\Delta\Phi(\vec{H})|^2$ , положим  $\Delta = 0,1 \text{ \AA}$  и  $b = a\sqrt{3} = 9 \text{ \AA}$ . Тогда, если для пятна с индексами  $h_c = 1, k_c = 1$   $|\Delta\Phi(\vec{H})|^2$  практически равно нулю, то для значений индексов  $h_c = 8$  и  $k_c = 4$  величина  $|\Delta\Phi(\vec{H})|^2 = 0,55 f^2$ . Таким образом, когда появление диффузных стержней, параллельных оси  $c^*$ , связано с модуляциями координат атомов, взаимное расположение этих стержней такое же, как в предыдущем примере с  $f_A > f_B$  и  $r_A = r_B$ . Однако изменение интенсивности имеет совершенно другой характер, при котором должно наблюдаться увеличение  $|\Delta\Phi|^2$  с ростом  $h_c$ . К сожалению, общий эффект все равно будет незначителен из-за уменьшения значений  $f$ -кривых при больших  $|H|$ .

Итак, для частного случая двумерной катионной упорядоченности, когда в кристалле существуют локальные области сверхструктуры с параметрами  $a_c = 3a$  и  $b_c = b$ , мы установили качественную картину распределения диффузного рассеяния в зависимости как от разности рассеивающих способностей изоморфных атомов, так и от тех искажений структурного мотива, которые возникают в результате разницы их ионных радиусов. В свете полученных данных рассмотрим те экспериментальные данные, которые имеются в литературе по изучению диффузного рассеяния от слоистых структур.

Выше уже отмечалось, что распределение изоморфных катионов Si и Mg в структуре Na-слюды оптимальное и наиболее благоприятное для локального баланса ва-

лентностей межслоевыми катионами. Можно было ожидать, что в случае замещений Si на Al катионы последнего также будут стремиться к такому размещению, при котором сведены к минимуму связи  $Al^{IV} - O_M - Al^{IV}$ . Другими словами, казалось уместным предположение, что вероятность нахождения двух Al-тетраэдров, соединенных общими мостиковыми атомами кислорода, сведена к минимуму. С другой стороны, можно было также ожидать, что разные минералы характеризуются разной степенью порядка—беспорядка в размещении изоморфных катионов.

Ответ на поставленные вопросы можно получить лишь на основании экспериментального изучения закономерностей распределения интенсивностей диффузного рассеяния. Причем в тех случаях, когда мы имеем дело с высокодисперсными минералами, единственным средством визуализации аномального рассеяния является метод микродифракции электронов.

Алковер с соавторами [62] изучали эффекты аномального рассеяния рентгеновских лучей, используя в качестве объекта вермикулит из Кении, межслоевые позиции которого были заполнены катионами Mg или Ni. На табл. XI, 3 представлена дифракционная картина, в которой наряду с интенсивными брегговскими отражениями, распределенными в соответствии с параметрами  $a_0$ ,  $b_0$ , хорошо видны более слабые и диффузные сверхструктурные пятна аномального рассеяния. Они представляют собой следы пересечения сферой Эвальда системы параллельных стержней диффузного рассеяния. Взаимное расположение диффузных пятен определяется гексагональным мотивом, которому в прямом пространстве соответствует центрированная ячейка с  $a_c = 3a_0$  и  $b_c = b_0$ . Для того чтобы интерпретировать наблюдаемые эффекты, использовались сведения о средней структуре и составе вермикулита. Последний определялся структурной формулой:



Средняя структура исследованного вермикулита состоит из совокупности азимутально одинаково ориентированных 2:1 слоев, попеременно смещенных относительно друг друга вдоль оси  $b$  на  $\pm b/3$ , что обуславливает период повторяемости вдоль оси  $c$  в два слоя.

На рис. 54, б схематично показано наложение в нормальной проекции двух ближайших тетраэдрических сеток смежных слоев. Если межслоевые катионы Mg с окружающими их молекулами  $H_2O$  распределены по узлам сверхрешетки, как показано на рисунке, с  $a_c = 3a_0$ ,  $b = b_0$  и упорядоченное распределение вакансий и катионов Mg в каждом межслое когерентно не связано с их упорядоченным распределением в соседних межслоях (или даже в пределах одного межслоя (рис. 55, а), то фактически мы имеем точно такую же ситуацию, как в разобранном выше примере с катионами A и B разной рассеивающей способности. Необходимо только рассеивающую способность катионов типа B положить равной нулю, т.е. ассоциировать их с вакансиями.

Действительно, мотивы распределения катионов A на рис. 54, а и межслоевых катионов Mg на рис. 54, б идентичны. В таком случае в обратном пространстве вермикулита наряду с дискретными узлами обратной решетки с индексами  $hkl$  должна содержаться система непрерывных вдоль оси  $c^*$  стержней диффузного рассеяния, которые секутся плоскостью  $(001)^*$  при  $z^* = 0$  в узлах с индексами  $h_c + k_c = 2n$  и  $h_c = 3n \pm 1$ , где  $h_c = 3h$  и  $k_c = k$ .

Отметим важное обстоятельство. Как видно на рис. 54, б, на половину содержания средней элементарной ячейки приходится 0,33 Mg и заряд +0,66. Эти величины весьма близки к числу обменных катионов и слоевому заряду исследованного вермикулита (см. структурную формулу). Требуется определить: с чем связана локальная упорядоченность межслоевых катионов Mg? Возможны два альтернативных ответа на этот вопрос. Во-первых, можно предположить, что замещение Si на Al в тетраэдрах имеет упорядоченный характер. В таком случае причина наблюдаемого порядка в размещении межслоевых катионов Mg диктуется необходимостью локального баланса валентностей. В самом деле, как видно на рис. 54, б, катионы Mg располагаются между крышками оснований тетраэдров. Если оба эти тетраэдра

содержат Al, что создает два единичных отрицательных заряда, то катион Mg в состоянии локально компенсировать возникший дефект заряда своими положительными валентностями. Второе объяснение связано с предположением о сравнительно сильном взаимном электростатическом отталкивании межслоевых катионов, что обуславливает их максимальную разобщенность. В таком случае характер распределения межслоевых катионов должен быть тесно связан с их концентрацией и, в конечном счете, с суммарным зарядом 2:1 слоев.

Алковер с соавторами [62] проводили изучение обезвоженного вермикулита и не обнаружили никаких следов локальных модулирующих диффузного рассеяния. Этот факт, с одной стороны, однозначно подтверждает, что наблюдаемый эффект для вермикулита в гидратном состоянии действительно обусловлен локальным порядком в распределении межслоевых катионов Mg. После сближения 2:1 слоев в результате обезвоживания минерала распределение катионов Mg по гексагональным полостям тетраэдрических сеток 2:1 слоев, очевидно, случайное. С другой стороны, отсутствие даже слабого диффузного рассеяния во всем обратном пространстве как-будто свидетельствует об отсутствии какой-либо упорядоченности в распределении Si и Al по тетраэдрическим позициям 2:1 слоев. Действительно, хотя рассеивающие способности этих атомов весьма близки, но различия в ионных радиусах должны моделировать структурные искажения таким образом, чтобы обусловить появление соответствующих эффектов диффузного рассеяния при больших  $|H|$ . Тем не менее, Алковер с соавторами [62] высказались в пользу гипотезы о том, что в вермикулитах реализуется частичная упорядоченность в распределении эффективных отрицательных зарядов на базальных поверхностях их 2:1 слоев.

Бессон с соавторами [72, 73] провели детальный анализ эффектов диффузного рассеяния тонкодисперсных слоистых силикатов, используя метод микродифракции электронов. При постановке своих экспериментов они руководствовались следующими соображениями. Поскольку рассеивающие способности Si и Al очень близки, а эффект, обусловленный геометрическими модуляциями структуры, может оказаться настолько слабым, что его невозможно будет обнаружить в условиях реального эксперимента, целесообразно в межслоевые пространства минералов вводить тяжелые катионы с высокой рассеивающей способностью. При этом, если распределение Si и Al в тетраэдрах частично упорядоченное, то разумно предполагать, что и распределение компенсаторов – межслоевых катионов также будет в той или иной степени упорядоченным.

Из общих соображений кажется оправданным, что наиболее стабильное электростатическое равновесие достигается тогда, когда межслоевые катионы в максимальной степени приближены к "точечным" дефектам, в которых локализован дефицит заряда 2:1 слоев. Напротив, при полном беспорядке в расположении изоморфных тетраэдрических катионов следует ожидать такого же беспорядка в размещении обменных катионов. В качестве подходящих "тяжелых" катионов с высокой рассеивающей способностью использовались катионы  $Ba^{2+}$ . Одной из веских причин применения двухвалентных катионов было то, что в этом случае для компенсации заряда слоев, величина которого колеблется в пределах от 0,33 до 1,0, нет необходимости заселять все гексагональные полости в межслоевых пространствах структуры.

Действительно, если даже отрицательный заряд 2:1 слоев на половину содержания ячейки будет равен 1, то для его компенсации катионами  $Ba^{2+}$  понадобится заселить только половину доступных структурных позиций при наложении 2:1 слоев по слюдиному закону. С уменьшением заряда слоев количество вакансий увеличивается, и, следовательно, растет число возможных вариантов взаимного расположения катионов Ba и вакансий в межслоевых промежутках структур. Для исследования использовались Ba-сметиты (монтмориллониты, бейделлиты и сапониты), Ba-иллиты и Ba-вермикулиты. Авторы [72, 73] обращали внимание на одну важную особенность состава этих минералов, связанную с тем, что обусловленные изоморфными замещениями заряды 2:1 слоев для некоторых бейделлитов и иллитов, с одной стороны, сапонитов и вермикулитов – с другой, часто бывают очень близки друг к другу, несмотря на отчетливую разницу в их свойствах. В частности, осталось

неясным, почему при близком слоевом заряде бейделлиты и иллиты резко отличаются по их способности к внутрикристаллическому набуханию.

Проведенные эксперименты выявили принципиальную разницу в распределении интенсивности диффузного рассеяния на точечных электронограммах микрокристаллов исследованных минералов.

На дифракционных картинах всех смектитов диффузное рассеяние концентрируется в форме прямых или слегка изогнутых полос, соединяющих брегговские отражения в направлениях, параллельных  $[01]^*$ ,  $[11]^*$  и  $[\bar{1}1]^*$ . Характер распределения этих полос не зависит не только от типа обменных катионов, но и вообще от наличия в структуре изоморфных замещений, поскольку дифракционные картины с аналогичным распределением диффузного рассеяния наблюдаются и для пиррофиллита, и для талька. Отсюда следует однозначный вывод о полностью неупорядоченном распределении межслоевых катионов Ва по структурным позициям всех смектитов независимо от их состава и структуры. Наблюдаемые диффузные полосы обусловлены тепловыми колебаниями атомов.

Примечательно, что неупорядоченность в распределении межслоевых катионов Ва установлена как для смектитов с турбоэстратической структурой (монтмориллониты), так и для смектитов, структура которых характеризуется трехмерным порядком (сапониты). На основании полученных данных авторы [73] заключили, что в смектитах всех составов всегда реализуется полностью неупорядоченное распределение изоморфных катионов в 2:1 слоях. Поэтому степень трехмерного порядка-беспорядка в структурах этих минералов зависит от каких-то других факторов, но не от характера распределения изоморфных катионов.

Отметим, что дополнительными микродифракционными исследованиями бейделлита из Блек-Джека [126] и Ва-сапонита из Казанова [182] также не выявлены те эффекты диффузного рассеяния, которые свидетельствовали хотя бы о частичной упорядоченности межслоевых катионов в структуре этих минералов.

В отличие от смектитов микродифракционные картины Ва-содержащих иллитов и вермикулитов характеризовались весьма своеобразным узором распределения диффузного рассеяния, интенсивность которого локализована в виде вытянутых вдоль оси  $c^*$  шестигранных призм, окружающих каждый узловой ряд  $hkl$  с данными значениями  $h$ ,  $k$ . В сечении обратного пространства плоскостью  $(001)^*$  при  $z^* = 0$  интенсивность диффузного рассеяния распределена вдоль отрезков, образующих шестиугольную сетку, напоминающую по форме сетку пчелиных сот. Действительно, как видно на электронограмме, приведенной в табл. XI, 2, по серединам отрезков, соединяющих пару брегговских отражений  $hko$  в перпендикулярных им направлениях регистрируются сегменты полос "аномального" рассеяния электронов. При этом выяснилось, что анализируемое диффузное рассеяние непосредственно не зависит от концентрации и природы межслоевых катионов.

Для того чтобы выявить основные закономерности, которым подчиняется размещение катионов Ва в структурах иллита и вермикулита, Бессон с соавторами [73] воспользовались построением синтеза Патерсона. Выше было показано, что функция Патерсона выявляет распределение межатомных векторов и с ее помощью можно определять вероятность и частоту их встречаемости в пространстве объекта. Для получения функции Патерсона не требуется знания фаз структурных амплитуд, а достаточно осуществить преобразование Фурье функции, описывающей распределение интенсивности. В данном случае требуется преобразовать распределение интенсивности диффузного рассеяния.

Будем исходить из предположения, что при наличии двумерных областей катионной упорядоченности не существует корреляции в распределении изоморфных катионов между соседними слоями и межслоями. В этих условиях интенсивность диффузного рассеяния равна разности между интенсивностью, с которой рассеивает электроны один реальный пакет (слой + межслой), характеризующийся определенным порядком в размещении изоморфных катионов, и интенсивностью рассеяния пакетом, в котором изоморфные атомы (в том числе и вакансии) статистически равномерно размещены по всем возможным позициям. В данном конкретном случае

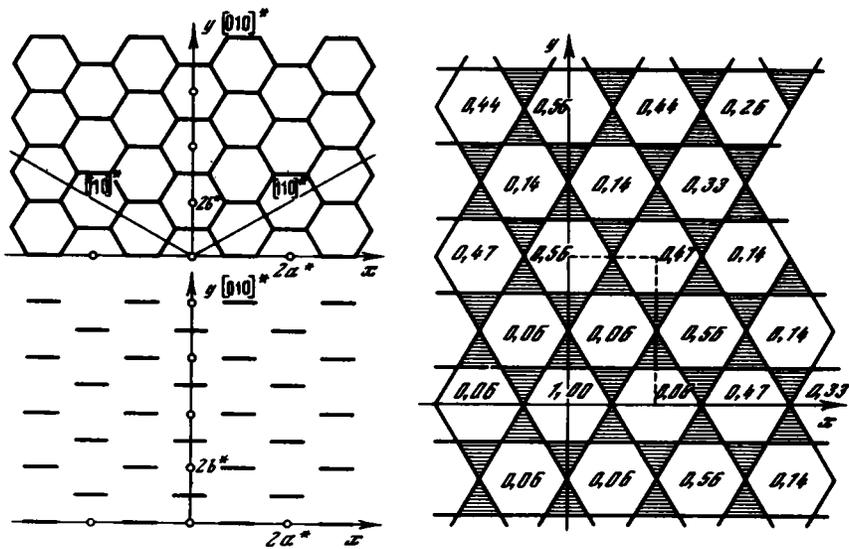


Рис. 57. Распределение интенсивности диффузного рассеяния, обнаруженное на электрограмме Ва-иллита (слева), и полученная на этой основе картина вероятностного распределения катионов Ва в межслоях структуры Ва-иллита [73]

с достаточным основанием можно предполагать, что строение отдельных 2:1 слоев аналогично для реальных и средних структур.

Отсюда следует, что интенсивность диффузного рассеяния для Ва-иллита и Ва-вермикулита в основном определяется только особенностями взаимного расположения межслоевых атомов Ва. В этих условиях результат преобразования Фурье-функции, описывающей распределение интенсивности диффузного рассеяния, будет представлять патерсоновский синтез, характеризующий вероятности или частоту встречаемости только межатомных векторов Ва – Ва в плоскости слоя. Анализ функции межатомных векторов поможет восстановить закон, которому подчиняется реальное распределение атомов Ва в межслоевых промежутках структуры.

Бессон с соавторами [72, 73] использовали рассеяние в форме пчелиных сот, зарегистрированное на электрограммах Ва-иллита, для решения сформулированной выше задачи. Прежде всего выяснилось, что интенсивность рассеяния изменяется с ростом  $|\vec{H}|$  от одного сегмента к другому пропорционально  $f_{\text{Ba}}^2$ . Этого следовало ожидать, имея в виду, что "партнером" атомов Ва по заселению структурно эквивалентных позиций являются вакансии. С другой стороны, этот факт позволял считать, что распределение интенсивностей вдоль каждого сегмента постоянно. Авторы упростили решение задачи. Во-первых, периодическую сетку в форме пчелиных сот они заменили на три совокупности параллельных друг другу отрезков. Одна совокупность отрезков перпендикулярна направлению  $[010]^*$  (рис. 57), две другие перпендикулярны  $[110]^*$  и  $[\bar{1}10]^*$  соответственно. Если в каждой выделенной совокупности точками обозначить середины отрезков, то положение этих точек можно описать с помощью решетчатой функции типа  $\sum_{h,k} \delta[\vec{r} - (h\vec{a}^* + k\vec{b}^*)] * \delta(\vec{u} - \vec{a}^*)$ .

Действительно, на рис. 57 видно, что решетка центрированная, если ее начало сместить вдоль оси  $u$  на величину  $a^*$ . Распределение интенсивности в пределах одного отдельного сегмента можно охарактеризовать функцией формы  $i(u, v)$ , для которой справедливо, что

$$i(u, v) = 1 \text{ при } |u| \leq a^*/3, |v| \leq b^*/20,$$

$$i(u, v) = 0 \text{ при } |u| > a^*/3, |v| > b^*/20.$$

В этих условиях распределение интенсивности в пределах одной совокупности параллельных сегментов, перпендикулярных направлению  $[010]^*$ , представляет,

как ясно видно на рис. 57, свертку функции  $i(u, v)$  с решетчатой функцией, размножающей каждый сегмент по закону решетки, т.е.

$$|\Delta\Phi'(\vec{H})| = i(u, v) * \sum_h \sum_k \delta[\vec{H} - (h\vec{a}^* + k\vec{b}^*)] \delta(\vec{u} - \vec{a}^*) \text{ при } h + k = 2n.$$

В соответствии с формулой (4,17), преобразование Фурье последнего выражения принимает вид:

$$\mathcal{F}'(n, m) = \frac{1}{ab} \frac{\sin 2\pi x \frac{a^*}{3}}{2\pi x \frac{a^*}{3}} \frac{\sin 2\pi y \frac{b^*}{20}}{2\pi y \frac{b^*}{20}} \sum_{a,b} \delta(\vec{r} - (n\vec{a}^* + m\vec{b}^*)) \exp 2\pi i x a^*, \quad (9.9)$$

причем  $n + m = 2n'$ .

При слюдopodobном наложении 2:1 слоев в элементарной ячейке иллита и обезвоженного вермикулита возможны лишь два значения координат  $x, y$ , которые равны:  $x = y = 0$  и  $x = y = 0,5$ . Переходя от одной элементарной ячейки к другой, т.е. последовательно увеличивая значения  $n$  и  $m$ , подсчитывают значения функции  $\mathcal{F}'(n, m)$ . Найденные таким образом величины складывают с числами, соответствующими двум другим совокупностям сегментов, расположенных на концах векторов функции  $\mathcal{F}(n, m)$ , повернутых относительно рассматриваемого на  $\pm 120^\circ$ . С учетом реального содержания катионов Ва в межслоевых позициях анализируемого минерала картина вероятностного распределения межатомных векторов Ва — Ва приведена на рис. 57, б для случая Ва-вермикулита [73]. На рисунке изображена гексагональная тетраэдрическая сетка. Цифры в центре каждого шестиугольника характеризуют вероятность встретить катион Ва на данном расстоянии и в данной ориентировке, если считать установленным наличие катиона Ва в начале координат. На рисунке видно, что вероятность встретить пару катиона Ва в соседних гексагональных полостях практически равна нулю. Напротив, в двух следующих "координационных" сферах эта вероятность возрастает до 0,5.

Прежде чем продолжить анализ данных по распределению межатомных векторов Ва — Ва в структурах Ва-иллита и дегидратированного Ва-вермикулита, целесообразно ознакомиться с результатами исследований диффузного рассеяния, проведенными Сюке [182] и другими исследователями [145, 156, 171, 172, 173]. Сюке [182] методом микродифракции исследованы Ва-вермикулиты из семи различных месторождений, отличающихся друг от друга величиной слоевого заряда. Только для вермикулитов из трех месторождений удалось зарегистрировать диффузное рассеяние заметной интенсивности, причем при исследовании образцов из этих месторождений положительный эффект наблюдался только для 10–20% от общего числа проанализированных частиц.

Таким образом, из этих данных следует, что упорядоченное распределение катионов Ва — не постоянная особенность структурного состояния дегидратированных Ва-вермикулитов. Для нас существенно то, что в некоторых случаях Сюке наблюдала электронограммы, схематично изображенные на рис. 58. Дополнительные диффузные пятна свидетельствуют о наличии сверхструктурной двумерной упорядоченности в распределении катионов Ва по узлам централизованной ячейки с параметрами  $a_c = 2a_0, b = 2b_0$ . На рисунке показано вероятное расположение этих атомов, основанное на предположении, что при обезвоживании наложение 2:1 слоев в структуре вермикулита происходит по слюdistому закону. В данном случае заряд, компенсируемый катионами Ва, в расчете на половину содержания ячейки равен 0,5 в.е.

Вновь можно отметить равноудаленное расположение катионов Ва друг от друга. Напомним, что в ячейке с параметрами  $a_c = 3a_0$  и  $b_c = b_0$  расстояния между ближайшими катионами Ва равнялись параметру  $b$ , причем отрезки, соединяющие каждый атом Ва с ближайшими соседями, образовывали углы в  $60^\circ$  (рис. 54, е). В данном случае мотив относительного взаимного расположения катионов Ва сохраняется, однако расстояние между каждой ближайшей парой катионов равно  $2a$  (рис. 58, д).

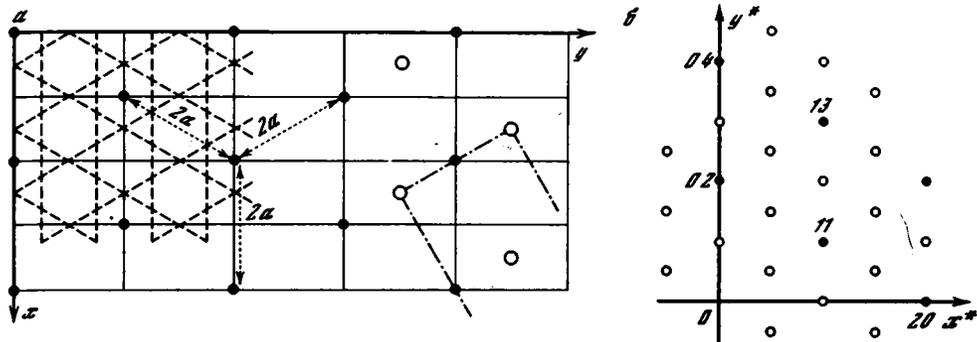


Рис. 58. Вероятностное распределение катионов Ва в межслоях структуры вермикулита с образованием сверхрешетки с параметрами  $a_c = 2a$  и  $b_c = 2b$  (а) и соответствующая схема сечения обратной решетки при  $z^* = 0$  (б) [182]

Аналогичную картину распределения диффузных пятен наблюдал Кодама [145] для вермикулитизированного мусковита с остаточными межслоевыми катионами К, анализируя аномальное рассеяние рентгеновских лучей. Важные с точки зрения эффектов диффузного рассеяния результаты были получены Море с соавторами [156] при изучении ближнего порядка в сульфидах титана с общей формулой  $Ti_{1+x}S_2$ . Эти соединения имеют слоистую структуру, в которой слои серы чередуются с полностью и частично заселенными слоями из атомов Ti, находящихся в октаэдрической координации.

Схематично слоевая последовательность в структурах  $Ti_{1+x}S_2$  может быть представлена в виде:  $STi_1STi_x \square_{1-x}STi_1STi_x \square_{1-x}S \dots$ , где символ  $\square$  соответствует октаэдрическим вакансиям в частично заселенных металлических слоях. В качестве объектов использовались соединения  $Ti_{1+x}S_2$  четырех составов при  $x$ , равном 0,20, 0,23, 0,25 и 0,35. Оказалось, что дифракционные картины этих соединений содержат фактически точно такие же узоры распределения интенсивности диффузного рассеяния, которые наблюдались в случае Ва-содержащих иллитов и вермикулитов.

На рис. 59 показаны геометрические взаимоотношения между узлами обратной решетки средней структуры и диффузным рассеянием, установленные для соединений трех составов ( $x = 0,20, 0,25$  и  $0,35$ ) в плоскости  $(001)^*$  при  $z^* = 0$ . На этом же рисунке для каждого случая схематично в форме сгущений и разрежений штриховки показано распределение интенсивности диффузного рассеяния.

При  $x = 0,2$  диффузное рассеяние локализовано в обратном пространстве в виде совокупности шестигранных призм, оси которых совпадают с узловыми рядами  $hkl$  при каждом данном  $h, k$ . В плоскости  $(001)^*$  при  $z^* = 0$  диффузное рассеяние распределено в форме пчелиных сот (рис. 59) с неоднородным распределением интенсивности вдоль каждого сегмента. В частности, как видно на рис. 59, а, для соединения  $Ti_{1,20}S_2$  усиление интенсивности наблюдалось в точках, которым в прямом пространстве соответствует сверхрешетка с центрированной ячейкой ( $a_c = 2a_0$  и  $b_c = 2b_0$ ). С увеличением концентрации атомов Ti на дифракционных картинах наблюдалось последовательное смещение максимумов интенсивности к вершинам шестиугольников. В долях параметров гексагональной ячейки обратной решетки положение этих максимумов характеризовалось значениями  $u = v = 0,46$  для  $x = 0,23$  и  $u = v = 0,36$  для  $x = 0,25$  (рис. 59, б, в). Наконец, для соединений  $Ti_{1,35}S_2$  распределение диффузного рассеяния в форме пчелиных сот практически исчезло, и в рассматриваемой плоскости обратного пространства наряду с основными узлами содержались дискретные диффузные пятна, распределение которых свидетельствовало о наличии в структуре локальных двумерных доменов с ячейкой  $a_c = 3a_0$  и  $b_c = b_0$ .

Полученные результаты можно рассматривать как экспериментальное доказательство того, что характер взаимного расположения катионов Ti определяется их

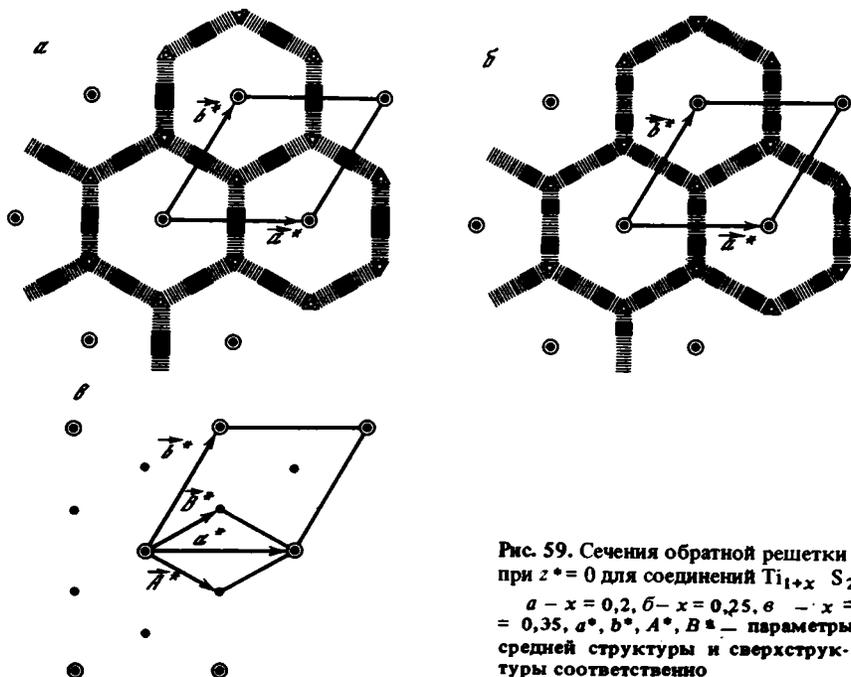


Рис. 59. Сечения обратной решетки при  $z^* = 0$  для соединений  $Ti_{1+x}S_2$   
 $a - x = 0,2, b - x = 0,25, c - x = 0,35, a^*, b^*, A^*, B^*$  — параметры средней структуры и сверхструктуры соответственно

концентрацией. Другими словами, основным фактором, влияющим на распределение этих катионов, является эффект их электростатического отталкивания, обеспечивающий максимальную катионную разобщенность при каждом данном значении  $x$ .

В свете этих данных продолжим анализ изображенной на рис. 57, б картины, характеризующей вероятность встречаемости межслоевых векторов  $V_a - V_a$  в структурах Ва-содержащих иллитов и вермикулитов [182]. На рисунке видно, что концы векторов, расположенные в центре гексагональных петель, отстоящих от начала координат на расстояниях, равных параметру  $b$ , с вероятностью 0,56 соответствуют межатомным векторам  $V_a - V_a$ . Существенно, что эти векторы, выходящие из общего начала координат, образуют углы в  $60^\circ$ . Распределение катионов бария, при котором векторы  $V_a - V_a$  образуют углы в  $60^\circ$  при длине модуля, равной параметру  $b$ , характеризуется сверхячейкой с параметрами  $a_c = 3a_0$  и  $b = b_0$  и зарядом 0,66 в.е.

Можно утверждать, что такое взаимное расположение атомов Ва встречается в межслоях структуры с вероятностью, близкой к 0,56. С другой стороны, на том же рисунке видно, что вероятность появления межатомных векторов  $V_a - V_a$ , концы которых расположены в центрах гексагональных петель, отстоящих от начала координат на расстояниях длиной  $2a_0$ , равна 0,46. Эти векторы также образуют углы в  $60^\circ$ , что характерно для равномерного размещения катионов Ва в центрированной сверхрешетке с параметрами  $a_c = 2a_0$  и  $b = 2b_0$  при заряде 2:1 слоев, равном 0,5 в.е. Следовательно, в данном случае величину 0,46 можно рассматривать как вероятность реализации в межслоевых промежутках структуры такого расположения катионов Ва, которое необходимо для компенсации заряда в 0,5 в.е. на половину содержания элементарной ячейки.

Таким образом, можно заключить, что диффузное рассеяние в форме пчелиных сот, наблюдаемое в дифракционных картинах некоторых Ва-вермикулитов и Ва-иллитов, в первую очередь связано с величиной среднего слоевого заряда, значение которого должно быть близко к  $(0,66 + 0,5)/2 = 0,58$  в.е. Можно также предполагать, что распределение этого заряда неоднородно как в пределах отдельных 2:1 слоев, так и между последовательными слоями. Характер распределения зарядов предопределяет порядок в размещении обменных катионов, которые во всех случаях стре-

мятся к максимальной разобщенности. Вполне вероятно, что в структурах анализируемых минералов существуют домены с разным порядком в расположении межслоевых катионов. На рис 55, б показано возможное чередование доменов, в каждом из которых реализуется то один ( $a_c = 3a_0, b = b_0$ ), то другой ( $a = 2a_0, b = 2b_0$ ) тип катионной упорядоченности.

Если средняя протяженность доменов разного типа приблизительно одинакова при близком характере их распределения по размерам, то можно показать, что сегменты, вытянутые перпендикулярно направлению удлинения доменов, будут иметь одинаковое по всей длине сегмента распределение интенсивности диффузного рассеяния. Этот эффект в значительной степени аналогичен эффектам, типичным для смешанослойных структур, в которых два структурных элемента разной высоты, но одинаковой рассеивающей способности чередуются таким образом, что все количественные соотношения между этими элементами встречаются с равной степенью вероятности [26]. Характерная форма пчелиных сот появляется в соответствии с тремя равновероятными ориентировками доменов каждого типа, связанными поворотами на углы, кратные  $120^\circ$ .

На основании имеющегося экспериментального материала по изучению эффектов диффузного рассеяния можно сделать следующие выводы. Прежде всего, вероятно, существуют определенные минимальные концентрации межслоевых катионов, при которых диффузное рассеяние, связанное с ближним порядком, полностью отсутствует. По-видимому, относительно низкий заряд слоев в структурах исследованных смектитов обуславливал сравнительно низкую концентрацию катионов Ва, что позволяло им размещаться по закону случая, избегая при этом заполнения двух соседних гексагональных петель одного и того же 2:1 слоя.

При турбостатическом наложении 2:1 слоев ситуация осложняется возможностью частичного погружения обменных катионов в гексагональные полости того или иного слоя. Это создает дополнительные возможности для беспорядочного распределения обменных катионов при увеличении роли относительной экранировки их электростатического отталкивания. Для проверки высказанных предположений необходимо провести анализ диффузного рассеяния смектитов, межслоевые позиции которых заселены одновалентными "тяжелыми" катионами с высокой рассеивающей способностью (типа катионов Cs). В этом случае концентрация обменных катионов будет достаточно высокой, чтобы обеспечить их упорядоченное распределение, если они стремятся быть максимально разобщенными. Конечно, эффект при этом окажется ослабленным из-за меньшего электростатического отталкивания одновалентных катионов по сравнению с двухвалентными.

В случае более высокозарядных слоистых силикатов характер распределения диффузного рассеяния свидетельствует как о величине среднего слоевого заряда, так и об однородности—неоднородности его послынного и внутрислойного распределения. Об однородном распределении зарядов свидетельствуют дифракционные картины, содержащие наряду с брегговскими рефлексами  $hko$  дискретные диффузные пятна. Взаимное расположение этих пятен непосредственно отражает величину заряда и характер локальной катионной упорядоченности. Наличие диффузного рассеяния в форме пчелиных сот с равномерным распределением интенсивности в пределах каждого сегмента соответствует среднему слоевому заряду в 0,58 в.е и отражает равновероятную встречаемость трех возможных ориентаций с двумя выше рассмотренными типами упорядоченного распределения катионов.

## МИНЕРАЛЫ С ЛЕНТОЧНО-СЛОИСТЫМИ СТРУКТУРАМИ – СЕПИОЛИТЫ И ПАЛЫГОРСКИТЫ

### ИДЕАЛЬНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ СЕПИОЛИТОВ И ПАЛЫГОРСКИТОВ

Глинистые минералы – сепиолиты и палыгорскиты обладают структурами с ярко выраженной анизотропией, что определяет волокнистый или лентовидноподобный габитус их микрокристаллов.

В общем случае структурный мотив палыгорскита и сепиолита можно представить следующим образом. Выделим кремне-кислородные ленты, образованные двумя (палыгорскит) или тремя (сепиолит) рядами одномерных цепочек с одинаковой ориентировкой вершин всех тетраэдров, которые тянутся непрерывно вдоль оси  $c$  с периодом 5,2–5,3 Å (в слоистых силикатах данное направление совпадало с осью  $a$ ). Последовательные ленты связаны друг с другом таким образом, что образуется двумернонепрерывная гофрированная тетраэдрическая сетка, у которой при расположении оснований тетраэдров в одной плоскости вершины тетраэдров через интервал, равный вдоль оси  $b$  ширине двухрядной (палыгорскит) или трехрядной (сепиолит) ленты, попеременно развернуты в противоположные стороны (рис. 60). Направленные вниз вершины тетраэдров одной сетки соединяются с направленными вверх вершинами тетраэдров другой сетки посредством расположенных между ними Mg, Al катионов, имеющих октаэдрическую координацию и образующих ленты – “сердечники”. Анионы, формирующие октаэдрические ленты, но не связанные с тетраэдрами и дополняющие координацию Mg, Al катионов до октаэдрической, представлены гидроксильными группами (OH). Наружными вершинами боковых октаэдров этих лент являются молекулы кристаллизационной структурно связанной воды, обычно обозначаемые (OH<sub>2</sub>).

Описанный тип структуры сепиолита и палыгорскита, изображение которого дано на рис. 61, можно представить в виде совокупности расположенных в шахматном порядке и соединенных боковыми ребрами прямоугольных трехэтажных лент, “нарезанных” из 2:1 слоев талька и чередующихся с прямоугольными, вытянутыми вдоль оси  $c$  каналами, заполненными молекулами цеолитной воды. Нетрудно подсчитать, что структуре с двухрядными лентами соответствует параметр  $b \approx 18$  Å, а с трехрядными –  $b \approx 27$  Å. Период повторяемости вдоль нормали к плоскости (100) для обеих структур примерно равен 13–13,3 Å.

Можно представить несколько идеализированных структурных моделей сепиолита [157] и палыгорскита [52]. Ниже мы приведем более полный список различных структурных моделей для этих минералов. Как видно на рис. 60, возможны два типа границ, разделяющих ленты с противоположной ориентацией вершин тетраэдров. Одна из них проходит через шестерные, а другая – через двойные оси оснований тетраэдрической сетки. С другой стороны, как и в случае слоистых силикатов, существует несколько вариантов взаимного сочленения последовательных тетраэдрических и октаэдрических сеток. В этих условиях целесообразно для аналитической записи различных структурных моделей воспользоваться практически той же символикой, которая применялась при описании слоистых силикатов [29]. Из-за особенностей конфигурации тетраэдрической сетки в структурах сепиолита и палыгорскита отсутствуют межслоевые смещения, и относительное расположение каждой пары последовательных сеток разного типа можно описать с помощью только одного символа

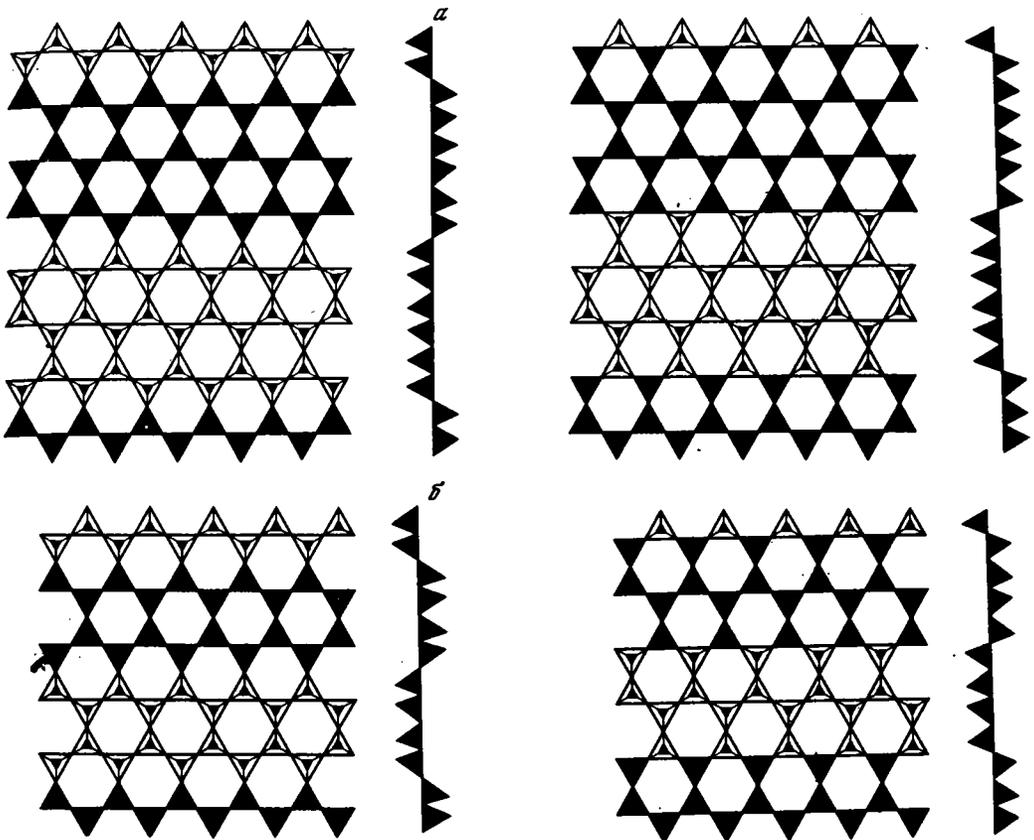


Рис. 60. Двумерная гофрированная сетка тетраэдров для сепиолита (а) и палыгорскита (б) с двумя возможными границами инверсии вершин тетраэдров [153]

$s_j$  при  $j = 1, 2 \dots 6$ . Более того, для сокращения записи можно непосредственно использовать только значения  $j$ , и тогда последовательность наложения тетраэдрических и октаэдрических сеток в каждой структуре будет отображаться определенной последовательностью соответствующих чисел. При этом следует учесть, что относительные смещения тетраэдрической и октаэдрической сеток в нормальной проекции должны отсчитываться в системе координат с прямоугольным базисом  $\vec{b}\vec{c}$  при  $b = nc\sqrt{3}$ , где  $n$  равно 2 и 3 соответственно для палыгорскита и сепиолита.

В связи с тем, что для триоктаэдрических 2:1 слоев задание координат центров гексагональных петель верхней и нижней тетраэдрических сеток автоматически определяет конфигурацию всего слоя, при рассмотрении структурных моделей палыгорскита и сепиолита достаточно оперировать лишь смещениями между центрами гексагональных петель последовательных тетраэдрических сеток. В рассматриваемом случае компоненты смещений  $s_j$  (или просто  $j$ ) по осям  $b$  и  $c$ , приведенные в табл. 3, выражены в долях  $b/6, c/3$  для палыгорскита и  $b/9, c/3$  — для сепиолита. Отметим, что из-за анизотропии структурного мотива сепиолиты и палыгорскиты отличаются от слоистых силикатов более жесткой фиксацией их структур относительно выбранной координатной системы, запрещающей, в частности, какие бы то ни было повороты вокруг нормали к (100), кроме поворотов на  $180^\circ$ .

Чтобы различить относительные смещения сеток в структуре сепиолита от аналогичных смещений в структуре палыгорскита, условимся для обозначения компонент смещений и соответствующих конфигураций спаренных тетраэдрических сеток использовать символы  $s_j$  и  $p_j$  соответственно для сепиолита и палыгорскита. Задача сводится к тому, чтобы с помощью компонент смещений  $s_j$  (или  $p_j$ ) охарактеризо-

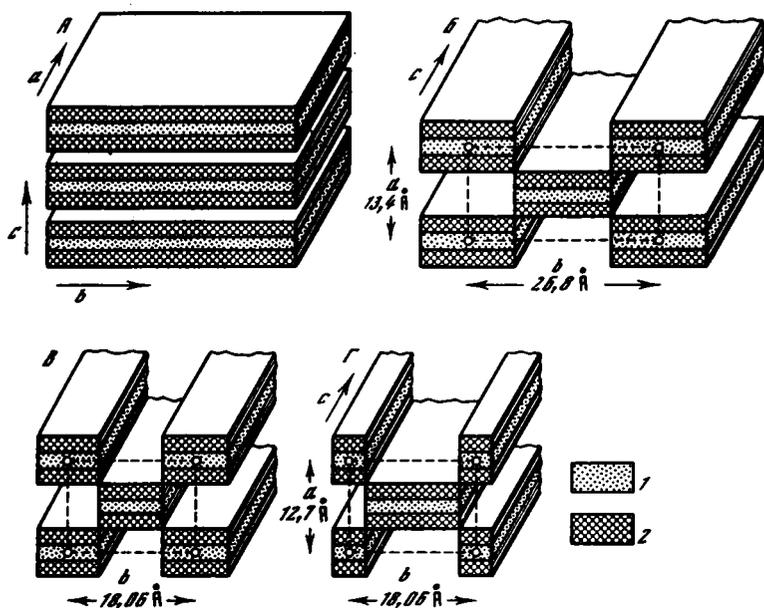


Рис. 61. Взаимоотношения между структурными моделями талька, сепиолита, палыгорскита и смешанорядными структурами

*A* – структура талька как совокупность двумернонепрерывных 2:1 слоев, *B* – модель структуры сепиолита [153], *B* – модель структуры палыгорскита из эквивалентных по ширине 2:1 стержней, *Г* – модель структуры палыгорскита из неэквивалентных по ширине 2:1 стержней

вать взаимное расположение любых трех последовательных сеток. Этого достаточно для воспроизведения всего структурного мотива в рамках тех ограничений, которые мы наложили на размеры ячейки палыгорскита ( $a \approx 13, b \approx 18, c \approx 5 \text{ \AA}$ ) и сепиолита ( $a \approx 13, b \approx 27, c \approx 5 \text{ \AA}$ ). В табл. 4 приведен список возможных структурных моделей сепиолитов и палыгорскитов, указаны форма их аналитической записи, пространственные группы симметрии и те параметры элементарной ячейки, которые изменяются при переходе от одной структурной схемы к другой. Каждый из двух символов, характеризующих конкретную модель, по отдельности можно рассматривать как обозначение одного из смежных 2:1 стержней, связанных с четырьмя соседями боковыми "ребрами", эквивалентными между собой по условию, определяемому значениями  $a, b$  параметров ячейки. Если зафиксировать координатную систему в некоторой исходной тетраэдрической сетке, то для каждой конкретной структурной модели смещение атомов в третьей тетраэдрической сетке относительно эквивалентных атомов в первой сетке определяется суммой соответствующих компонент смещений  $i + j$ .

Для того чтобы различать модели сепиолита и палыгорскита с разным строением тетраэдрических сеток, условимся считать, что наличие штриха у символов  $s, p$  отвечает таким тетраэдрическим сеткам, у которых граница инверсии проходит через двойные оси, а его отсутствие – когда эта граница проходит через шестерные оси оснований тетраэдрических сеток. В структурах с одинаковой четностью индексов

Т а б л и ц а 3  
Компоненты смещений\*  $j$  вдоль осей  $b, c$

Смещения $j$	1	2	3	4	5	6
Компоненты	1 1	+1 -1	0 1	-1 -1	-1 +1	0 -1

\* Выражены в долях  $c/3, b/3n$ , где  $n$  равно 2 и 3 для палыгорскита и сепиолита соответственно.

Таблица 4

Список возможных структурных сепиолитов и палыгорскитов в символической записи\*, их параметры ячейки и пространственные группы симметрии

Символ	Параметры ячейки		Пространственные группы	
	$\beta^\circ$	$\gamma^\circ$	сепиолита	палыгорскита
11	98	103	$P\bar{1}$	$C1$
12	90	103	$P1$	$Pn$
14	90	90	$I1$	$Pb$
15	98	90	$P1$	$P2_1$
33	98	90	$C2/c$	$I2/m$
34	90	103	$P1$	$P1$
35	98	103	$P1$	$P1$
36	90	90	$Pncn$	$Pbmn$
1'1'	98	103	$P\bar{1}$	$C1$
1'2'	90	103	$P1$	$Pn$
1'4'	90	90	$I\bar{1}$	$Pb$
1'5'	98	90	$P1$	$P2_1$
3'3'	98	90	$C2/m$	$I2/c$
3'4'	90	103	$P1$	$P1$
3'5'	98	103	$P1$	$P1$
3'6'	90	90	$Pnmn$	$Pbcn$

\* Для сокращения записи оставлены лишь числовые символы и штрихи и опущены индексы  $s$  и  $p$ . Например, символической записи 13 может соответствовать  $s_3s_3$  структура сепиолита или  $p_1p_3$  структура палыгорскита. Кроме того, приведены лишь те параметры ячеек, которые изменяются при переходе от одного структурного типа к другому.

( $s_3s_3$ ,  $s_3s_5$  и др.) октаэдры в смежных 2:1 стержнях параллельны, т.е. верхние треугольные крышки их оснований ориентированы своими вершинами вдоль одного и того же направления оси  $c$ . В структурах с разной четностью индексов октаэдры соседних блоков антипараллельны. В ортогональных структурах  $s_3s_6$ ,  $p_3p_6$  смежные стержни отличаются лишь ориентировкой октаэдров и могут быть преобразованы друг в друга путем поворота в плоскости (100) на  $180^\circ$ .

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СЕПИОЛИТОВ И ПАЛЫГОРСКИТОВ ДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Несмотря на многолетние исследования сепиолитов и палыгорскитов, до сих пор дискуссионными остаются вопросы, связанные как с обсуждением возможности существования в природе различных модификаций этих минералов, так и с определением структурной схемы палыгорскита. Трудности в изучении палыгорскита и сепиолита обусловлены дисперсностью, частой полиминеральностью, недостаточно высокой трехмерной упорядоченностью, неустойчивостью к воздействию пучка электронов и т.п.

Наджи и Бредли [158] первыми предложили структурную схему сепиолита с моноклинной ячейкой, которая в предложенной выше символической записи имеет вид:  $s_3s_3$ . Практически в это же время Браунер и Прайзингер [78] предложили новый вариант структуры сепиолита с ортогональной ячейкой и символической записью  $s_3s_6$ . Для обоснования своей модели они использовали результаты сравнения рассчитанных и экспериментальных интенсивностей не только для рефлексов  $hko$ , но также для  $hk1$ ,  $hk2$ , полученных на рентгенограмме "вращения" от "снопа" хорошо ориентированных волокон сепиолита.

Методом микродифракции обнаружены "погасания" рефлексов среди отражений  $okl$  и  $hol$  с нечетной суммой индексов. Это свидетельствует в пользу пространственной симметрии  $Pncn$ , свойственной структуре  $s_3s_6$  [79, 121, 153].

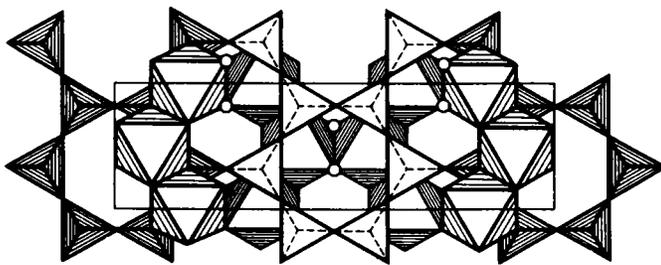


Рис. 62. Фрагмент структуры палыгорскита в проекции вдоль оси  $a^*$  (модель  $p_3p_6$ )  
Крупные кружки — позиции гидроксильных групп

Б.Б. Звягин [29] с помощью электронографического метода косых текстур подтвердил обоснованность структурной модели Браунера и Прайзингера. Химические анализы различных сепиолитов, проанализированные Кайе и Хенином [87], привели авторов к усредненной структурной формуле, близко соответствующей составу сепиолита:  $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$  со структурой  $s_3s_6$ . Отметим, что помимо чисто магниевых изредка встречаются железистые разновидности сепиолита [86].

Нами проведено микродифракционное изучение образца ферри-сепиолита, представленного Е.И. Семеновым. Погасания среди рефлексов  $hol$  и  $okl$  свидетельствовали о пространственной группе симметрии  $Pncn$ . Таким образом, значительные замещения  $Mg$  на  $Fe^{3+}$  в октаэдрических лентах 2:1 стержней сепиолита не привело к принципиально новым изменениям структурного мотива этого минерала.

В отношении палыгорскита ситуация была и остается более неопределенной. Впервые структурная схема для палыгорскита была предложена Бредли [77]. Символическая запись структуры имеет вид:  $p_3p_3$ . Однако отсутствие необходимых экспериментальных данных не позволило автору доказать моноклинную форму элементарной ячейки и тем более определить угол моноклинности. Бредли [77] нашел вполне удовлетворительное соответствие между рассчитанными и экспериментальными интенсивностями для рефлексов  $hko$ . Идеальная структурная формула палыгорскита по Бредли имеет вид:  $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 nH_2O$ .

Прайзингер [165] по аналогии с результатами структурного изучения сепиолита предположил, что и в структуре палыгорскита октаэдры соседних 2:1 блоков антипараллельны. В таком случае ячейка должна быть ортогональной, и наиболее вероятная структура описывается формулой  $p_3p_6$  с пространственной симметрией  $Pbmn$  (рис. 62). Очевидно, что в проекции вдоль оси  $c$  обе структуры ( $p_3p_3$  и  $p_3p_6$ ) не различимы, и по этой причине не представлялось возможным отдать предпочтение какой-либо из них на основании анализа интенсивностей рефлексов  $hko$ .

Б.Б. Звягин [29] проиндентифицировал электронограмму косых текстур палыгорскита в моноклинной ячейке с параметрами  $a = 12,75$ ,  $b = 18,06$ ,  $c = 5,22$  Å,  $\beta = 95^\circ 50'$  и пространственной группой  $P2/c$ . Этот результат не укладывается в рамки ни одной из выведенных выше структурных моделей.

В.А. Дриц и В.А. Александрова [18] проанализировали химические анализы разных палыгорскитов и пришли к выводу, что 2:1 стержни в структуре палыгорскита имеют вакантными или не полностью заселенными транс-октаэдры, т.е. по характеру распределения катионов аналогичны диоктаэдрическим слоистым силикатам. Для подтверждения своей точки зрения они обратились к анализу интенсивностей рефлексов  $hko$ , которые зарегистрированы на рентгенограмме вращения от "снопа" сравнительно хорошо ориентированных вдоль оси  $c$  волокон палыгорскита. Поскольку рефлексы  $hko$  были проиндентифицированы в ортогональной ячейке, в качестве исходных были выбраны структуры  $p_3p_3$  (и аналогичная ей в проекции вдоль оси  $c$   $p_3p_6$ ) и  $p'_3p'_3$  ( $p'_3p'_6$ ), отличающиеся типом строения тетраэдрических сеток. Расчет интенсивностей для обеих моделей и их сравнение с экспериментальными значениями показали, что модель  $p'_3p'_3$  должна быть отвергнута из-за плохой по сравнению с моделью  $p_3p_3$  сходимости сравниваемых величин.

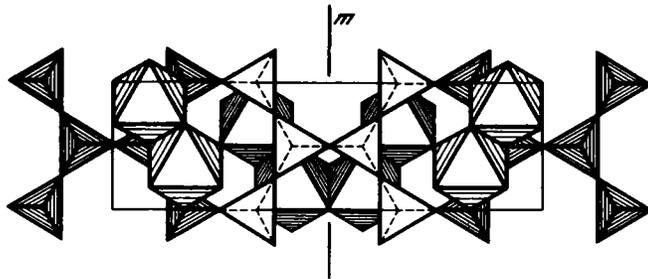


Рис. 63. Фрагмент структуры палыгорскита в проекции вдоль оси  $c^*$  (модель  $p_3p_3$ )

Гард и Фоллет [121] на основании данных Б.Б. Звягина [29] предложили принципиально новую схему строения этого минерала. Согласно этой схеме, двумерно непрерывные тетраэдрические сетки гофрированы таким образом, что в каждой из них при расположении оснований в одной плоскости единичные пироксеновые цепочки с носиками тетраэдров, ориентированными в одну сторону, чередуются вдоль оси  $c$  с лентами из трех конденсированных пироксеновых цепочек, вершины тетраэдров которых ориентированы в противоположную сторону. Модель, в которой треугольные крышки оснований октаэдров всех трехэтажных блоков ориентированы одинаково, а граница инверсии тетраэдров приходится на шестерные оси, может быть охарактеризована той же последовательностью компонент смещений, что и в случае сепиолит-палыгорскита со структурой 33. Она характеризуется моноклинной ячейкой с  $a = 12,80$ ,  $b = 18,0$ ,  $c = 5,2$  Å,  $\beta = 95^\circ 50'$ , пространственной группой  $P2/c$  и идеальной формулой  $MgAl_3Si_8O_{20}(OH)_3(OH_2)_3 \cdot 4,5H_2O$ . При аналогичном строении тетраэдрических сеток, как нетрудно показать, структуре 36 соответствуют ортогональная ячейка и пространственная группа  $Pmcm$ . На рис. 61,  $z$  изображена модель структуры палыгорскита по Гарду—Фоллету. Нетрудно видеть, что в этой структуре упорядоченно вдоль оси  $b$  чередуются блоки разной ширины. Это позволяет рассматривать ее как упорядоченную смешанорядную структуру слоисто-ленточного типа.

Кристаллы с соавторами [90] методом порошковой дифрактометрии изучили пять образцов палыгорскитов и утверждали, что три из них имеют ортогональную, а две — моноклинную ячейку. Эти авторы не пытались проводить какой-либо структурный анализ.

Существование различных точек зрения на структуру палыгорскита объясняется отсутствием подходящего экспериментального материала, так как обычно от палыгорскита удавалось получить только порошковую рентгенограмму. Большинство палыгорскитов неустойчиво к воздействию пучка электронов, что затрудняло их микродифракционное изучение.

В.А. Дриц и Г.В. Соколова [27] предприняли попытку установить структурную модель для палыгорскита на основании исследования минерала, образованного длинными волокнами с хорошей одноосной текстурой. На рентгенограмме вращения, полученной от "снопа" почти параллельных волокон, рефлексы на нулевой и первой слоевых линиях отчетливо обособляются. Это позволило определить размеры и форму ячейки минерала:  $a = 13,14$ ,  $b = 17,85$ ,  $c = 5,31$  Å,  $\beta = 107^\circ$  при  $h + k = 2n c^2 / m$ .

Таким образом, модель Прайзингера с ортогональной ячейкой оказалась несостоятельной. На первый взгляд установленные параметры заметно отличаются от данных, полученных Б.Б. Звягиным [29]. Однако от базоцентрированной ячейки с большим углом  $\beta$  можно перейти к объемноцентрированной с меньшим  $\beta$  с помощью матрицы

преобразования  $\begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$ . В этом случае параметры ячейки палыгорскита:  $a = 12,75$ ,

$b = 17,85$ ,  $c = 5,31$  Å,  $\beta = 98^\circ$  практически совпадают с ячейкой, определенной Б.Б. Звягиным [29]. Однако в такой ячейке симметрия минерала оказывается  $P2/m$ , но не  $P2/c$ . Анализ интенсивностей также показал, что модель Гарда—Фоллета должна

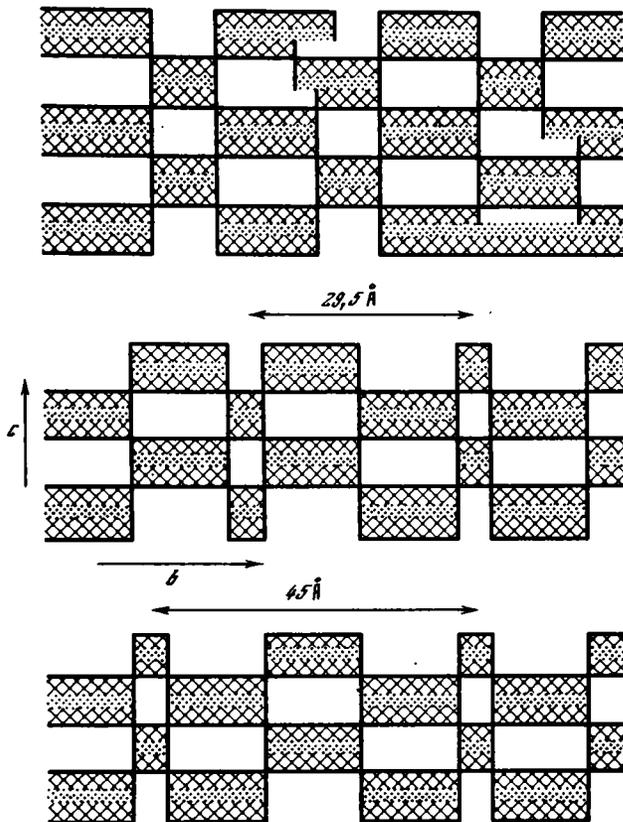


Рис. 64. Смешаннорядные сепиолит-пальгорскитовые структуры [153]

быть в данном случае отвергнута из-за резкого несоответствия рассчитанных и экспериментальных интенсивностей даже среди отражений  $hko$ . В результате сравнения экспериментальных интенсивностей рефлексов  $hko$  и  $hkl$  с рассчитанными для различных структур с моноклинной ячейкой выяснилось, что исследуемый образец лучше всего соответствует модели  $p_3p_3$  (рис. 63). Вместе с тем В.А. Дриц и Г.В. Соколова [27] отметили, что в природе можно ожидать существования и других структурных модификаций палыгорскитов.

Микродифракционное изучение микрочастиц палыгорскита подтвердило обоснованность выбора моноклинной базоцентрированной ячейки при  $\beta \approx 107^\circ$  и показало широкое распространение среди них эффектов двойникования. На табл. X, 4 приведена электронограмма от сдвойникового микрочастицы палыгорскита, на которой выделяются две системы моноклинных ячеек с общей осью  $a^*$ . Таким образом, двойникование происходит по плоскости (100), выше и ниже которой 2:1 стержни имеют взаимно противоположные ориентировки октаэдров. Электронограмма на табл. XII, 4 отображает плоскость  $(\bar{1}10)^*$  и содержит на нулевой слоевой серии отражений  $hho$ . Эффект двойникования четко проявляется и на электронограмме, показанной на табл. XIII, 4 где наряду с отражениями  $okl$  одного индивида на нечетных слоевых присутствуют рефлексы  $hkh$  другого.

Интересные и принципиально важные представления о структурах слоисто-ленточного типа высказали Мартин-Вивальди и Робертсон [153]. Для объяснения аномальных значений межплоскостных расстояний, наблюдаемых на дифрактограмме исследованного образца, авторы предположили существование в едином структурном мотиве неупорядоченных прорастаний фрагментов сепиолитовой и палыгорскитовой структур (рис. 64). Гард и Фоллет [121] также предполагали, что в слоисто-ленточных структурах могут чередоваться сепиолитовые трехрядные и однорядные 2:1

стержни с разным их соотношением, так что параметр  $b = (13,5n + 4,5) \text{ \AA}$  (см. рисунок). Вполне возможно существование как упорядоченных, так и неупорядоченных смешанорядных структур, в которых в разных соотношениях и с разной степенью порядка—беспорядка чередуются стержни разной ширины. Очевидно, что для выявления подобных структур требуется систематическое и прецизионное изучение минералов рассматриваемой группы всем комплексом существующих дифракционных методов и прежде всего методами микродифракции и высокоразрешающей электронной микроскопии.

Додони и Кисс [105] использовали метод микродифракции для изучения двух новых разновидностей минералов ленточно-слоистого типа. В одном из них был выявлен параметр ячейки  $b \approx 33 \text{ \AA}$ . Это позволило предположить, что основу структуры минерала составляют ленты, образованные четырьмя кремнекислородными цепочками. Такую разновидность можно рассматривать как некоторое промежуточное звено между сепиолитами, с одной стороны, и слоистыми силикатами, с другой. В структуре другого минерала упорядоченно вдоль оси  $b$  чередуются фрагменты 2 : 1 стержней сепиолита и палыгорскита, причем колонки из палыгорскитовых 2 : 1 стержней появляются регулярно через каждую пару колонок сепиолитовых 2 : 1 стержней.

Наглядной иллюстрацией возможностей методов микродифракции и ЭМВР при изучении минералов со слоисто-ленточными структурами служат результаты исследования сепиолита, полученные Ротьюро с соавторами [167, 168, 170]. Их данные представляют несомненный интерес не только из-за новых сведений о структурных особенностях сепиолита, позволивших раскрыть природу ряда физико-химических свойств этого важного в технологическом отношении минерала, но также с методической точки зрения. По указанным причинам представляется целесообразным более детально рассмотреть основные аспекты этих исследований.

#### УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕПИОЛИТА МЕТОДАМИ МИКРОДИФРАКЦИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

В силу своих структурных особенностей сепиолиты обладают значительной микропористостью, что определяет их особые физико-химические свойства и позволяет успешно использовать в различных отраслях промышленности (катализаторы, молекулярные сита и т.д.). В то же время идеализированная модель структуры не объясняет полностью ряд важных свойств сепиолита, в частности, явлений десорбции и адсорбции молекул полярных жидкостей. Это побудило Ротьюро и его соавторов [167–170] провести уточнение структуры палыгорскита, основываясь на данных метода микродифракции. Для того чтобы обосновать возможность применения кинематического приближения при обработке экспериментальных данных, авторы осуществили электронномикроскопические наблюдения, которые позволили им оценить размеры областей когерентного рассеяния.

В результате электронномикроскопических наблюдений выяснилось, что вдоль кристаллографических направлений [100] и [010] размеры областей когерентного рассеяния в среднем не превышают  $150 \text{ \AA}$ . Это позволяет считать оправданным кинематическое приближение при анализе интенсивностей. Действительно, критическая толщина, оцененная по формуле (5.39) для  $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$  и самого сильного сепиолитового рефлекса 400, для которого  $\Phi \approx 120 \text{ \AA}$ , равна приблизительно  $600 \text{ \AA}$ , т.е. намного больше реальных размеров когерентно рассеивающих микрокристаллов.

В этих условиях от тонких кристаллов сепиолита были получены точечные электронограммы, содержащие рефлексы  $okl$  и  $hol$ , интенсивности которых оценивались с помощью микроденситометра с точностью порядка 5%. Присутствие на электронограммах только рефлексов с  $h + l = 2n$  и  $k + l = 2l$  подтвердило пространственную симметрию минерала  $Pn3n$ . Были получены также точечные электронограммы от срезов единичных микрокристаллов с рефлексами  $hko$ , среди которых наблюдались запрещенные с  $h + k = 2l + 1$ . Очевидно, что это связано с эффектами многократного рассеяния из-за достаточно больших вдоль оси  $c$  областей когерентного рассеяния ( $\sim 600\text{--}800 \text{ \AA}$ ). В качестве исходной использовалась модель Браунера—Прайзингера.

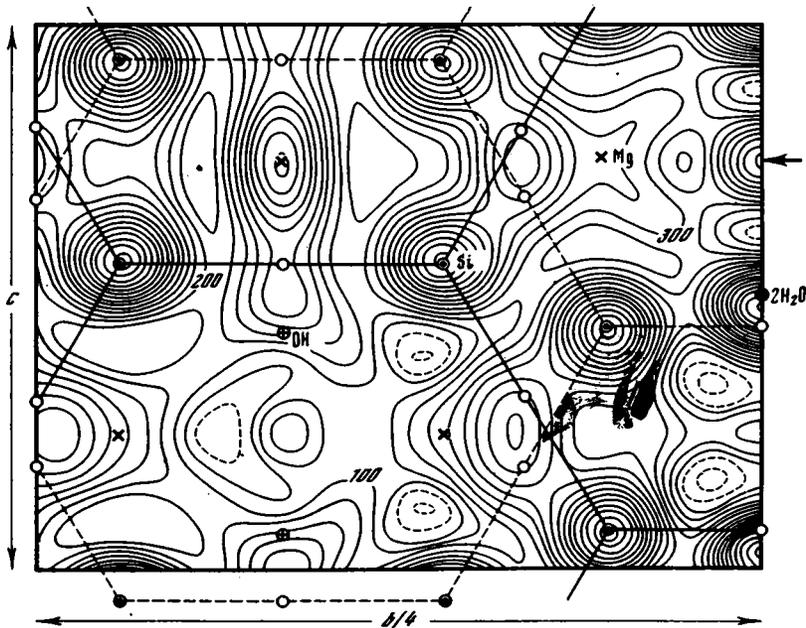


Рис. 65. Синтез Фурье [плоскость проектирования (100)], построенный с помощью экспериментальных значений  $\Psi(0kl)$  [167]

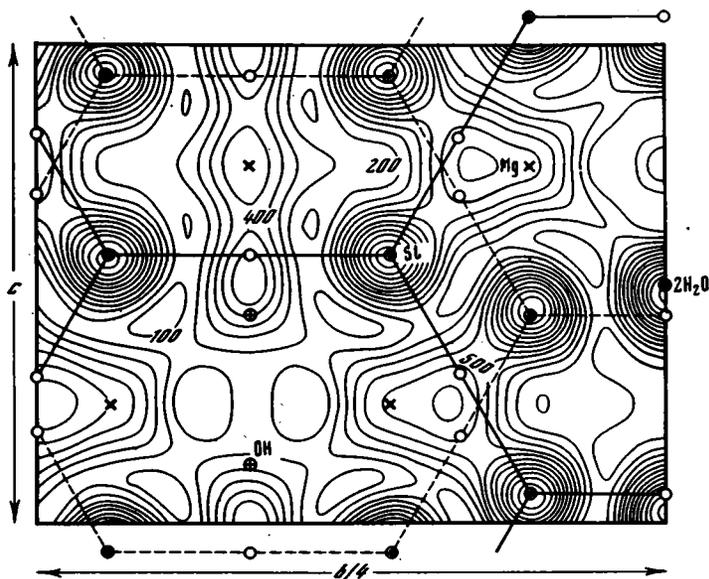


Рис. 66. Синтез Фурье, полученный на основе рассчитанных для исходной структуры данных [плоскость проектирования (100)] [167]

Для выяснения структурных особенностей сепиолита авторы с помощью формул типа (4.30) строили проекции распределения электростатического потенциала вдоль основных кристаллографических направлений. Чтобы избавиться от часто затрудняющих интерпретацию эффектов наложения атомов и выделить только интересные атомы, строились синтезы вычитания. В качестве коэффициентов рядов Фурье в таких случаях использовались разности значений между экспериментальными структурными амплитудами с соответствующими фазовыми множителями и амплитудами, определяющими вклад в рассеяние только от тех атомов, которые подлежат "удале-

нию" на разностном синтезе. Кроме того, чтобы учесть влияние обрыва ряда, неизбежно возникающего из-за конечного числа рефлексов, зарегистрированных на электрограммах, каждый раз сравнивались два синтеза: полученный на основе экспериментального массива структурных амплитуд и построенный с помощью того же числа структурных амплитуд, рассчитанных для уточняемой модели.

На рис. 65 приведены теоретические и экспериментальные синтезы, характеризующие распределение электростатического потенциала в проекции на плоскость (100). Нетрудно видеть в общем хорошее соответствие между обоими распределениями, на которых особенно четко выделяется гексагональный узор мощных пиков, соответствующий налагающимся атомам Si и O. Наиболее примечательная особенность экспериментального синтеза та, что в нем содержится весьма интенсивный пик с координатами  $y = 0,25$ ,  $z = 0,75$  (он отмечен на рис. 65 стрелкой). Этот пик отсутствует на проекции потенциала для исходной модели (рис. 66). Его появление в экспериментальном синтезе нельзя объяснить эффектом обрыва ряда. Для уточнения природы этого максимума строились разностные синтезы, в которых удалялся вклад от всех атомов, содержащихся в элементарной ячейке, кроме октаэдрических катионов.

Сравнением экспериментального разностного синтеза с соответствующим синтезом, полученным для модели Браунера—Прайзингера, выявлено отчетливое различие между ними, прежде всего в перераспределении интенсивностей некоторых пиков, в которых предполагалась локализация катионов Mg. В частности, мощный пик при  $y = 0,20$  и  $z = 0,75$  на теоретической разностной проекции едва заметен на экспериментальной проекции, содержащей достаточно мощный пик при  $y = 0,25$  и  $z = 0,75$ , который отсутствует на теоретическом синтезе.

Наиболее простая интерпретация установленных фактов состоит в том, что атомы магния статистически занимают две возможные позиции, причем основная — та, которая не была отмечена в модели Браунера—Прайзингера. Кроме того, на экспериментальном разностном синтезе выделялся по сравнению с тем же максимумом на теоретической проекции пик с координатами  $y = 0,084$  и  $z = 0,75$ , причем оказалось, что эта позиция преимущественно заселена относительно тяжелыми и более крупными катионами Fe и Mn с более высокой рассеивающей способностью.

Разностные синтезы, выявляющие ОН группы, также свидетельствовали об их распределении между двумя позициями; одна из них такая же, как в исходной модели, а вторая, встречающаяся примерно в два раза чаще, имеет координаты  $y = 0,10$  и  $z = 0,12$ . Вместе с тем следует отметить, что, основываясь только на проекциях потенциала на (100), нельзя однозначно решить вопрос о пространственном расположении атомов Mg, поскольку существуют две правильные системы точек  $4c$  и  $4d$  с одинаковыми координатами  $y$  и  $z$ , но разными  $x$  ( $x = 0$  для позиции  $4c$  и  $x = 0,25$  для  $4d$ ). В связи с этим строились проекции распределения электростатического потенциала на плоскость (010). Они не содержали максимумов с координатами  $x = 0,25$  и  $z = 0,75$ . Следовательно, дополнительные позиции атомов Mg соответствуют правильной системе точек  $4c$ . В полном соответствии с расщеплениями позиций для атомов Mg на проекциях разностных синтезов зарегистрированы два пика для молекул  $H_2O$ . Один из них, весом 0,33, присутствовал и на теоретических синтезах, а другой, весом 0,66, появлялся лишь на экспериментальной проекции при  $x = 0,13$  и  $y = 0,5$ .

Анализ интенсивностей рефлексов  $hko$  весьма показателен в том отношении, что эти рефлексы не использовались в уточнении структурной модели из-за искажающего влияния эффектов динамического рассеяния. Тем более примечательно то, что проекция Фурье, полученная с помощью экспериментальных значений  $F_2(hko)$ , содержит все основные отличия, обнаруженные в уточняемой структуре при сравнении с идеальной моделью Браунера—Прайзингера. Этот результат имеет принципиальное значение, так как свидетельствует о том, что даже при достаточно грубых оценках интенсивностей, связанных в данном случае с наличием многократного рассеяния электронов, можно уверенно устанавливать общий структурный мотив исследуемого объекта.

В целом, на основании проведенного анализа, Ротюро с соавторами показали, что в структуре сепиолита в условиях вакуума катионы Mg, расположенные по краям

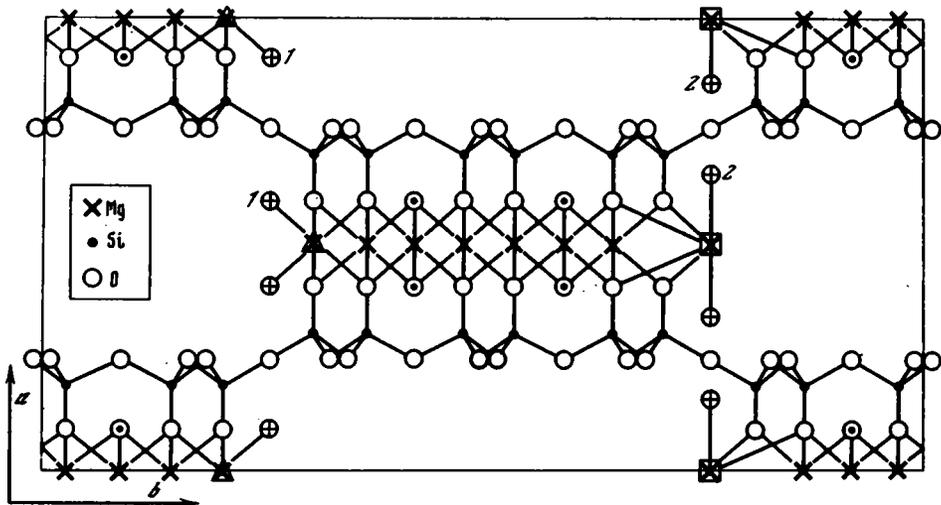


Рис. 67. Уточненная модель структуры сепиолита [167]  
1 и 2 – две возможные позиции молекул  $H_2O$

октаэдрических лент-сердечников, статистически распределены по двум структурным позициям (рис. 67). В одной из них, встречающейся с вероятностью 33%, катионы Mg, находящиеся в глубине ленты, имеют октаэдрическую координацию. Эта структурная позиция магния, показанная в левой части ленты-сердечника, на рис. 67 аналогична позициям Mg в структуре Браунера–Прайзингера. В другой позиции, показанной в правой части центрального 2:1 блока на рис. 67, катионы магния находятся непосредственно у внешнего края ленты и имеют резко асимметричную координацию. Молекулы конституционной воды смещаются вдоль оси  $a$ , образуя водородные связи с атомами базальных кислородов, связывающих пары инверсированных тетраэдров.

Очевидно, что два типа кристаллизационной воды обладают разной энергией связи. Наиболее реакционноспособны и слабее связаны со структурой молекулы  $H_2O$ , координирующие катионы Mg, находящиеся в асимметричных позициях. Два типа по-разному связанных со структурой молекул  $H_2O$  обуславливают двухступенчатый дискретный характер процесса десорбции воды. С другой стороны, сохранение полос деформационных колебаний воды в структуре сепиолита, адсорбировавшего полярные молекулы ацетона или метанола, связано с тем, что в реакции участвует только один тип кристаллизационной воды, связанный с асимметричными катионами Mg.

Таким образом, в свете уточненных структурных характеристик сепиолита стали легко объяснимыми специфические физико-химические свойства этого минерала. Вместе с тем, поскольку все опыты проводились в условиях вакуума, не исключено, что в обычном состоянии катионы Mg предпочитают структурные позиции, свойственные модели Браунера–Прайзингера.

Значение данной работы заключается в том, что в ней показано, что анализ интенсивностей рефлексов, содержащихся в дифракционных картинах от микромонокристаллов, позволяет не только получать информацию об общем структурном мотиве, но при благоприятных условиях и уточнять важные тонкие детали строения исследуемых объектов.

**ЛЕНТОЧНО-ЦЕПОЧЕЧНЫЕ СИЛИКАТЫ.  
НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ –  
МНОГОРЯДНЫЕ И СМЕШАНОРЯДНЫЕ МИНЕРАЛЫ,  
ИХ РОЛЬ В СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ СИЛИКАТОВ**

**НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ПРОБЛЕМЫ, ВОЗНИКШИЕ ПРИ СТРУКТУРНОМ  
ИССЛЕДОВАНИИ ЛЕНТОЧНО-ЦЕПОЧЕЧНЫХ СИЛИКАТОВ**

До недавнего времени считалось, что в природе существуют только две группы минералов с цепочечными (пироксены) и ленточно-цепочечными (амфиболы) структурами, основными строительными "кирпичиками" которых являются вытянутые вдоль оси с трехэтажные стержни, представляющие собой лентовидные фрагменты 2:1 слоев талька и слюд. Пироксены и амфиболы вместе со слюдами относятся к породообразующим минералам и широко распространены в самых разнообразных геологических обстановках и особенно среди магматических и метаморфических пород. Они характеризуются исключительно широким спектром изоморфных замещений, что приводит к существованию весьма многочисленных минеральных разновидностей, имеющих собственные наименования. При этом всех представителей каждого данного семейства (пироксенового или амфиболового) объединяет общий структурный мотив, основу которого составляют одни и те же строительные единицы.

Широкая распространенность и большое геолого-петрографическое значение обусловили потребность в детальном и всестороннем структурно-кристаллохимическом изучении пироксенов и амфиболов. С неослабеваемой интенсивностью оно продолжается на протяжении более 50 лет, прошедших со времени открытия Уорреном и Бреггом кристаллических структур этих минералов. Появление современных рентгеновских дифрактометров в сочетании с вычислительной техникой ознаменовало качественно новый этап в развитии кристаллохимии пироксенов и амфиболов, что сыграло важную роль в успешном использовании этих минералов в качестве индикаторов определенных геологических процессов и обстановок.

Вместе с тем вплоть до 1974–1975 гг. результаты структурного анализа не содержали принципиально новых данных, которые существенно изменили бы или расширили общие представления, сложившиеся о структурах ленточно-цепочечных силикатов после классических работ Уоррена и Брегга [187] и Уоррена [186].

Еще в 1971 г. Н.В. Белов [5] отмечал, что хотя давно предсказанные им для Василикатов многорядные кремнекислородные ленты экспериментально обнаружены в синтетическом  $Ba_2 Si_6 O_{16}$  [55, 150], вопрос о существовании структур с полярными многорядными кремнекислородными лентами, которые можно было бы рассматривать как промежуточное звено между структурами амфиболов и слюд, остается открытым. Однако уже через два года Ю.И. Гончаров, В.А. Дриц и другие [12] сообщили о синтезе силиката с новым структурным типом, основу которого составляют трехрядные кремнекислородные ленты с радикалом  $[Si_6 O_{16}]$ . Из-за тонкодисперсности материала структурный анализ был проведен в основном с помощью метода микродифракции электронов.

Подробно структуры ленточно-цепочечного трехрядного силиката описаны в работах [20, 107]. Полученные результаты свидетельствовали о том, что в физико-химических условиях, близких к тем, при которых происходит образование амфиболов и слюд, следует ожидать существования минералов с трехрядными ленточно-цепочечными структурами. Знаменательно, что уже в 1976–1977 гг. Веблен с соавторами в краткой публикации, а затем в более подробной статье [184] описали сразу четыре новых минерала с новыми ленточно-цепочечными структурами. Струк-

туры двух из них (джимтомпсонит и клиноджимтомпсонит) содержали трехрядные кремнекислородные ленты с радикалом  $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$ , т.е. были построены из тех же структурных единиц, что и структура определенной нами ранее синтетической фазы. Два других минерала имели структуры принципиально нового типа, которые можно рассматривать как упорядоченные смешанорядные, в которых вдоль оси  $b$  попеременно чередуются колонки из стержней разной ширины.

В 1977 г. В.А. Дриц, Е.И. Семенов и А.Л. Дмитрик завершили длительные структурные исследования нового минерала с еще одним, ранее неизвестным типом смешанорядных структур. Основные особенности минерала обусловлены тем, что в его структуре, с одной стороны, чередуются стержни разной ширины, а с другой — попеременно реализуется то пироксен-амфиболовый, то палыгорскит-сепиолитовый способ сочленения последовательных 2:1 стержней. Вновь существенная роль в расшифровке структурного мотива рассматриваемого минерала принадлежала методу микродифракции электронов.

Имея в виду ту интенсивность, с которой изучается вещественный состав пироксен- и амфиболсодержащих пород, Веблен с соавторами [184] отмечают, что наиболее удивителен в сложившейся ситуации не сам факт позднего сткрития минералов с такими необычными структурами, но то, что после первых находок подобные минералы были вскоре обнаружены в ряде других месторождений. Причина этого факта, по-видимому, в отсутствии четких дифракционных критериев, с помощью которых можно было бы надежно определять указанные минералы.

Второй существенный аспект проблемы структурного изучения ленточно-цепочечных силикатов связан с выявлением природы нарушений однородности и периодичности их структур. Давно известно широкое развитие среди пироксен-амфиболовых структур эффектов микродвойникования. Кроме того, Чишелм [89] выдвинул идею о том, что в структурах волокнистых амфиболов существуют так называемые дефекты Водсли, приводящие к возникновению в единой структурной постройке колонок из 2:1 стержней разной ширины. Реальность подобных дефектов в ленточно-цепочечных структурах была экспериментально доказана Хьютчесоном с соавторами [132].

Мы полагаем, что явление смешанорядности столь же типично для определенных групп ленточно-цепочечных силикатов, как и явление смешанослойности среди слоистых силикатов. Так же, как в случае слоистых силикатов, анализ смешанослойных структур играет важную роль в изучении трансформационных преобразований одних минеральных разновидностей в другие, выявление смешанорядных структур бесспорно пролет свет на природу и направленность трансформационных процессов среди ленточно-цепочечных силикатов. Решение многих вопросов, непосредственно относящихся к затронутым выше проблемам, тесно связано с применением методов микродифракции электронов и электронной микроскопии высокого разрешения.

Для того чтобы полнее уяснить новые аспекты в структурном изучении ленточно-цепочечных силикатов, целесообразно кратко охарактеризовать основные структурные особенности пироксенов и амфиболов.

#### ИДЕАЛИЗИРОВАННЫЕ СТРУКТУРНЫЕ СХЕМЫ ПИРОКСЕНОВ И АМФИБОЛОВ

Основу структуры пироксенов составляют одномерно непрерывные цепочки тетраэдров, соединенных друг с другом так, что каждый тетраэдр "делит" общие вершины с двумя соседями (рис. 68, а). Треугольные основания всех тетраэдров лежат в одной плоскости, а их четвертые вершины ориентированы в одном направлении. В дальнейшем такие цепочки будем называть пироксеновыми, или однорядными. Кремнекислородный радикал пироксеновых цепочек определяется формулой  $\text{SiO}_3$ . Направленные вниз вершины одной цепочки соединяются с направленными вверх вершинами другой цепочки с помощью октаэдрической ленты-сердечника. Совокупность двух полярно ориентированных одномерных тетраэдрических цепочек, соединенных октаэдрическим сердечником, представляет основной структурный элемент пироксенов, который в дальнейшем будем обозначать как 2:1 стержень.

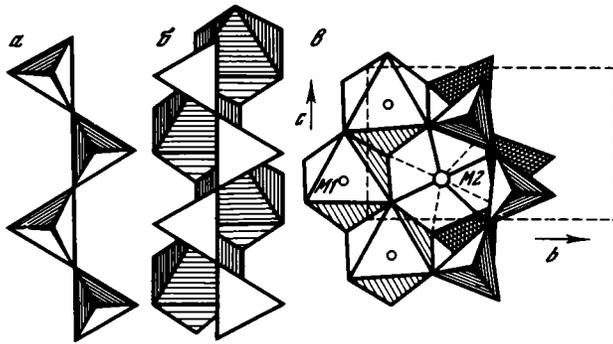


Рис. 68. Фрагменты структуры пироксенов

*a* — одномерная цепочка тетраэдров, *б* — сочленение нижней октаэдрической и верхней тетраэдрической одномерных цепочек, *в* — примыкание к вершинам октаэдрической ленты-сердечника одного 2 : 1 стержня тетраэдрических цепочек смежных стержней [162]

На рис. 68, *б* изображен способ сочленения октаэдрической ленты-сердечника с верхней пироксеновой цепочкой. В отличие от палыгорскит-сепиолитов смежные 2 : 1 стержни соединяются друг с другом в единый структурный мотив таким образом, что боковые (базальные) вершины треугольных оснований тетраэдров каждого 2 : 1 стержня одновременно являются вершинами октаэдрических лент смежных 2 : 1 стержней. На рис. 68, *в* изображен способ сочленения двух противоположно ориентированных пироксеновых цепочек, принадлежащих разным 2 : 1 стержням, с вершинами центральной октаэдрической ленты. Принимается, что 2 : 1 стержни, как и однорядные цепочки, вытянуты вдоль оси *c*, перпендикулярно которой располагается ось *b*. Треугольные основания тетраэдров и октаэдров лежат в плоскостях, параллельных плоскости *bc*. В таком случае упаковка последовательных 2 : 1 стержней в структурах пироксенов происходит вдоль оси *a*\*.

Когда верхняя и нижняя однорядные цепочки одного и того же 2 : 1 стержня не связаны операциями симметрии, их обозначают буквами *A* и *B*. Если эти цепочки идентичны, то буквенные обозначения не ставятся. На рис. 68, *в* хорошо видно, что в октаэдрических лентах 2 : 1 стержней четко различаются две структурные позиции *M1* и *M2*.

В структуре пироксенов каждый 2 : 1 стержень характеризуется определенной ориентацией октаэдров по отношению к кристаллографическим осям. Условимся считать, что у октаэдров с положительной ориентацией треугольные основания их нижних крышек ориентированы вдоль положительного направления оси *c* (если смотреть по нормали к плоскости *bc* вдоль  $-a^*$ ). Такую ориентацию октаэдров обозначают с помощью знака +. Ориентацию соответствующих треугольных оснований октаэдров в отрицательном направлении оси *c* обозначают знаком —.

На рис. 69 изображены основные типы упаковок 2 : 1 стержней в структурах пироксенов, отличающихся ориентировкой октаэдров и симметрией кремнекислородных тетраэдрических цепочек [162]. Структуры с пространственной симметрией  $C2/c$  состоят из эквивалентных 2 : 1 стержней, в которых все октаэдры имеют одинаковую ориентировку, а верхние и нижние тетраэдрические цепочки одного и того же 2 : 1 стержня связаны поворотной осью, параллельной оси *b*. Моноклинные пироксены с пространственной симметрией  $P2_1/c$  отличаются от  $C2/c$  пироксенов тем, что верхние и нижние тетраэдрические цепочки в каждом 2 : 1 стержне уже не связаны операцией симметрии. Более того, эти цепочки характеризуются взаимно противоположными направлениями разворота оснований тетраэдров (см. рис. 69).

Все пироксены с моноклинными ячейками называют клинопироксенами в отличие от ортопироксенов, имеющих ортогональные ячейки. Возможность существования ортогональных ячеек определяется наличием в структуре пироксенов 2 : 1 стержней с противоположными ориентациями октаэдров. В так называемых протопироксенах с пространственной группой  $Pbcn$  вдоль оси *b* попеременно чередуются колонки из 2 : 1 стержней с антипараллельными октаэдрическими лентами (рис. 69).

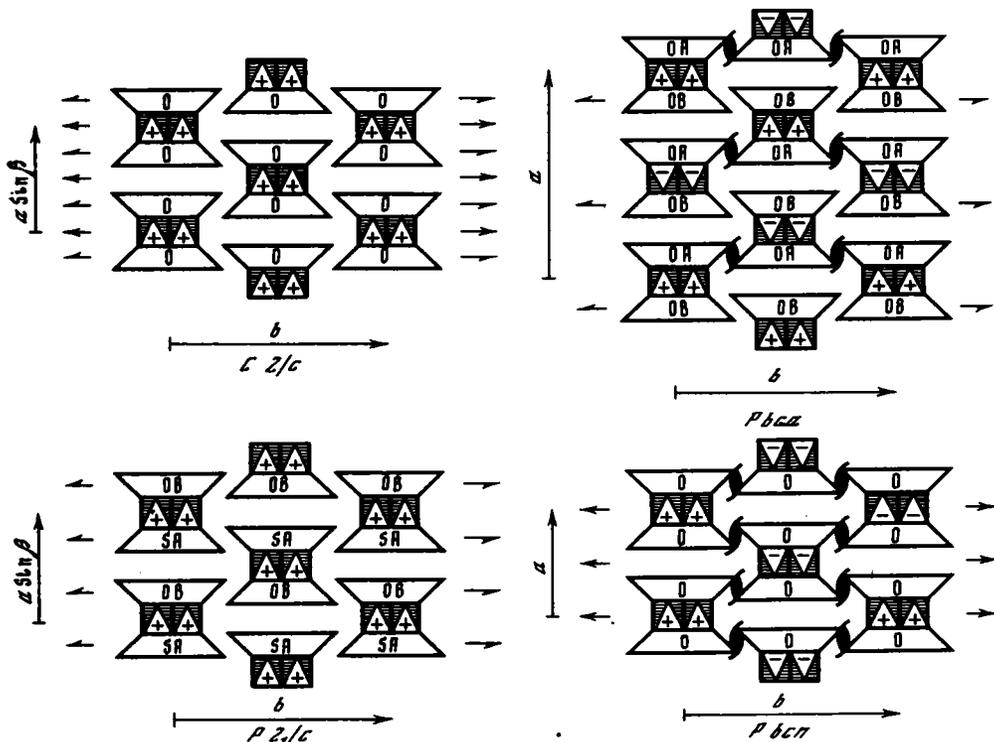


Рис. 69. Основные структурные типы пироксенов [162]

В структурах протопироксенов последовательную упаковку 2 : 1 стержней при их наложении вдоль оси  $a$  условно изображают так:  $+ - + - \dots$ . Типичный представитель этой группы минералов — протозэнстатит  $Mg_2Si_2O_6$ . В ортопироксенах с пространственной группой  $Pbca$  2 : 1 стержни упакованы вдоль оси  $a$  таким образом, что ориентировки их октаэдров в символической записи характеризуются последовательностью  $++--++-- \dots$ . Это находит свое отражение в удвоении параметра  $a$  (рис. 69). К числу представителей минералов с данным структурным типом относится ортоэнстатит  $MgSiO_3$ .

На рис. 70а, б изображены структуры клино- и ортоэнстатитов в проекции на плоскость (010). Видно, что обе структуры образованы, по существу, одинаковыми структурными элементами: двумя типами "слоев", параллельных (100) и представленных тетраэдрическими цепочками Si(A) и Si(B) соответственно с примыкающими к ним сверху и снизу магневыми октаэдрами. Если в структуре клиноэнстатита плоскость (100), проходящую через середину цепочек Si(A), совместить с плоскостью скользящего отражения  $b$ , то возникнет двойник. Схематично эффект образования двойника под "действием" плоскости скользящего отражения показан в двух проекциях на рис. 70, в, г. Если процесс двойникования повторяется через каждую элементарную ячейку клиноэнстатита, то возникнет структура ортоэнстатита (см. рис. 70 з).

Бусек и Ииджима [84] на примере изучения энстатитов методом электронной микроскопии высокого разрешения показали, что в структуре клиноэнстатита постоянно встречаются тонкие когерентные прорастания фрагментов ортоэнстатита, так же как и в структуре ортоэнстатита содержатся когерентные вроски моноклинной разновидности. Эти эффекты легко объясняются с точки зрения рассмотренного выше механизма двойникования на уровне элементарных ячеек.

Для описания микродвойников в кристаллах клинопироксенов удобно две возможные ориентации элементарных ячеек обозначить буквами  $a$  и  $b$ , числовые индексы у каждой из которых обозначают число элементарных ячеек, встречающихся

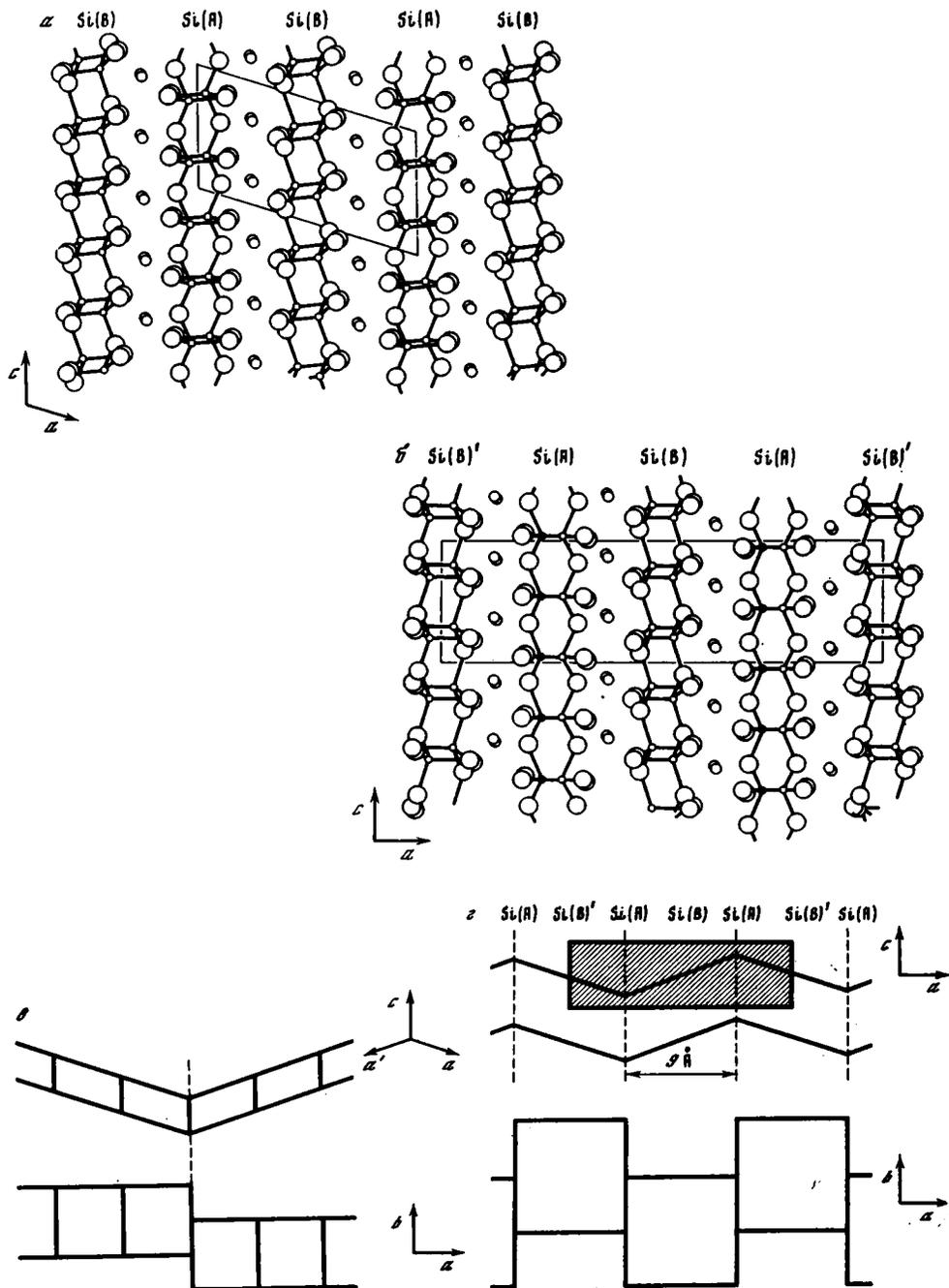


Рис. 70. Структурные схемы пироксенов

*a* – проекция структуры клиноэнстатита вдоль оси *b*, *б* – проекция структуры ортоэнстатита вдоль оси *b*, *в* – схемы двойникования клинопироксена в проекциях вдоль осей *b* и *c* соответственно, *г* – схемы двойникования на уровне каждой элементарной ячейки [84]

порядк в данной ориентации. Таким образом, легко описать все разнообразие последовательностей элементарных ячеек в анализируемых кристаллах. Например, Бусек и Инджима [84] наблюдали фрагмент кристалла энстатита, в котором чередование элементарных ячеек с разной из-за двойникования ориентацией символически можно описать следующей последовательностью букв:  $a(ba)_3 ba_8 ba_2 b_3$ .

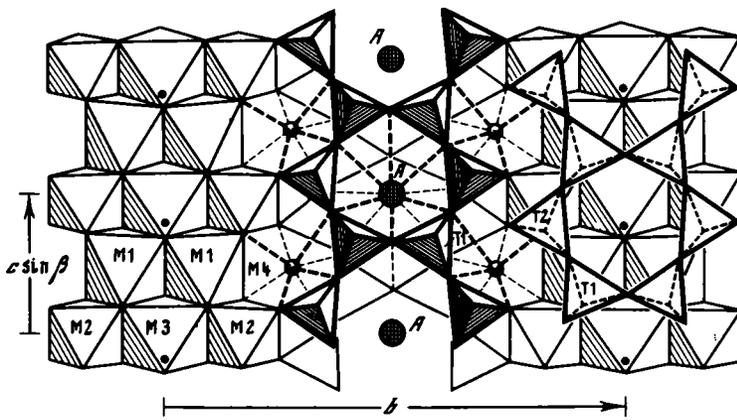


Рис. 71. Фрагмент структуры амфибола [162]

Интересно, что под действием эффектов двойникования могут образовываться определенные последовательности элементарных ячеек клиноэнстатита, регулярно повторяющиеся на сравнительно больших расстояниях. Например, Бусек и Ииджима [84] наблюдали области, в которых закономерное двойникование приводило к возникновению периодичности вдоль оси  $a$ , равной  $27 \text{ \AA}$  ( $ab_2ab_2 \dots$ ),  $36 \text{ \AA}$  ( $ab_3ab_3 \dots$ ) и  $54 \text{ \AA}$  ( $ab_3ab_3ab_3ab_3 \dots$  или  $ab_5ab_5 \dots$ ). Такие фрагменты структуры формально можно рассматривать как своеобразные политипные модификации энстатита.

Принципиальное различие между амфиболами и пироксенами определяется тем, что основу структуры амфиболов составляют кремнекислородные ленты с радикалом  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$  образованные двумя сконденсированными пироксеновыми цепочками (рис. 71). В дальнейшем такие ленты будем называть амфиболовыми или двухрядными. На рисунке видно, что амфиболовые ленты полярны, так как при расположении оснований тетраэдров в одной плоскости их "носики" ориентированы в одну сторону. Двухрядные тетраэдрические ленты примыкают сверху и снизу к октаэдрическим лентам-сердечникам так, что образуются вытянутые вдоль оси  $c$  2:1 стержни, ширина которых в два раза больше ширины 2:1 стержней в структуре пироксенов. Удвоение ширины октаэдрических лент приводит не просто к увеличению числа доступных для катионов структурных позиций, но сопровождается качественным изменением их анионного состава, включающего теперь, наряду с атомами кислорода, гидроксильные группы (ОН) или атомы фтора. Последние дополняют до шести координацию октаэдрических катионов, и так же, как в слюдах, их положение в нормальной проекции на плоскость  $bc$  совпадает с центрами гексагональных петель двухрядных тетраэдрических лент.

На рис. 71 хорошо видно, что внешние базисные вершины тетраэдров каждой двухрядной ленты являются одновременно вершинами октаэдров-сердечников, принадлежащих двум соседним вдоль оси  $b$  2:1 стержням. Общая структурная формула амфиболов может быть записана в виде:  $W_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{22}(OH)_2$ , где  $W$  — катионы Na и K в позиции A;  $X$  — катионы Ca, Na, Mn,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mg и Li в позиции M4;  $Y$  — катионы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mg и Al в позициях M1–M3.

По форме элементарных ячеек выделяются клино- и ортоамфиболы. В клиноамфиболах наиболее распространены разновидности с пространственной симметрией  $C2/m$ . Примером может служить тремолит со структурной формулой  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ . Изменение симметрии клиноамфиболов по сравнению с клинопироксенами связано с изменением собственной симметрии 2:1 стержней от  $2/c$  в случае пироксенов до  $2/m$  в случае амфиболов. Ортоамфиболы имеют 2:1 стержни с антипараллельной ориентировкой смежных стержней и в зависимости от их упаковки (+ – + – ... или + + – – + + – – ...) подразделяются на два типа с разной симметрией. Представитель ортоамфиболов с пространственной симметрией  $Pnma$  — антофиллит  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ .

Т а б л и ц а 5

Размеры и форма элементарных ячеек отдельных представителей пироксенов и амфиболов

Минералы	Форма ячейки	Параметры ячеек, Å				Пространственная группа
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$	
Пироксены:						
диоксид	Монокл.	9,7	8,9	5,25	105°,8	<i>C2/c</i>
энстатит	Ортогон.	18,2	8,86	5,20		<i>Pbca</i>
Амфиболы:						
тремолит	Монокл.	9,78	17,8	5,26	106°	<i>C2/m</i>
антофиллит	Ортогон.	18,5	17,9	5,27		<i>Pnma</i>

Тесная связь между пироксенами и амфиболами отчетливо видна при сравнении параметров элементарных ячеек этих минералов. В табл. 5 в качестве примера приведены параметры отдельных представителей клино- и орторазновидностей пироксенов и амфиболов. Для ячеек одинаковой формы разница сводится лишь к величине параметра *b*, который для амфиболов в два раза больше, чем для пироксенов.

Амфиболы встречаются в природе в двух морфологически различных модификациях. Помимо проявлений, обычных для кристаллических веществ горных пород, они образуются в форме так называемого волокнистого амфиболового асбеста, который находит широкое применение в различных областях промышленности [16]. Важное значение имеет синтез амфиболовых асбестов как с точки зрения выяснения термодинамических и физико-химических условий их образования, так и в связи с необходимостью получения материалов с новыми технологическими свойствами.

Естественно, что свойства волокнистых амфиболов зависят не только от морфологии кристаллов, но также от их состава и структуры. Поэтому несомненный интерес представляют исследования, связанные с определением новых полиморфных модификаций этих минералов, изучением природы дефектов в их структурах, выявлением механизма образования лентовидных микрокристаллов и т.д. В связи с тонкодисперсностью волокнистых разновидностей ленточно-цепочечных силикатов основными методами их структурного изучения являются микродифракция и электронная микроскопия, естественно, в сочетании с рентгеновской дифрактометрией.

Ниже приводятся результаты микродифракционного и электронномикроскопического изучения, относящиеся преимущественно к синтетическим и природным волокнистым разновидностям ленточно-цепочечных силикатов. Отметим, что изучение волокнистых ленточно-цепочечных силикатов методом микродифракции сопряжено с рядом трудностей, для преодоления которых необходимо иметь в виду следующее.

Микрокристаллы волокнистых соединений вытянуты вдоль оси *c*, и для них невозможно без использования ультратонких срезов получать сечения обратной решетки с индексами узлов *hko*. Из дифрактограмм ориентированных препаратов следует, что наиболее развитые грани лентовидных микрокристаллов с моноклинной решеткой имеют индексы (100) и (110). Естественно, что на подложке препаратодержателя кристаллы лежат именно этими гранями. Однако направлениям первичного пучка, перпендикулярным граням (100) и (110), в общем случае не соответствуют рациональные сечения обратной решетки, проходящие через начало координат. Более того, при таких условиях съемки дифракционные картины могут содержать лишь единичные рефлексы. Для получения рациональных плоскостей обратной решетки необходимо соответствующим образом изменять ориентировку микрокристаллов с помощью гониометрического устройства. Трудности в интерпретации точечных электронограмм возникают также из-за широко распространенного в структурах ленточно-цепочечных силикатов эффекта двойникования.

Наложение дифракционных картин от двух индивидов двойника не только симулирует изменение симметрии объекта и приводит к вытягиванию узлов обратной

решетки вдоль оси  $a^*$ , но и служит причиной появления "запрещенных" рефлексов, обусловленных эффектами вторичной дифракции. Наконец, следует учитывать, что кристаллы ленточно-цепочечных силикатов могут отличаться либо формой ячеек, либо пространственной симметрией при одной и той же их геометрии. Поэтому для успешного геометрического анализа необходим достаточно представительный набор точечных электронограмм, позволяющий реконструировать все особенности обратной решетки исследуемого микрокристалла.

В связи с той большой ролью, которую метод микродифракции играет при диагностике асбестовидных ленточно-цепочечных силикатов, ниже наряду с результатами структурно-кристаллохимического изучения их отдельных представителей подробно обсуждаются различные методические аспекты интерпретации соответствующих точечных электронограмм.

### НОВАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ АМФИБОЛОВ – ФТОРКУПФЕРИТ $Mg_7[Si_8O_{22}]F_2$

Известно, что среди гидроксилсодержащих амфиболов, в составе которых нет кальциевых и щелочных катионов, до последнего времени ни в природных, ни в экспериментальных условиях не удалось обнаружить чисто железистых ромбических и чисто магнезиальных моноклинных разновидностей [88]. Л.Ф. Григорьева с соавторами [16] провели обширные систематические исследования с обобщением литературных данных по изучению фазовых соотношений в системах  $MgO - MgF_2 - SiO_2 - Na_2O$  и  $MgO - MgF_2 - SiO_2$  в интервале температур  $800-1200^\circ C$ . Они отметили, что моноклинные фторамфиболы чисто магнезиального состава не установлены.

И.П. Хаджи, В.А. Дриц и А.Л. Дмитрик [56] описали условия кристаллизации, структурно-кристаллохимические и морфологические характеристики волокнистого моноклинного фторамфибола, близкого по составу к  $Mg_7Si_8O_{22}F_2$ . Эта фаза получена в системе  $MgO - MgF_2 - SiO_2 - NaCl$ , которая отличается от исходных смесей, использованных другими исследователями, заменой  $Na_2O$  на  $NaCl$ . Синтезированное соединение можно назвать фторкупферитом, поскольку термин купферит первоначально предназначался для обозначения чисто магнезиального члена в ряду клиноамфиболов следующих составов:  $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$  (купферит),  $(MgFe)_7(Si_8O_{22})(OH)_2$  (куммингтонит),  $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$  (грюнерит).

Условия эксперимента заключались в том, что шихта состава  $6MgOMgF_2 \cdot 8SiO_2 \cdot 2NaCl$  помещалась в тигли, которые герметизировались и подвергались нагреву в интервале  $800-1000-1200^\circ C$  в течение двух суток. Продукты синтеза представляли спутанноволокнистую массу. На верхней и нижней частях синтезированного монолита, а также на крышке и стенках тигля образовывались своеобразные "щетки" из длинных волокон, растущих по нормали к упомянутым поверхностям. Фазовый состав продуктов синтеза, полученных при каждой данной температуре, определялся отдельно для монолита и волокнистой щетки. Оказалось, что при  $T = 1000^\circ C$  щетковидные выделения представляют мономинеральный F-купферитом. Мономинеральность синтезированного F-купферита подтверждается тем, что удалось проиндифференцировать все зарегистрированные на дифрактограмме максимумы с параметрами элементарной ячейки:  $a = 9,512$ ,  $b = 17,98$ ,  $c = 5,278 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102^\circ 12'$ . Доказательством того, что катионы Na, несмотря на их присутствие в исходной шихте, практически не входят в структуру синтезированной фазы, служат результаты химического анализа, которые в пересчете на структурную формулу могут быть представлены в виде:  $(Na_{0,06}Mg_{6,54}Fe_{0,23}^{3+})_{6,83} [Si_{8,04}O_{21,97}F_{0,03}]F_{2,03}$ .

Принадлежность исследуемой фазы к F-купфериту, т.е. к моноклинной разновидности амфибола с пространственной симметрией  $C2/m$ , подтверждается также результатами ее изучения методом микродифракции электронов. На рис. 72 приведена проекция обратной решетки F-купферита вдоль оси  $b^*$ . Если кристалл имеет наиболее развитую грань с индексами (100), то в исходном положении первичный пучок электронов совпадает с осью  $a^*$ . После поворота кристалла против часовой стрелки относительно оси  $b^*$  на  $12^\circ$  направление первичного пучка электронов совпадает с

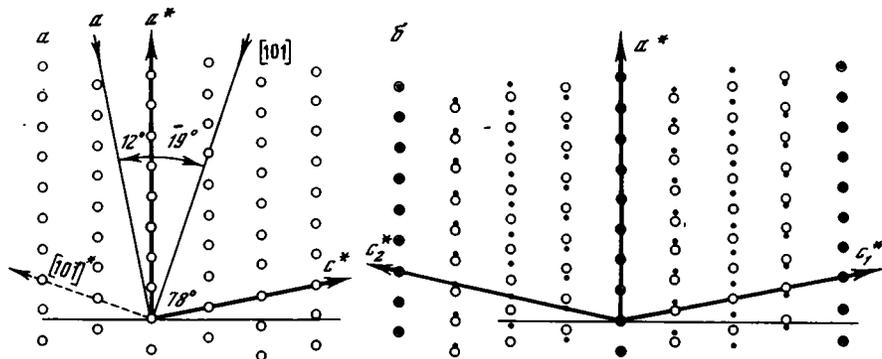


Рис. 72. Проекция обратной решетки вдоль оси  $h^*$   
 а — кристалла Г-купферита, б — двойникового по (100) кристалла Г-купферита

осью  $a$  кристалла. При этом точечная электронограмма содержит прямоугольную сетку рефлексов  $okl$ , среди которых в соответствии с базоцентрированной решеткой отсутствуют отражения с  $k = 2n + 1$  (см. табл. X, 3). Если кристалл из исходного положения повернуть по часовой стрелке относительно оси  $b^*$  на угол, равный  $19^\circ$ , то первичный пучок совпадет с направлением  $[101]$ , а на точечной электронограмме появятся рефлексы  $(\bar{h}kh)$ , которые в соответствии с пространственной группой  $C2/m$  распределены по центрированному мотиву (см. табл. XII, 1). Оси прямоугольной сетки рефлексов совпадают с векторами  $b^*$  и  $[101]^*$  обратной решетки.

Точечная электронограмма, приведенная на табл. XII, 2, имеет такое же распределение сильных рефлексов, как на только что рассмотренной, но, кроме того, на ней присутствуют слабые отражения, запрещенные данной пространственной группой. Аналогичные картины описаны Хьютчисоном с соавторами [132] и В.А. Дрицем с соавторами [23] для природных и искусственных волокнистых амфиболов соответственно. Появление подобных дифракционных эффектов обусловлено двойникованием, при котором два индивида имеют общие направления осей  $b$  и  $c$ , а их оси  $a$  связаны плоскостью зеркального отражения (см. ниже).

С помощью метода микродифракции удалось установить, что амфиболовые кристаллы волокнистой "щетки", синтезированной при несколько более низких температурах ( $900-950^\circ\text{C}$ ), имеют моноклинную ячейку с пространственной группой  $P2_1/m$ . На табл. XIII, 1 представлена точечная электронограмма с рефлексами  $okl$ . В соответствии с наличием в структуре винтовой оси  $2_1$  "погасания" наблюдаются только среди отражений  $oko$  с  $k = 2n + 1$ . Моноклиновая форма ячейки с углом  $\beta \approx 102^\circ$  хорошо видна на электронограмме (табл. XVII, 3), изображающей плоскость  $(021)^*$  обратной решетки. В соответствии с симметрией  $P2_1/m$  на нулевой линии содержатся отражения с индексами  $hoo$ , на второй — с индексами  $h12$ , на четвертой — с индексами  $h24$  с четными и нечетными значениями  $h$ . Рефлексы сильно вытянуты вдоль оси  $a^*$ , что, очевидно, обусловлено очень малыми в этом направлении размерами пластинок когерентного рассеяния. Это связано, как и в случае энстатов, с многочисленными эффектами двойникования в плоскости (100). В проекции на плоскость  $ac$  клино- и ортоамфиболовые структуры весьма схожи с соответствующими проекциями клино- и ортопироксенов (рис. 70). Естественно поэтому, что и механизм двойникования имеет сходную природу.

В проекции клиноамфиболовой структуры (010) легко можно выделить ламеллы с шириной  $4,7 \text{ \AA}$ , ограниченные плоскостями (200), проходящими, например, через центры октаэдрических катионов или через середины последовательных тетраэдрических лент. Если два дефекта упаковки, связанные двойникованием, встречаются в двух последовательных плоскостях (200), то возникает прослойка протоамфибола. Две части кристалла, отделенные такой пластиной, будут некогерентны, так как эквивалентные точки разделены расстоянием  $a \sin \beta$ , нормальным к (001), а не вектором  $d$ . Если аналогичное двойникование происходит в плоскостях (100), то об-

разуется антофиллитовая пластинка с аналогичным нарушением когерентности частей кристалла, которые она разделяет (рис. 70).

Другой тип дефектов, широко распространенный среди микрокристаллов амфиболов, встречается среди продуктов основной массы монолита, синтезированных при 900–950°C, т.е. в интервале температур, промежуточном между областями термальной устойчивости слоистых силикатов (800–850°C) и амфиболов (1000–1100°C). Необычная особенность микродифракционных картин от таких микрокристаллов состоит в том, что на нулевой слоевой линии расположены сравнительно острые рефлексы с периодичностью 9,0 Å, а на остальных слоевых линиях они сливаются в почти непрерывные полосы, параллельные оси *b*. Появление такой дифракционной картины отражает переходное промежуточное структурное состояние исследуемых микрокристаллов между слоистыми силикатами и амфиболами, сопровождающееся появлением большого числа так называемых дефектов Водсли, природа которых подробно описана ниже.

#### КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ СИЛИКАТОВ С ТРЕХЯДНЫМИ КРЕМНЕКИСЛОРОДНЫМИ ЛЕНТАМИ

В связи с изучением полей устойчивости амфиболовых асбестов проводилось систематическое структурное изучение продуктов синтеза, полученных в системах  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (система I) и  $\text{NaF} - \text{MgF}_2 - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  (система II) при различных термодинамических условиях. Эта работа была проделана совместно с Ю.И. Гончаровым, который изучал фазообразование в указанных системах путем лабораторного синтеза. Условия эксперимента и получаемые при разных *P* – *T* продукты синтеза для каждой системы описаны Ю.И. Гончаровым с соавторами [12]. Здесь отметим, что состав шихты был близок к стехиометрическому составу  $\text{Na} - \text{Mg}$  рихтерита. В системе I опыты проводились в интервале температур 100–900°C и давлений 200–1000 атм. В системе II верхний предел температур достигал 1200°C и переменное количество фтора вводилось в виде  $\text{MgF}_2$ .

В системе I в интервале температур 400–500°C и давлений 250–1000 атм была синтезирована мономинеральная волокнистая фаза с необычными дифракционными характеристиками. Аналогично в системе II в интервале температур 500–800°C продуктом синтеза оказалось соединение, дифракционные характеристики которого также не имели аналогов среди известных  $\text{Na} - \text{Mg}$  силикатов, и к тому же отличались от фазы, полученной в системе I.

Рассмотрим вначале результаты структурного изучения фазы, полученной в системе I. Ее дифрактограмма существенно отличается от дифрактограмм всех известных  $\text{Na} - \text{Mg}$  амфиболов. По внешнему виду она скорее напоминает дифракционные картины слюд, тем более что на ориентированных препаратах выделяются три сильных отражения, которые можно принять за серию базальных отражений *ool*. Не случайно Франц и Альтхауз [116] проиндицировали аналогичную дифрактограмму в слюдистой ячейке, хотя в действительности они имели дело с ленточно-цепочечным силикатом.

Электронномикроскопические наблюдения показали, что микрокристаллы исследуемой фазы имеют форму длинных плоских лент. С помощью гониометрического устройства отдельные микрокристаллы ориентировались относительно первичного пучка таким образом, что точечные электронограммы содержали рефлексы *okl* и *hkh* (табл. XIV, 1 и XIII, 2). Геометрический анализ этих электронограмм свидетельствует, что период повторяемости вдоль оси волокна равен 5,25 Å, а в перпендикулярном направлении 27 Å. Точнее, расстояние между рефлексами вдоль слоевых линий соответствует периодичности в 13,5 Å, но распределение отражений по центрированному закону, установленное на точечной электронограмме с рефлексами *hkh*, указывает, что истинный период повторяемости равен 27 Å.

Эти данные послужили основой для успешного индицирования дифрактограммы и определения параметров элементарной ячейки, которые оказались равны:  $a = 10,132 \pm 0,005$ ,  $b = 27,12 \pm 0,01$ ,  $c = 5,257 \pm 0,005$  Å,  $\beta = 106^\circ 54' \pm 10'$ . Анализ индексов отражений показывает, что для них выполняется условие  $h + k = 2n$ , т.е. ячейка

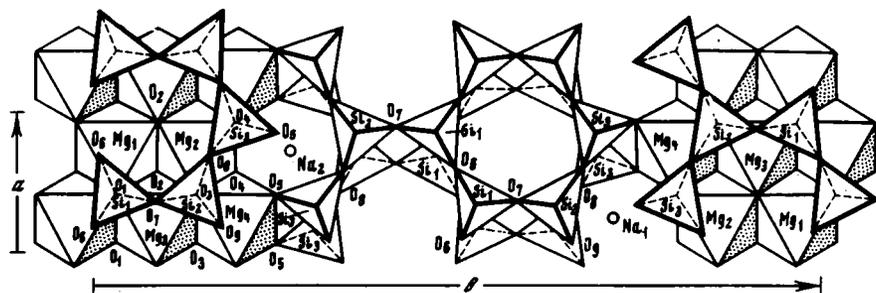


Рис. 73. Проекция структуры трехрядного силиката вдоль нормали к плоскости (100)

базоцентрированная. Полученные параметры  $a, c, \beta$  очень близки к соответствующим параметрам моноклинных ячеек пироксенов и амфиболов и отличаются от них лишь значением параметра  $b$  (см. табл. 5). На этом основании была рассмотрена модель структуры, подобная структурам пироксена и амфибола в проекции на плоскость (010), но отличающаяся от них расположением атомов вдоль оси  $b$ .

На рис. 73 вдоль нормали к плоскости (100) показана проекция предполагаемой структуры. Если в пироксенах основным структурным элементом являются отдельные цепочки из Si-тетраэдров, то в данной модели основу структуры составляют ленты, образованные тремя пироксеновыми цепочками, соединенными общими вершинами. Состав и валентность таких лент выражается формулой:  $n[\text{Si}_3\text{O}_8]^{4-}$ . Параллельные оси  $c$  ленты соединяются друг с другом в 2:1 стержней посредством атомов Mg и Na. Идеальная структурная формула исследуемой фазы имеет вид:  $\text{NaMg}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})](\text{OH})_2$ . По аналогии с пироксенами для данной структуры предполагалась пространственная группа  $C2/c$ . Независимые координаты атомов, полученные для идеальной модели, использовались при расчете структурных амплитуд для всех возможных  $hkl$ . Отражения, наблюдаемые на дифрактограмме, как правило, соответствуют всем "сильным" и "средним" структурным амplitудам. При этом для большинства отражений наблюдается удовлетворительное соотношение экспериментальных и рассчитанных интенсивностей.

Данные, однозначно подтверждающие правильность рассматриваемой структурной модели, получены с помощью метода микродифракции. Применяв такие же, как и в предыдущих случаях, способы оценки интенсивностей и определения характера взаимодействия электронов с веществом, строили проекции распределения электростатического потенциала исследуемой структуры вдоль направлений  $[100]$  и  $[101]$ .

Для определения знаков  $\Phi_z$  рассчитывались теоретические структурные амплитуды. При расчете проекций вдоль  $[101]$  это направление принималось за ось проектирования, а соответствующее преобразование осей ячейки и координат атомов осуществлялось по формулам (1.7) и (1.14). На проекции потенциала вдоль  $[100]$  атомы верхних и нижних тетраэдрических лент 2:1 стержней практически совпадают, но зато общий структурный мотив и особенно три пироксеновые цепочки в трехрядных лентах видны отчетливо (рис. 74).

Еще более выразительная картина получена на проекции потенциала структуры вдоль  $[101]$ , которая близка к проекции структуры вдоль оси  $a^*$  (сравните рис. 73 и 74). Существенно также хорошее соответствие  $\Phi_z$  и  $\Phi_p$  с  $R_{okl} = 0,22$  ( $B = 2 \text{ \AA}^2$ ) и  $R_{hk\bar{h}} \approx 0,24$  ( $B = 1,8 \text{ \AA}^2, h + k = 2n; h = l$ ), полученное после незначительного изменения исходных координат атомов на проекциях потенциала структуры.

На первый взгляд дифрактограмма фазы, синтезированной во фторидной системе, заметно отличается от дифракционной картины трехрядного силиката, полученного в гидротермальных условиях. Однако анализ точечных электронограмм однозначно свидетельствовал о том, что и в данном случае мы имеем дело с трехрядным ленточно-цепочечным силикатом с параметрами:  $a = 10,30, b = 27,0, c = 5,15 \text{ \AA}, \beta = 104^\circ$ . Увеличение параметра  $a$  и уменьшение угла  $\beta$  явились теми причинами, кото-

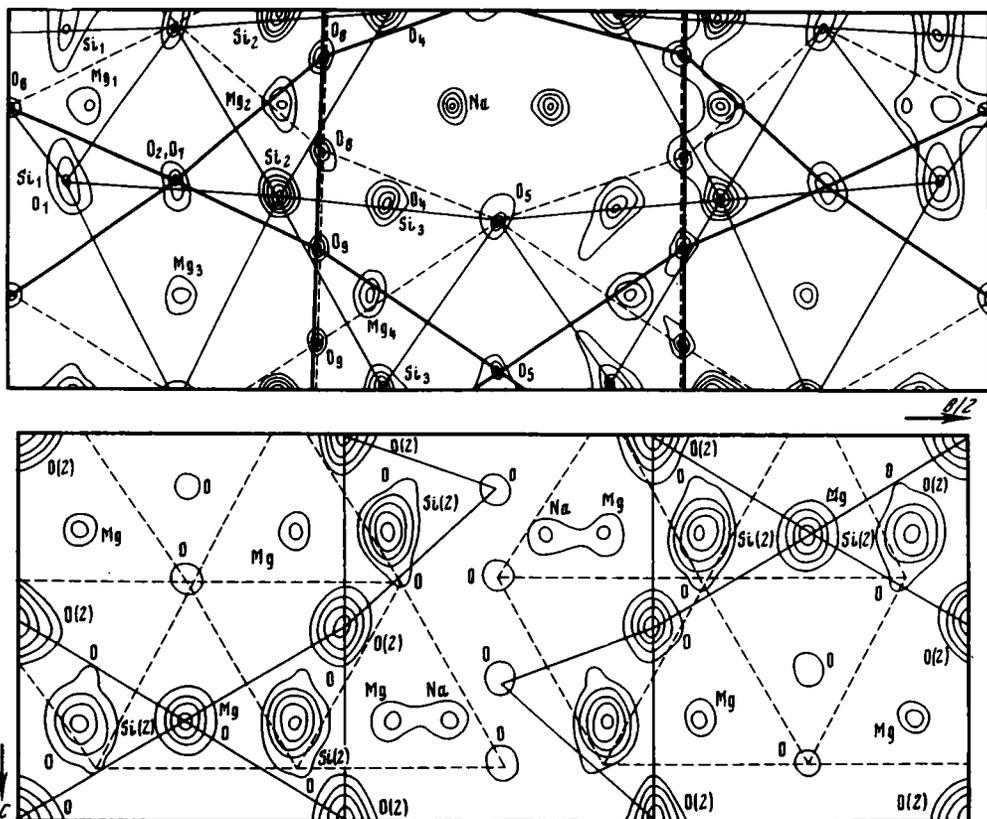


Рис. 74. Распределение электростатического потенциала вдоль направлений [100], [101], полученных путем построения двумерных синтезов Фурье

рые привели к отмеченным выше изменениям дифракционных картин рассматриваемых фаз. Пересчет химического состава фторсодержащей фазы с учетом радикала  $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$  привел к формуле  $\text{Na}_1(\text{Mg}_{4,40}\text{Na}_{0,60})(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{F}_{1,8}\text{O}_{0,2})_{2,0}$ .

Таким образом, главное отличие фторсодержащей фазы состоит в том, что в ее структуре между гексагональными петлями смежных 2 : 1 стержней расположены, как и в Na-слюдах, катионы Na. Это приводит, естественно, к увеличению параметра  $a$ . Возможность вхождения катионов Na в "межслоевые" промежутики структуры, очевидно, связана с заменой групп (OH) на F, что приводит к благоприятным условиям взаимодействия  $\text{Na}^+$  с  $\text{F}^-$ , тогда как поляризованные вдоль оси  $a$  диполи (OH) приводили бы в аналогичной ситуации к появлению сил отталкивания между Na и протонами (OH) групп. Проекция электростатического потенциала вдоль [100] подтвердила правильность рассматриваемой структурной модели.

Полученный в итоге экспериментальный материал позволяет уточнить представления об условиях кристаллизации слюды, амфиболов и трехрядных силикатов рассмотренного выше типа. Оказалось, что последние устойчивы в сравнительно низкотемпературной области, промежуточной между полями устойчивости слоистых силикатов и амфиболов. Существенно отметить, что среди продуктов синтеза встречаются единичные кристаллы с периодом  $b = 35 \text{ \AA}$ , структура которых может состоять либо из четырехрядных 2 : 1 стержней, либо из упорядоченно чередующихся вдоль оси  $b$  одно- и трехэтажных 2 : 1 стержней (табл. VIII, 5).

По аналогии с пироксенами и амфиболами мы можем выделить четыре основных топологических типа трехрядных ленточных силикатов, схематичное изображение которых такое же, как на рис. 69, если считать, что тетраэдрические ленты каждого 2 : 1 стержня образованы тремя одномерными цепочками.

Как уже упоминалось, Веблен с соавторами [184] описали под названием джимтомпсонит и клиноджимтомпсонит минералы, 2:1 стержни которых образованы трехрядными кремнекислородными лентами. В ортогональном джимтомпсоните 2:1 стержни упакованы со сменой ориентировок октаэдрических лент, описываемой последовательностью  $++--++--\dots$ , как в *Pbca* ортоэнстатите и *Pnma* в антофиллите. Параметры ячейки джимтомпсонита  $a = 18,63$ ,  $b = 27,23$ ,  $c = 5,30$  Å отличаются от ортогональных пироксенов и амфиболов лишь значением параметра  $b$ . Клиноджимтомпсонит изоструктурен описанным выше синтетическим соединениям, но отличается от них составом  $(MgFe)_5Si_6O_{16}(OH)_2$ . Джимтомпсонит характеризуется аналогичной структурной формулой.

#### НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ С УПОРЯДОЧЕННЫМИ СМЕШАНОРЯДНЫМИ СТРУКТУРАМИ

Веблен с соавторами [184] и автор данной работы совместно с Е.И. Семеновым и А.Л. Дмитриком обнаружили существование в природе минералов с двумя принципиально новыми структурными типами, в которых реализуется упорядоченное чередование стержней разной ширины. Веблен с соавторами [184] под названиями честерит и клиночестерит описали минералы, в структуре которых упорядоченно чередуются колонки из трех- и двухрядных 2:1 стержней. На рис. 75 схематически изображена структура честерита в проекции вдоль оси  $c$ . В моноклинной разновидности минерала октаэдри 2:1 стержней разной ширины имеют одинаковую ориентировку. В проекции вдоль оси  $b$  структура минерала, как и параметры ячейки  $a = 9,87$ ,  $c = 5,29$  Å и  $\beta = 109^\circ,7$ , весьма схожи с проекциями структур и параметрами ячеек диопсида, тремолита, клиноджимтомпсонита. Однако параметр  $b$  исследованного смешанорядного минерала равен 45 Å, что определяется суммой ширин двух- и трехрядных 2:1 стержней.

В честерите смена ориентации октаэдров в 2:1 срежнях разной ширины, упакованных вдоль оси  $a$ , как в ортоэнстатите и антофиллите, описывается последовательностью знаков  $++--++--\dots$  (рис. 75). Структурная формула имеет вид:  $(MgFe)_{17}Si_{20}O_{54}(OH)_6$ .

Характерная особенность всех до сих пор изученных минералов та, что независимо от параметра  $b$  слоисто-ленточные и ленточно-цепочечные силикаты имели вполне определенные для каждого структурного типа значения параметров  $a$ . В ленточно-слоистых структурах параметр  $a$  близок к 13 Å, а в ленточно-цепочечных он обычно равен 9,6–10 Å для моноклинных и 18,2–18,7 Å для ортогональных разновидностей.

В данной работе приводится описание нового минерала, в предполагаемом структурном мотиве которого можно увидеть как комбинацию стержней разной ширины, так и способы сочленения стержней, характерные и для слоисто-ленточных, и ленточно-цепочечных силикатов.

Исследуемый минерал представляет собой водный силикат железа, ниобия и марганца. Он был обнаружен Е.И. Семеновым в виде красноватого чешуйчатого вещества в щелочном массиве Илимаусак (Южная Гренландия) и на г. Кярнясаут в Ловозерском массиве Кольского полуострова. По находке в двух регионах, примыкающих к Атлантике, за минералом зарезервировано название "атлантит". По данным Е.И. Семенова, удельный вес минерала 3,1 и следующий химический состав:  $Nb_2O_5$  9,09,  $TiO_2$  2,86,  $SiO_2$  34,90,  $Al_2O_3$  0,47,  $Fe_2O_3$  30,52,  $FeO$  7,95,  $MnO$  4,45,  $H_2O^+$  8,25,  $H_2O^-$  1,45, сумма 99,94%.

Для определения параметров ячейки минерала было проведено его изучение с помощью методов дифракции рентгеновских лучей и электронов. В связи с тем, что чешуйки минерала представляли собой агрегат лентовидных плоских микрокристаллов, уложенных базисными плоскостями почти параллельно друг другу, из образца был вырезан тонкий стержень, удлинение которого совпадало с направлением удлинения лентовидных кристаллов. Съемка такого стержня в дебаевских камерах позволила получить дифракционную картину, напоминающую рентгенограмму вращения. Измерения показали, что период повторяемости вдоль оси вращения равен 5,37 Å. Нулевую слоевую линию удалось проиндентифицировать, предположив, что

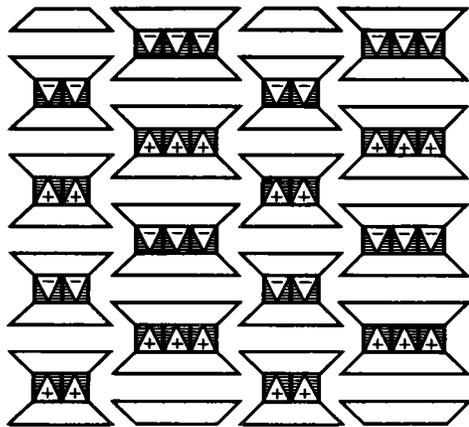


Рис. 75. Структура честерита в проекции вдоль оси  $c$

$a \sin \beta = 23,34$ ,  $b = 26,98$  Å. Индицирование рефлексов на других слоевых линиях позволило определить моноклинную ячейку с параметрами:  $a = 23,61$ ,  $b = 26,96$ ,  $c = 5,375$  Å,  $\beta = 98^\circ 42'$ . При этом  $-a \cos \beta = 2c/3$ .

При изучении минерала методом микродифракции электронов с применением гониометрического устройства был получен ряд различных сечений обратной решетки минерала, что повысило надежность проведенного индицирования рентгенограмм. В качестве примера на табл. XVII, 1 приведена точечная электронограмма, на которой рефлексы  $hkh$  распределены по центрированному мотиву с  $b = 27$  Å и периодом вдоль  $[101]$ , равным 5,3 Å. Отсутствие среди рефлексов  $hol$  отражений с  $l = 2n + 1$  свидетельствует в пользу пространственной группы  $C2/c$  или  $Cc$ . Из полученных электронограмм также следует, что для отражений  $hoo$  выполняется условие  $h = 2n$ .

На основании данных химического анализа с учетом значений плотности минерала и объема его элементарной ячейки была рассчитана химическая формула, отражающая, естественно, лишь катионный состав ячейки, поскольку отсутствуют точные сведения о количественных соотношениях различных категорий (цеолитной, гидроксильной и т.п.) структурно-связанной воды. Условная в этом смысле формула имеет вид:  $(\text{Nb}_{1,07}\text{Ti}_{0,56}\text{Al}_{0,16}\text{Fe}_{6,0}^{3+}\text{Fe}_{1,73}^{2+}\text{Mn}_{0,99}\text{Si}_{9,14})\text{O}_{34} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 4$ .

Для построения возможной структурной модели минерала сопоставим параметры его элементарной ячейки с параметрами ячеек сепиолита, палыгорскита и ленточно-цепочечных силикатов. Если параметры  $b$  и  $c$  исследуемого минерала мало отличаются от соответствующих параметров сепиолита и трехрядного ленточного силиката, то параметр  $a = 23,6$  Å весьма близок к сумме параметров  $a$  сепиолита ( $a \approx 13,3$  Å), с одной стороны, и амфибол-пироксенов ( $a \approx 9,7 - 10$  Å) — с другой.

На этом основании был рассмотрен ряд структурных моделей, основная особенность которых состояла в том, что в них одновременно реализовывалось два способа сочленения рассмотренных выше стержней, один из которых характерен для ленточно-слоистых силикатов, а другой — для ленточно-цепочечных.

На рис. 76 представлены в проекции вдоль оси  $c$  некоторые из возможных вариантов структур, согласующиеся с приведенными выше параметрами ячеек.

Для каждой модели определялись координаты атомов и рассчитывался массив структурных факторов, значения которых сравнивались с экспериментальными интенсивностями. Наилучшее соответствие с экспериментальными данными получено для модели, проекция которой вдоль оси  $c$  изображена на рис. 77. Видно, что вдоль оси  $b$  регулярно чередуются одно- и двухрядные 2:1 стержни, вытянутые, как обычно, параллельно оси  $c$ . В известном смысле данную структуру можно рассматривать как смешанорядную.

Другая характерная особенность модели в том, что пироксеноподобные стержни соединяются вдоль оси  $a$  с амфиболоподобными стержнями попеременно по закону то ленточно-слоистых, то цепочечных силикатов. В первом случае сочленение каждой пары стержней разной ширины происходит таким образом, что основания их тетраэдров находятся в одной плоскости, тогда как вершины тетраэдров разных блоков инверсированы во взаимно противоположных относительно плоскости  $bc$  направлениях. Сочленение стержней разной ширины по закону цепочечных силикатов осуществляется так, что анионы оснований тетраэдров одного стержня являются внешними анионами октаэдров другого стержня и наоборот.

Октаэдры всех стержней имеют одинаковую ориентировку относительно оси  $c$ , что обуславливает моноклинность ячейки и пространственную группу  $C2/c$ .

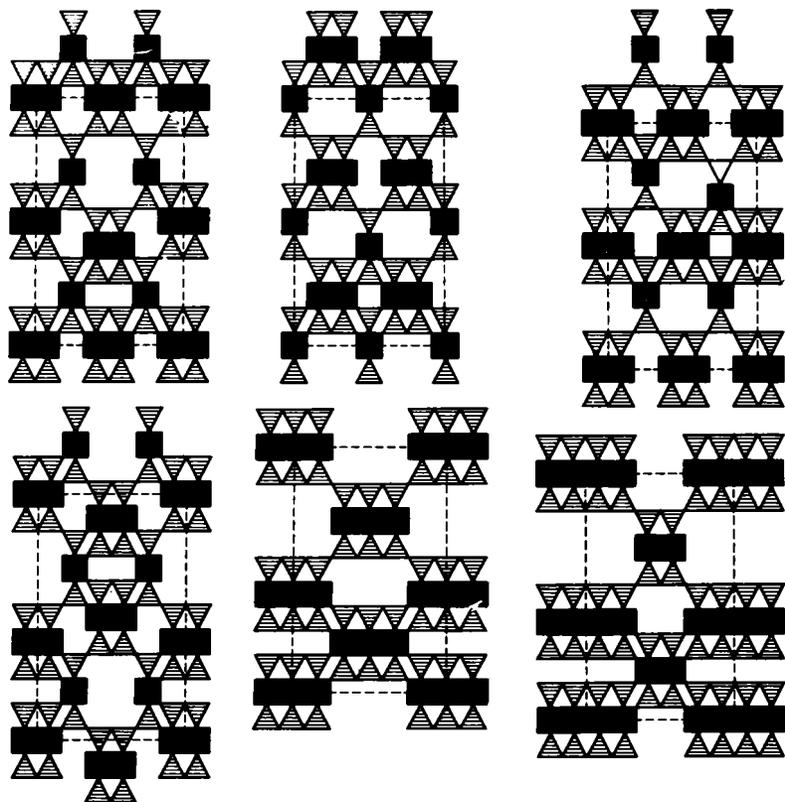


Рис. 76. Некоторые из возможных структур с параметрами ячейки:  $a = 23, b = 27, c = 5,3 \text{ \AA}$

Отметим, что структурные факторы, рассчитанные на основе идеализированных координат атомов для рассмотренной выше модели, лишь качественно и весьма приближенно соответствуют наблюдаемым экспериментально интенсивностям. Вместе с тем полученное для данной модели соответствие с экспериментальными данными – лучшее по сравнению с результатами анализов других возможных структурных моделей. Для рассматриваемой структурной модели можно рассчитать структурные формулы, не пользуясь данными о плотности минерала и объеме его элементарной ячейки.

Рассмотрим два возможных варианта. В первом из них предположим, что все "внешние" анионы, координирующие октаэдрические катионы со стороны каналов и обозначенные на рис. 77 кружками с крестиком внутри, представлены молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . В этом случае анионный каркас ячейки  $\text{O}_{128}(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}$  и рассчитанная формула при  $N=4$ , имеет вид:  $[\text{Si}_{8,86}\text{Al}_{0,14}\text{Fe}_{3,00}^{3+}\text{O}_{32}] [\text{Fe}_{2,8}^{3+}\text{Fe}_{1,6}^{2+}\text{Mn}_{0,95}\text{Ti}_{0,55}\text{Nb}_{1,04}]_{7,00}(\text{OH})_2$ . Следующие особенности вытекают из полученной формулы. Прежде всего видно, что коэффициенты, отражающие содержание соответствующих атомов в ячейке, достаточно близки к полученным при расчете приведенной выше химической формулы, хотя и не равны им точно. Приходится допустить также, что примерно каждый третий тетраэдр структуры заселен катионами  $\text{Fe}^{3+}$ , что позволяет с большей локальностью нейтрализовать валентности высокозарядных октаэдрических катионов  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . В этих условиях становится оправданным повышенное значение параметра  $c = 5,375 \text{ \AA}$  минерала по сравнению с аналогичными параметрами ленточно-цепочечных минералов без изоморфных замещений в тетраэдрах. Кроме того, приходится также допускать, что транс-октаэдры в амфиболо-или палыгорскитоподобных стержнях должны быть вакантными. Это вполне допустимо, так как в структуре палыгорскита транс-октаэдры оказались вакант-

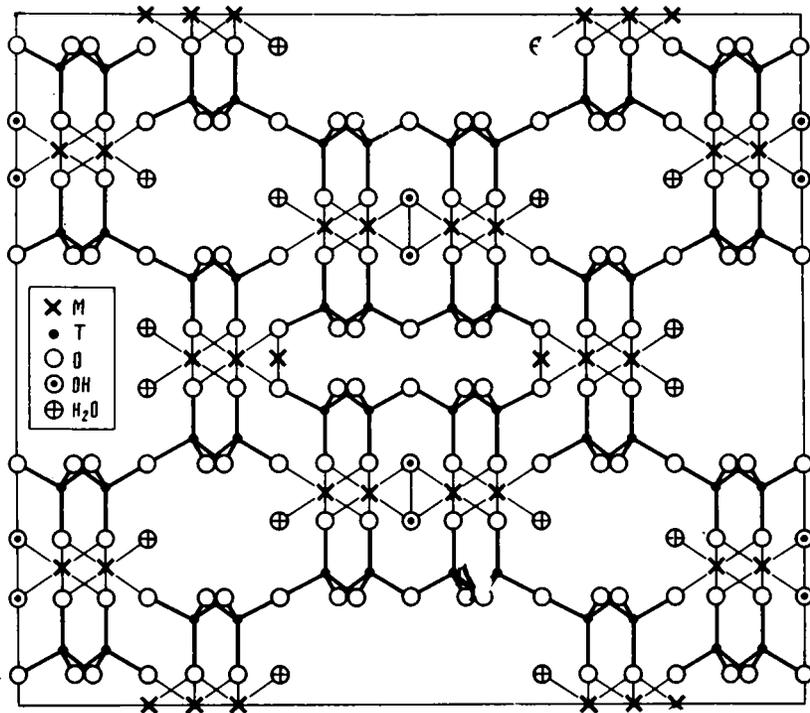


Рис. 77. Модель структуры атлангита в проекции вдоль оси  $c$   
 $M$  и  $T$  – позиции октаэдрических и тетраэдрических катионов

ными даже при наличии в октаэдрах менее высокозарядных по сравнению с Nb и Ti катионов Al [27].

Другой вариант структурной формулы может быть получен в предположении, что анионный каркас структуры имеет состав  $O_{128}(OH)_{16}(OH_2)_8$ , т.е. молекулы  $H_2O$  располагаются только в каналах, аналогичных каналам в структуре палыгорскита. В этом случае имеем:  $[Si_{9,14}Al_{0,14}Fe_{2,72}^{3+}O_{32}][Fe_{3,27}^{3+}Fe_{1,73}^{2+}Mn_{0,98}Ti_{0,56}Nb_{1,06}](OH)_4(OH_2)_2 \cdot nH_2O$ . Эта формула в точности совпадает с рассчитанной на основе данных о плотности минерала и объеме его ячейки. При этом приходится предполагать, что транс-октаэдры амфиболоподобных стержней с вероятностью 0,60 заселены катионами. Из-за недостаточно высокого качества исходных дифракционных данных оказалось затруднительным сделать однозначный выбор между двумя рассмотренными выше вариантами структурных формул.

В целом приведенные результаты свидетельствуют, что между слоистыми, ленточно-цепочными и слоисто-ленточными силикатами существуют гораздо более тесные структурные взаимоотношения, чем представлялось до последнего времени.

Принципиальная значимость выявления упорядоченных смешанорядных структур имеет еще один важный аспект, если учесть следующее обстоятельство. В слоистых силикатах упорядоченные смешанослойные структуры представлены лишь сравнительно небольшим числом минералов. Однако минералов с неупорядоченным чередованием тех же компонент, которые образуют упорядоченные разновидности, огромное множество. По аналогии можно ожидать, что и среди ленточно-слоистых и ленточно-цепочных силикатов разнообразие неупорядоченных смешанорядных структур гораздо более широкое, чем это представляется в настоящее время.

Вопросы интерпретации точечных электронограмм амфиболов рассматривали Б.Б. Звягин и А.И. Горшков [34] и Хьючисон с соавторами [132]. Некоторые особенности дифракционных картин от микрокристаллов трехрядных силикатов обсуждали В.А. Дриц с соавторами [22, 23]. Ниже в более подробной и систематической форме приводятся основные приемы интерпретации точечных электронограмм ленточно-цепочечных силикатов.

Определение индексов наиболее развитых граней у микрокристаллов волокнистых ленточно-цепочечных силикатов. В условиях исключительно малых размеров микрокристаллов волокнистых силикатов метод микродифракции является зачастую единственным, с помощью которого можно достаточно надежно и быстро определить индексы наиболее развитой или наиболее развитых граней. Для этого достаточно иметь представление о том, какие геометрические особенности в распределении рефлексов должны наблюдаться на точечных электронограммах от микрокристаллов с данным типом структуры в зависимости от индексов наиболее развитых граней. С другой стороны, знание огранки нитевидных кристаллов имеет существенное значение для выводов о механизме роста кристаллов, об их механических и иных свойствах.

Особенности кристаллических структур асбестоподобных ленточно-цепочечных силикатов и условия их синтеза обуславливают вытянутость микрокристаллов вдоль оси  $c$ . Поэтому казалось очевидным, что наиболее развитые грани должны иметь индексы типа  $(hko)$  с малыми значениями  $h$  и  $k$ . Обычно к ним относят плоскости  $(100)$ ,  $(110)$  и  $(010)$ . Рассмотрим моделированные точечные электронограммы, рассчитанные при условии, что первичный пучок направлен по нормали к граням  $(100)$ ,  $(110)$  и  $(010)$  микрокристаллов двух- и трехрядных ленточно-цепочечных силикатов, и сравним их сполученными экспериментально.

Микрокристаллы рассматриваемого типа обычно располагаются на подложке так, что их оси  $c$  параллельны плоскости препарата. При падении первичного пучка электронов перпендикулярно подложке точечная электронограмма от любого микрокристалла должна представлять собой в общем случае совокупность параллельных слоевых линий, на каждой из которых располагаются рефлексы с  $l = \text{const}$ . Последовательные слоевые линии отстоят от нулевой на расстояниях  $r_l = L\lambda c^* \sin\beta^* = L\lambda(l/c)$ , где  $l = \pm 1, \pm 2 \dots$

Пусть у микрокристаллов трехрядного силиката с параметрами  $a = 10,0$ ,  $b = 27,1$ ,  $c = 5,28$  Å,  $\beta = 110^\circ$  и пр. гр.  $C 2/c$  наиболее развитая грань  $(100)$ . Отметим, что в данном случае  $2a^* = 3c^* \cos\beta^*$ . После подстановки исходных данных в уравнения (1.22) нетрудно определить соотношения между индексами плоскости обратной решетки, параллельной грани  $(100)$  исследуемого кристалла, т.е.

$$m : n : p = 1 : 0 : c^* \cos \beta^* / a^* = 1 : 0 : 2/3. \quad (11.1)$$

Следовательно, плоскость обратной решетки, в которой расположены "дифрагирующие" узлы, имеет индексы  $(302)^*$ . Уравнение, связывающее индексы оси зоны  $[302]$ , вдоль которой распространяется первичный пучок электронов, с индексами рефлексов, расположенных на электронограмме, записывается в соответствии с (1.20) в виде:  $3h + 2l = 0$  (11.1). На нулевой слоевой линии, согласно (11.1), могут располагаться лишь рефлексy  $oko$ . Это естественно, так как первичный пучок совпадает с осью  $a^*$ , а перпендикулярная ей плоскость, проходящая через нулевой узел, включает ось  $b^*$ , а следовательно, и узлы  $oko$ . В соответствии с пр. гр.  $C 2/c$ , для рефлексов  $oko$   $k = 2n$ .

Из уравнения (11.1) следует, что целочисленные значения  $h$  возможны лишь при  $l = 3n$ . В частности, при  $n = 1$  на третьей слоевой линии будут располагаться рефлексy  $2k3$ , для которых  $k = 2n$  в силу базоцентрированности ячейки. В целом распределение рефлексов на электронограмме можно описать с помощью примитивной прямоугольной ячейки, размеры которой равны  $2/b$  и  $3/c$ .



Рис. 78. Плоские сечения обратной решетки трехрядного силиката

$a$  — плоскость сечения  $(010)^*$ , когда  $3c^* \cos \beta^* = 2a^*$ ;  $b$  — плоскость сечения  $(302)^*$ ;  $c$  — плоскость сечения  $(301)^*$

Наглядное представление об особенностях распределения рефлексов в данном случае можно получить и путем непосредственных геометрических построений. На рис. 78,  $a$  для рассматриваемых кристаллов показана плоскость сечения  $(010)^*$  обратной решетки и след плоскости, проведенной через начало координат перпендикулярно оси  $a^*$ , с которой практически совпадает сфера отражения. Из рисунка видно, что оси  $a^*$  перпендикулярен вектор  $[\bar{2}03]^*$ . Соответственно, электронограмма будет содержать совокупность узловых рядов, вдоль каждого из которых расположены рефлексы с индексами  $oko$ ,  $\bar{2}k3$ ,  $4k6$  и т.д. (рис. 78,  $b$ ).

Из приведенного примера очевидно, что основные закономерности распределения рефлексов на точечных электронограммах при падении пучка электронов перпендикулярно грани  $(100)$  определяются в первую очередь соотношением между  $a^*$  и  $c^* \cos \beta^*$ . Например, если для анализируемых кристаллов  $a^* = 3c^* \cos \beta^*$ , то рефлексы вновь будут располагаться лишь на нулевой и третьей слоевых линиях. Однако, согласно уравнению  $(1.20)$ , имеем  $3h + l = 0$ , и, следовательно, на третьей слоевой линии будут располагаться рефлексы  $\bar{1}k3$  с  $k = 2n + 1$ . Таким образом, в отличие от предыдущего случая, распределение рефлексов на электронограмме описывается центрированным прямоугольником со сторонами  $2/b$  и  $6/c$  (рис. 78,  $c$ ).

Если для параметров ячеек трехрядного силиката выполняется соотношение  $a^* = 2c^* \cos \beta^*$ , то при падении пучка электронов перпендикулярно грани  $(100)$  на электронограмме "пропущенными" окажутся слоевые линии с нечетными  $l$ . Распределение рефлексов в этом случае описывается центрированной ячейкой, поскольку на второй слоевой линии располагаются рефлексы  $\bar{1}k2$  с  $k = 2n + 1$ , а на четвертой — рефлекс  $\bar{2}k4$  с  $k = 2n$  и т.д. В общем случае соотношение между  $a^*$  и  $c^* \cos \beta^*$  может оказаться таким, что соответствующая электронограмма будет содержать только рефлекс на нулевой слоевой линии.

Анализ экспериментальных данных, полученных для синтезированных трехрядных силикатов, показывает, что форма микрорешеток зависит от их состава. В частности, у кристаллов Со-содержащего трехрядного силиката наиболее развита грань с индексами  $(100)$  при  $a^* = 3/2 c^* \cos \beta^*$  (табл. XV, 1). Кристаллы Na-Mg-силиката с преимущественным развитием грани  $(100)$  встречаются относительно редко, и, поскольку для них  $a^* \approx 0,56 c^* \cos \beta^*$ , соответствующие электронограммы содержат рефлекс только на четных слоевых линиях (табл. XV, 2).

У амфиболов общий характер распределения рефлексов аналогичен описанному выше, если для них выполняются соотношения типа  $a^* = (m/n) c^* \cos \beta^*$ , где  $m$  и  $n$  — малые целые числа. Отличие заключается прежде всего в иной периодичности вдоль оси  $b^*$ , поскольку для амфиболов  $b = 18 \text{ \AA}$ . Кроме того, следует иметь в виду, что в моноклинных одно- и трехрядных силикатах при уменьшении в структуре содержания относительно крупных катионов Na и Ca угол  $\beta$  увеличивается примерно от  $105$  до  $110^\circ$ , тогда как в аналогичной ситуации у амфиболов угол  $\beta$  уменьшается от  $106$  до  $101^\circ$ . Поэтому наиболее часто встречающиеся значения  $c^* \cos \beta^* / a^*$  опре-

Таблица 6

Индексы плоскости обратной решетки ( $mnp$ )<sup>\*</sup> параллельной грани (110)  
кристаллов ленточно-цепочечных силикатов

Минерал	$\frac{c^* \cos \beta^*}{a^*}$	$\left(\frac{b^*}{a^*}\right)^2$	$(mnp)^*$	Параметры ячейки			
				$a$	$b$	$c$	$\beta^\circ$
Тремолит	0,47	0,28	(412) <sup>*</sup>	9,818	18,047	5,273	104,65
Фторкупфферит	0,38	0,28	(11.3.4) <sup>*</sup>	9,512	17,98	5,278	102,2
Грунерит	0,37	0,255	(11.3.4) <sup>*</sup>	9,564	18,39	5,339	101,9
Антофиллит	0	1,06	(110) <sup>*</sup>	18,586	18,065	5,289	90
Na-Mg-трехрядный силикат	0,56	0,128	(16.2.9) <sup>*</sup>	10,132	27,12	5,257	106,9
Клиноджимтомпсонит	0,62	0,11	(916) <sup>*</sup>	9,874	27,24	5,316	109,47
Со-содержащий трехрядный силикат	0,625	0,12	(815) <sup>*</sup>	9,95	27,1	5,29	110
Джимтомпсонит	0	0,468	(210) <sup>*</sup>	18,63	27,23	5,297	90

деляются пределами от 1/3 до 1/2 для амфиболов и от 1/2 до 2/3 для трехрядных силикатов. Например, клиноджимтомпсонит и фторкупфферит содержат лишь относительно мелкие катионы Mg и Fe, но значение  $c^* \cos \beta^* / a^*$  для первого минерала ( $\beta \approx 110^\circ$ ) близко к 2/3, тогда как для второго ( $\beta \approx 102^\circ$ ) близко к 1/3. Эти различия и определяют особенности распределения рефлексов на слоевых линиях с  $l = 3n$  соответствующих электронограмм.

Вместе с тем следует весьма осторожно относиться даже к ориентировочным оценкам соотношений между  $a^*$  и  $c^* \cos \beta^*$  по электронограммам, полученным от микроренталлов при падении пучка первичных электронов нормально к (100). Например, при выполнении условия  $c^* \cos \beta^* = 2/3 a^*$ , как это видно на рис. 78, а, достаточно повернуть кристалл относительно оси  $b^*$  всего на 2–3°, чтобы на электронограмме вместо совокупности рефлексов  $oko$ ,  $2k3$ ,  $4k6$  и так далее появились отражения  $oko$ ,  $1k2$ ,  $2k4$ , и так далее, характер распределения которых, как уже отмечалось выше, такой же, какой должен наблюдаться от кристаллов с  $a^* = 2c^* \cos \beta^*$ . Отличия дифракционных картин в этих двух случаях связаны с изменением расстояний между слоевыми линиями, которые, однако, практически невозможно установить экспериментально.

Другой, ярко выраженной гранью у кристаллов ленточно-цепочечных силикатов часто является грань (110). Для моноклинных кристаллов при падении пучка электронов нормально к грани (110) плоскость обратной решетки, совпадающая со сферой отражения, характеризуется следующим отношением индексов:

$$m : n : p = (a^*)^2 : (b^*)^2 : a^* c^* \cos \beta^* = 1 : (b^*/a^*)^2 : c^* \cos \beta^*/a^*. \quad (11.2)$$

Для моноклинных двух- и трехрядных силикатов любого состава в первом приближении можно считать, что  $(b^*/a^*)^2$  равно 0,26–0,28 и 0,11–0,13 соответственно. Тогда значения  $m$ ,  $n$ ,  $p$  будут определяться в первую очередь величиной  $c^* \cos \beta^*/a^*$ . Индексы  $(mnp)^*$  для некоторых ленточно-цепочечных силикатов с разными  $c^* \cos \beta^*/a^*$  приведены в табл. 6.

Процедуру построения электронограмм с заданными индексами  $(mnp)^*$  рассмотрим на примере Na-Mg-трехрядного силиката, для которого они равны (16.2.9)<sup>\*</sup>. Уравнение (1.20) примет вид:

$$16h + 2k + 9l = 0. \quad (11.3)$$

Следовательно, на нулевой слоевой линии для рефлексов  $hko$  должно выполняться условие  $8h + k = 0$ . Поэтому рефлексы могут иметь индексы  $\bar{1}80$ ,  $\bar{2}160$ ,  $\bar{3}240$  и т.д.

Однако из-за базоцентрированности решетки рефлексы с  $h + k = 2n + 1$  окажутся погашенными. На первой слоевой линии индексы рефлексов связаны соотношением  $2k = -9 - 16h$ , из которого следует, что при строгом выполнении брегговских дифракционных условий на этой слоевой не должно наблюдаться никаких отражений. Но из-за близкого расположения соседних узлов в направлениях, параллельных оси  $b^*$ , при достаточно больших  $k$  их значения при данных  $h$  и  $l$  можно изменять на  $\pm 0,5$  и даже на 1.

Действительно, в связи с обычной вытянутостью узлов обратной решетки, обусловленной малой толщиной областей когерентного рассеяния, дифракционные максимумы заметной интенсивности могут возникать и при не вполне строгом выполнении брегговских условий. С учетом сказанного, на первой слоевой линии электронограммы в рассматриваемом случае Na-Mg-трехрядного силиката следует ожидать появления рефлексов  $04\bar{1}$ ,  $\bar{1}31$ ,  $1.\bar{1}\bar{3}.1$ ,  $\bar{2}.12.1$ ,  $2.\bar{2}0.1$ ,  $\bar{3}.19.1$  и т.д. На второй слоевой линии должны располагаться рефлексы  $11\bar{2}$ ,  $1.17.2$ ,  $\bar{3}.15.2$  и т.д. Для каждого рефлекса с данными  $hkl$  рассчитываются соответствующие модули векторов обратной решетки, т.е. значения  $H(hkl) = 1/d(hkl)$ .

Дальнейшее построение электронограммы осуществляется следующим образом. Проводим систему параллельных прямых, отстоящих друг от друга на расстоянии  $1/c$  (в масштабе  $L\lambda$ ). Выберем нулевую слоевую линию и зафиксируем на ней центр электронограммы. С помощью циркуля в заданном масштабе проводим окружности радиусом  $H(hkl)$  таким образом, чтобы на нулевой слоевой линии отмечались точки пересечения с окружностями радиуса  $H(\bar{2}.16.0)$ ,  $H(\bar{4}.32.0)$  ..., на первой — с окружностями радиуса  $H(04\bar{1})$ ,  $H(\bar{1}31)$  ..., на второй — с окружностями радиуса  $H(11\bar{2})$ ,  $H(1.17.2)$  ...

На рис. 79, а приведена схема электронограммы, которая должна наблюдаться от кристаллов Na-Mg-трехрядного силиката при совпадении первичного пучка с нормалью к грани (110). В соответствии с уравнением  $h = \kappa/8 - 9l/16$  на этой схеме прямыми соединены рефлексы с одинаковыми значениями  $h$ . При этом становится очевидным еще один простой способ моделирования рассматриваемых электронограмм.

Сравнение данной схемы с электронограммами, наблюдаемыми от большинства кристаллов Na-Mg-трехрядных силикатов при падении первичного пучка нормально к наиболее развитой грани (табл. XV, 3), обнаруживает их заметные отличия. Одной из причин этого может быть то, что у рассматриваемых микрокристаллов из-за особенностей послынного роста плоскости наиболее развитых граней не совпадают строго с плоскостью (110). Чтобы убедиться в этом, определим индексы плоскости прямой, нормально к которой падает пучок электронов при получении дифракционной картины, приведенной на табл. XV, 3. Схема соответствующей электронограммы, где наиболее сильные рефлексы соединены прямыми  $h = nk/m - pl/m = \text{const}$ , приведены на рис. 79, б. Поскольку параметры известны, из анализа индексов сильных рефлексов легко найти индексы плоскости обратной решетки  $(818)^*$ , совпадающей со сферой отражения. Этих данных достаточно, чтобы по формулам (1.8) определить искомые индексы плоскости, параллельно которой кристаллы Na-Mg-трехрядного силиката лежат на подложке. Индексы этой плоскости равны  $(14.15.2)$ , и она почти параллельна граням (110).

При падении пучка электронов перпендикулярно грани (010) микрокристалла на точечной электронограмме содержатся рефлексы  $hol$ , общий характер распределения которых позволяет различать клино- и орторазновидности ленточно-цепочечных силикатов, непосредственно измерять угол моноклинности  $\beta$ , а также делать определенные выводы о симметрии и структурном типе анализируемого микрокристалла. Действительно, отсутствие на электронограмме рефлексов на слоевых линиях с нечетным  $l$  указывает на наличие в структуре плоскостей скользящего отражения  $c$ , свойственных ленточно-цепочечным силикатам с нечетным числом тетраэдрических цепочек в кремнекислородных лентах 2 : 1 стержней. Отсутствие рефлексов  $hol$  с  $h = 2n + 1$ , свидетельствует о базоцентрированной моноклинной

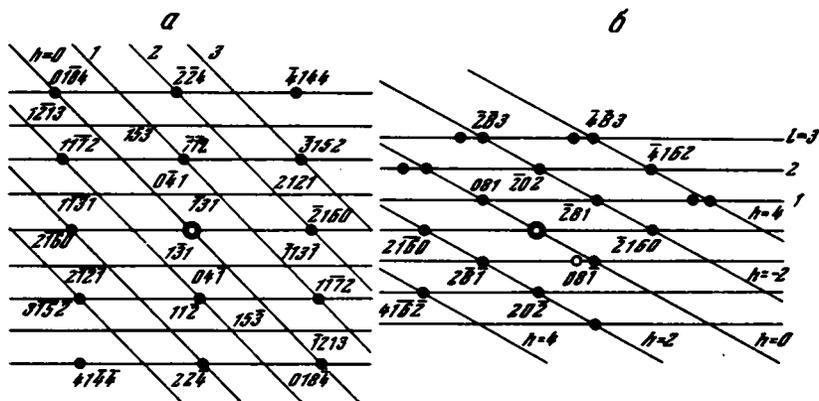


Рис. 79. Схема распределения узлов обратной решетки Na-Mg – трехрядного силиката  
 а – в плоскости (1629)\*, б – в плоскости (818)\*

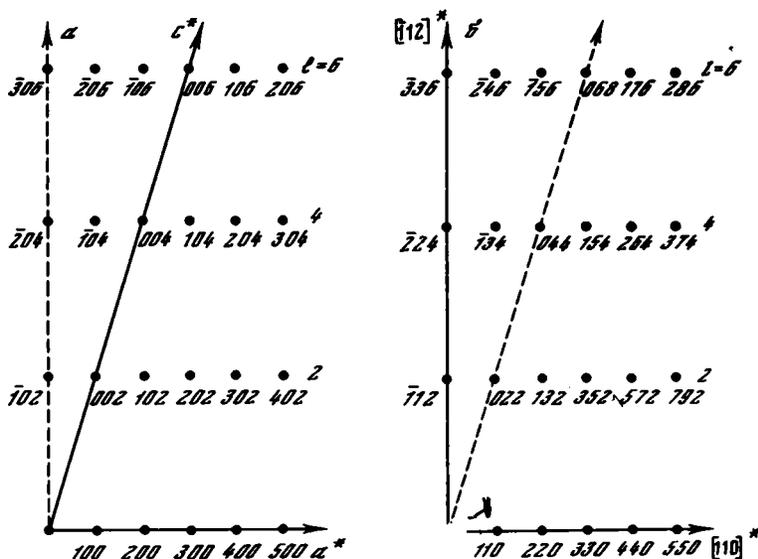


Рис. 80. Распределение узлов обратной решетки моноклинных силикатов с разной пространственной симметрией

а – в плоскости (010)\*, когда пр. гр.  $P2_1/c$ ; б – в плоскости (111)\*, когда пр. гр.  $C2/c$

решетке, хотя в частном случае расположение этих рефлексов может описываться прямоугольной центрированной ячейкой (если  $a^* = 2c^* \cos \beta^*$ ). Для рефлексов  $h0l$  ортогональных разновидностей ленточно-цепочечных силикатов нет ограничений на значения  $h$ .

При индцировании экспериментальных электрограмм может возникнуть ряд трудностей. Для ортогональных разновидностей амфиболов значения параметров  $a$  и  $b$  различаются не слишком сильно, поэтому следует иметь в виду, что если распределение рефлексов  $h0l$  характеризуется примитивной прямоугольной ячейкой, то для рефлексов  $okl$  выполняется условие  $k + l = 2n$ .

Для моноклинных трехрядных силикатов определенного катионного состава значения  $d(110)$  и  $d(100)$  могут оказаться очень близкими. Например, джимтомпонит, содержащий в М-позициях структуры только Mg и Fe, имеет  $a \sin \beta = 9,19 \text{ \AA}$ , а для Na-Mg-трехрядного силиката  $d(110) = 9,13 \text{ \AA}$ . В этих условиях лишь в результате тщательного измерения межплоскостных расстояний на анализируемой электрограмме можно различить, какая из плоскостей обратной решетки (010)\* или

( $\bar{1}\bar{1}1$ )\* совпадает со сферой отражения. В качестве примера рассмотрим схему электронограммы, приведенную на рис. 80, а. Распределение рефлексов на ней отражает плоскость (010)\* моноклинного трехрядного силиката с пр. гр.  $P 2_1/c$  и параметрами  $a = 9,58$ ,  $c = 5,23 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106^\circ$ . Как уже упоминалось, при этом должны отсутствовать слоевые линии с  $l = 2n + 1$ , но нет ограничений на значения  $h$ . С другой стороны, практически такое же распределение рефлексов получается на дифракционной картине от кристалла с трехрядной структурой и пр. гр.  $C 2/c$ , если сфера отражения счет плоскость обратной решетки ( $\bar{1}\bar{1}1$ )\*. На рис. 80, б показано схематичное распределение узлов на этой плоскости, рассчитанное для параметров  $a = 10,132$ ,  $b = 27,12$ ,  $c = 5,278 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106,9^\circ$ .

**О п р е д е л е н и е п а р а м е т р о в я ч е е к.** Для определения параметров ячейки и симметрии структуры того или иного конкретного микрорекристалла требуется получить набор различных рациональных сечений его обратной решетки. Как уже упоминалось, с практической точки зрения важен случай получения серии электронограмм с общим узловым рядом. Рассмотрим моноклинный кристалл трехрядного силиката с хорошо развитой гранью (100). При совпадении пучка электронов с осью  $a^*$  получена электронограмма, содержащая рефлексы  $oko$  и  $\bar{2}k3$  на нулевой и третьей слоевых линиях соответственно (табл. XV, 1). Период повторяемости вдоль оси  $b^*$  равен  $0,074 \text{ \AA}^{-1}$ . Поворот кристалла вокруг оси  $y^*$  на  $20^\circ$  относительно исходного положения привел к появлению электронограммы, содержащей прямоугольную сетку рефлексов, которая была принята за координатную плоскость обратной решетки (100)\* (табл. XIV, 1). Таким образом, легко фиксируются величина  $c^*$  и угол  $a^*$ .

Обратим теперь внимание на то, что от моноклинных базоцентрированных решеток возможен переход к объемноцентрированным, если направление [101] исходной решетки принять за новую координатную ось  $a$  и изменить направление оси  $c$  на противоположное [матрица преобразования параметров имеет вид:  $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ ]. Следовательно, направление [101] моноклинных базоцентрированных решеток относится к важнейшему кристаллографическому направлению, и в обратной решетке ему перпендикулярна плоскость (101)\*, содержащая узлы  $\bar{h}kh$ . Если поворачивать кристалл вокруг оси  $b^*$  до совпадения первичного пучка с направлением [101], то электронограмма, очевидно, будет состоять из линейных рядов рефлексов с индексами  $oko$ ,  $\bar{1}k1$ ,  $\bar{2}k2$  на нулевой, первой, второй и так далее слоевых линиях. Из-за того, что для всех моноклинных ленточно-цепочечных силикатов значения  $d(001)$  и  $d(\bar{1}01)$  очень близки между собой, расстояние между слоевыми линиями на электронограмме с рефлексами  $okl$  практически такое же, как на электронограмме с рефлексами  $\bar{h}kh$ .

Действительно, после поворота кристалла вокруг оси  $b^*$  относительно исходного положения (первичный пучок совпадает с осью  $a^*$ ) на  $13^\circ$  в противоположную сторону по сравнению с его предыдущим вращением получена электронограмма, вновь содержащая прямоугольную сетку рефлексов, но уже с центрированным мотивом их распределения (табл. XIII, 2). Это свидетельствует о том, что истинная периодичность вдоль оси  $b^*$  равна  $0,037 \text{ \AA}^{-1}$ . Распределение узлов обратной решетки в плоскости (010)\*, проходящей через начало координат, получим с помощью совкупности трех прямых, выходящих из одного центра; на каждой из них нанесены позиции рефлексов, которые они занимали вдоль прямых  $[\bar{2}03]^*$ ,  $[001]^*$  и  $[\bar{1}01]^*$  на только что рассмотренных трех электронограммах. Как видно на рис. 78, а, наблюдаемые погасания свидетельствуют о базоцентрированной ячейке и пр. гр.  $C 2/c$ . Полученных данных достаточно, чтобы определить параметры ячейки исследуемого кристалла.

То обстоятельство, что пространственная симметрия ленточно-цепочечных структур при заданной четности числа тетраэдрических цепочек в кремнекислородных лентах ограничена, как правило, лишь четырьмя федоровскими группами, делает возможным определение симметрии анализируемых монокристаллов по сравнительно небольшому набору электронограмм. В частности, моноклинные разновидности ленточно-цепочечных силикатов легко различаются по электронограммам, соот-

ветствующим плоскости (100)\*. В качестве примера табл. XIII, 1 и X, 3 содержат электронограммы амфибола с пр. гр.  $P 2_1/m$  ( $k = 2n$  только для рефлексов  $oko$ ) и пр. гр.  $C 2/m$  ( $k = 2n$  для всех  $okl$ ).

Выше отмечалась легкость определения четности числа тетраэдрических цепочек в 2 : 1 стержнях по особенностям распределения рефлексов  $hol$ . В ортогональных разновидностях ленточно-цепочечных силикатов особую роль играют электронограммы, отображающие плоскость (001)\*. Из-за морфологических особенностей кристаллов волокнистых разновидностей получение таких электронограмм возможно лишь с использованием ультратонких срезов или выполнением другой подходящей операции, позволяющей получать тонкие вдоль оси  $c$  препараты. На практике можно использовать способ, описанный выше, и заключающийся в получении серии электронограмм при вращении кристалла вокруг оси  $c$ . Обработка этих данных дает возможность обнаружить основные особенности распределения рефлексов  $hko$  и таким образом позволяет различать проторазновидности ( $h + k = 2n$ ) от других ортогональных модификаций ( $h = 2n$ ) ленточно-цепочечных структур. При интерпретации электронограмм от волокнистых соединений следует учитывать, что ряд их геометрических особенностей такой же, как и дифракционных картин слоисто-ленточных силикатов. Пальгорскиты и амфиболы имеют близкие значения параметров  $b$  и  $c$ , их моноклинные разновидности характеризуются базоцентрированными ячейками и пр. гр.  $C 2/m$ . Геометрия распределения рефлексов  $okl$  у этих минералов одинакова, наиболее четко они различаются по электронограммам, содержащим рефлексы  $hol$ , из-за существенной разницы в их параметре  $a^*$ . Соответственно сепиолиты и трехрядные силикаты также имеют близкие значения параметров  $b$  и  $c$ . Вновь необходимо получить по крайней мере две электронограммы, отражающие распределение рефлексов в двух рациональных плоскостях обратной решетки.

Эффекты двойникования и их проявления в точечных электронограммах. Кристаллам с ленточно-цепочечной структурой свойственны разнообразные формы нарушений свойств однородности и периодичности. Природу дефектов в пироксенах и амфиболах изучали методами микродифракции и электронной микроскопии высокого разрешения многие авторы [23, 83, 89, 132]. Различные нарушения в кристаллах синтетических трехрядных силикатов и их проявления на точечных электронограммах обсуждались в [22—24]. Ниже рассматриваются различные аспекты изучения реального строения кристаллов волокнистых ленточно-цепочечных силикатов на основании анализа их дифракционных картин. Особое внимание при этом, естественно, уделяется кристаллам с трехрядной ленточно-цепочечной структурой.

В табл. XV, 4 приведена точечная электронограмма от микрокристалла трехрядного силиката, полученная при совпадении первичного пучка с направлением оси  $b$ . Четко видны две системы косоугольных сеток рефлексов, каждая из которых характеризуется ячейкой с параметрами  $a^* = 1/9,30$ ,  $c^* = 1/5,0 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\beta^* = 70,4^\circ$ , которые достаточно точно соответствуют значениям  $a$ ,  $c$  и  $\beta$  Со-содержащего трехрядного силиката. При этом практически точно выполняется условие  $c^* \cos \beta^* = 0,625 a^*$ , в соответствии с чем рефлексы от двух косоугольных сеток имеют общие узлы не только на нулевой, но и на четвертой слоевой линии. Отсутствие рефлексов на слоевых линиях с нечетными  $l$  свидетельствует о наличии плоскости  $c$ , но пр. гр.  $P 2_1/c$ , поскольку нет погасаний среди рефлексов с  $h = 2n + 1$ . Очевидно, что наличие двух систем отражений обусловлено когерентным срастанием двух индивидов, сдвоенных по плоскости (100).

Механизм образования двойника легко представить с помощью проекции структуры, изображенной на рис. 81. В простейшем случае структурные фрагменты индивидов связаны плоскостью скользящего отражения  $c$ , проходящей через тетраэдрические ленты смежных 2 : 1 стержней так, как показано на рис. 81. При этом ориентировки октаэдров 2 : 1 стержней, расположенных выше и ниже плоскости двойникования, взаимно противоположны, что отражено на рисунке 81 сменой знаков  $+$  на  $-$ . В проекции вдоль оси  $b$  двойникованные индивиды имеют одинаковую ориентацию осей  $c$ , а их оси  $a$  связаны зеркальной плоскостью симметрии  $m$ .

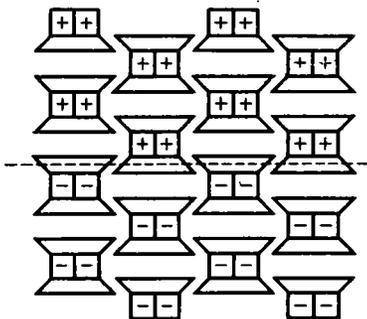


Рис. 81. Схемы, иллюстрирующие структурный механизм образования двойника с плоскостью двойникова-ния (100)

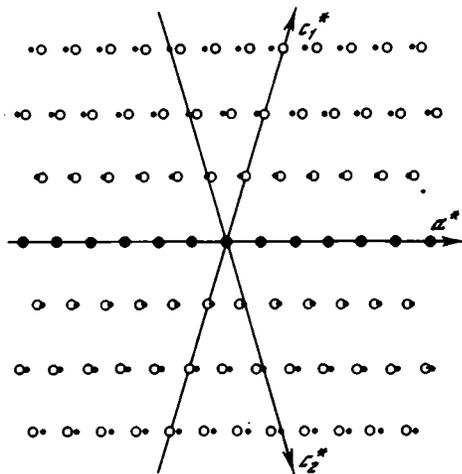


Рис. 82. Совмещенные проекции вдоль оси  $b^*$  обратных решеток сдвойникованных индивидов в кристалле Na-Mg-трехрядного силиката

Рассмотрим подробнее рис. 82, на котором изображены совмещенные проекции обратных решеток вдоль оси  $b^*$  от сдвойникованных индивидов Na-Mg-трехрядного силиката. Хорошо видно, что плоскость (100)\* одного индивида близко примыкает к плоскости (101)\* другого и наоборот. В этих условиях при направлении пучка электронов параллельно оси  $a$  одного индивида на электронограмме наряду с рефлексами  $okl$  проявляются одновременно отражения  $\bar{h}kh$  от другого индивида. При повороте кристалла вокруг оси  $b$  на угол  $31^\circ$  сфера отражения совпадает с плоскостью (101)\* первого индивида и одновременно будет близко примыкать к (100)\* плоскости другого. В результате получится электронограмма, практически идентичная исходной.

В качестве примера в табл. XIV, 2 приведена электронограмма от равнотолщинного двойника, содержащая рефлексы  $okl$  одного индивида и  $\bar{h}kh$  другого. Характер распределения дифракционных пятен на ней практически такой же, какой должен наблюдаться на точечной электронограмме, отображающей сечение (100)\* обратной решетки трехрядного силиката с примитивной ячейкой.

То, что анализируемый кристалл представлен двойником, каждый из индивидов которого характеризуется пр. гр.  $C 2/c$ , подтверждают особенности распределения интенсивностей рефлексов. Среди рефлексов  $okl$  трехрядного силиката обычно резко выделяются по интенсивности отражения с  $k = 6n$ , расположенные на слоевых линиях с четными  $l$ , и отражения с  $k \neq 6n$ , расположенные на слоевых линиях с  $l = 2n + 1$  (табл. XIV, 1). Напротив, среди рефлексов  $\bar{h}kh$  на первой слоевой линии наиболее сильны отражения с  $k = 6n + 3$ . Совместное наложение дифракционных картин от двух индивидов вполне удовлетворительно соответствует наблюдаемой дифракционной картине за исключением того, что на ней отсутствуют рефлексы  $oko$  и  $ok2$  с  $k = 2n + 1$ . Появление "запрещенных" рефлексов на экспериментальной электронограмме связано, очевидно, с эффектами вторичной дифракции, когда дифракционный луч одного индивида проявляет себя как первичный при прохождении через кристалл другого индивида, т.е. участвует наряду с исходным первичным пучком в создании дифракционной картины этого другого индивида.

В качестве примера на рис. 83 схематично изображены три дифракционные картины, две из которых соответствуют точечно электронограммам индивидов двойника при совпадении первичного пучка с направлениями  $[100]$  и  $[101]$  соответственно. Представим, что первичный пучок распространяется вдоль оси  $a$  одного индивида и сильный рефлекс  $021$  оказался первичным для другого индивида. В этом случае дифракционную картину второго индивида, отображающую плоскость (101)\*, следует наложить на точечную электронограмму первого таким образом, чтобы реф-

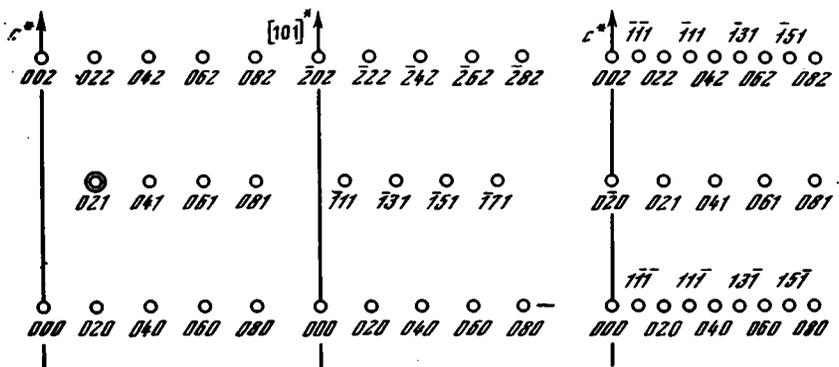


Рис. 83. Появление запрещенных рефлексов на электронограмме двойника из-за вторичной дифракции

лекс 021 оказался в начале координат плоскости  $(101)^*$ . Как видно на рис. 83, в, результирующая дифракционная картина содержит на слоевых линиях с четными значениями  $l$  "запрещенные" рефлексы с  $k = 2n + 1$ . Очевидно, что в качестве первичных могут оказаться любые из  $okl$  рефлексов первого индивида, и порожденные ими рефлексы другого индивида обусловят появление дополнительных рефлексов на дифрактограмме первого индивида. Совершенно аналогично в качестве первичных могут выступать сильные рефлексы  $\bar{h}kh$  ( $h = k = 2n + 1$ ) одного индивида, которые будут порождать отражения  $okl$ , что также приведет к появлению "запрещенных" рефлексов.

Отметим некоторые особенности проявления эффектов двойникования, когда в отличие от только что рассмотренного случая соотношение  $c^* \cos \beta^* / a^*$  значительно отличается от  $1/2$ . Рассмотрим дифракционные картины, полученные от двойникованных микрокристаллов фторкупферита, для которого  $c^* \cos \beta^* / a^* = 0,38$ . Эффект двойникования наглядно виден на электронограмме, приведенной в табл. VI, 2, где легко выделяются две "моноклинные" сетки рефлексов. По расстоянию между рефлексами  $hko$  на первой слоевой линии нетрудно определить их индексы (130, 260 и т.д.). Рефлексы одной сетки на слоевых линиях с  $l \neq 0$  имеют индексы  $n3nl$ , а другой —  $n - 1, 3n + 1, l$ . Угол между векторами  $[130]^*$  и  $[001]^*$  в соответствии с метрикой решетки равен  $96^\circ$ .

Эффект двойникования четко проявляется и в том случае, когда сфера отражения сечет плоскости  $(100)^*$  или  $(101)^*$  одного из двойников. В табл. XII, 2, 3 приведены две электронограммы двойника фторкупферита при двух разных ориентировках одного и того же микрокристалла. Формально обе электронограммы характеризуются одинаковой геометрией расположения рефлексов, но резко отличаются по распределению интенсивностей. На одной электронограмме сильные рефлексы образуют сетку с примитивной прямоугольной ячейкой, аналогичную распределению рефлексов  $okl$  с  $k = 2n$  для базоцентрированной кристаллической решетки амфибола. Слабые рефлексы также образуют прямоугольную сетку, и формально их можно рассматривать как рефлексы  $okl$  с  $k = 2n + 1$ .

Таким образом, при данной ориентировке кристалла первичный пучок совпадал с осью  $a$  по крайней мере для одного из индивидов двойника. После поворота кристалла на  $31^\circ$  вокруг оси  $b$  следовало ожидать совпадения первичного пучка с направлением  $[101]$  того же самого индивида (см. рис. 72). Действительно, на полученной при данной ориентации кристалла электронограмме сильные рефлексы распределены в соответствии с центрированной прямоугольной сеткой, и им могут быть приписаны индексы  $\bar{h}kh$ .

Происхождение слабых рефлексов проще всего связать с эффектом двойникования индивидов по плоскости  $(100)$  (рис. 81). На рис. 72 изображено наложение проекции обратных решеток каждого из сдвойникованных индивидов. Нетрудно видеть, что когда первичный пучок совпадает с направлением оси  $a$  одного индивида, сфера отражения проходит вблизи узловых рядов  $\bar{1}k1, \bar{2}k3, \bar{3}k4$  решетки другого

индивида. Расположение рефлексов  $ok3$  и  $\bar{2}k3$  на третьей слоевой линии для базоцентрированной решетки должно быть одним и тем же. Поэтому при данной ориентировке двойника на электронограмме следовало ожидать появления дополнительных рефлексов с  $k = 2n + 1$  только на первой и четвертой слоевых линиях.

На экспериментальной дифракционной картине "запрещенные" рефлексы наблюдаются на всех слоевых линиях, включая нулевую. Очевидно, что их появление связано с эффектом вторичной дифракции. Как и в рассмотренном случае трехрядного силиката, сильные отражения  $ok1$  одного индивида могут оказаться первичными для другого, возбуждая отражения  $\bar{1}k1$ . Эти последние будут располагаться на второй слоевой линии дифракционной картины первого индивида, симулируя появление отражений  $oko$ ,  $ok2$  с  $k = 2n + 1$ . При падении пучка электронов вдоль  $[101]$  одного индивида сфера отражения будет проходить вблизи узловых рядов  $ok1$ ,  $1k3$ ,  $1k4$  обратной решетки другого индивида (рис. 72). Очевидно, что в этом случае наряду с отражениями  $\bar{h}kh$  на дифракционной картине вновь должны наблюдаться дополнительные рефлексы на первой и четвертой слоевых линиях. Комбинация векторов обратной решетки  $\bar{1}k1$ ,  $\bar{4}k4$  одного индивида с векторами  $ok1$ ,  $1k4$  другого приведет к появлению запрещенных рефлексов с  $k = 2n + 1$  на четных слоевых линиях и с  $k = 2n$  на нечетных слоевых.

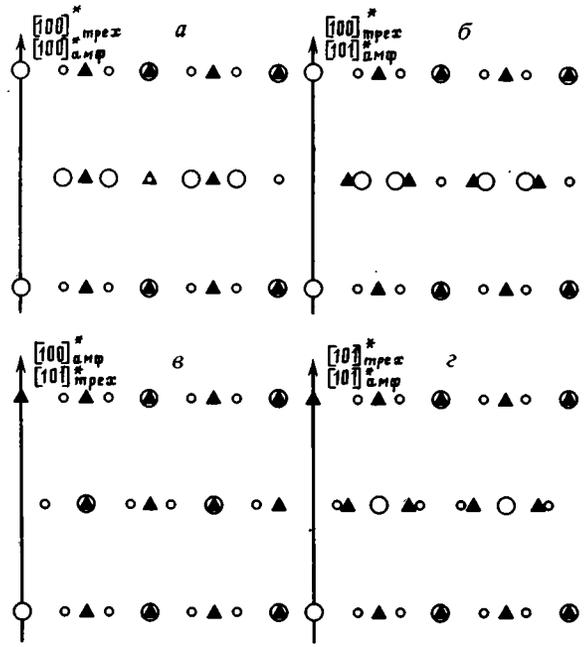
Таким образом, эффект двойникования легко устанавливается не только из анализа дифракционных картин, содержащих рефлексы  $hol$ , но и по особенностям распределения отражений  $okl$  и  $\bar{h}kh$ . Отметим, что двойникование нарушает когерентность кристалла в направлении оси  $a^*$ . Естественно поэтому, что частое двойникование в одном кристалле фактически приводит к уменьшению размеров областей когерентного рассеяния вдоль оси  $a^*$ , что находит свое отражение в вытягивании узлов обратной решетки параллельно этой оси. Именно с этим связана вытянутость рефлексов  $hol$  вдоль слоевых линий, часто фиксируемая на электронограммах. По этой же причине на экспериментальных дифракционных картинах наблюдаются рефлексы  $hkl$  даже при заметном отклонении сферы отражения от центра соответствующего узла обратной решетки.

Срастание двух- и трехрядных ленточно-цепочечных силикатов, явление смешанорядности, проявление этих эффектов в дифракционных картинах. Возможность срастания в одном микрокристалле двух индивидов, представленных амфиболом и трехрядным силикатом, была установлена нами при изучении кристаллов синтетических и природных асбестов [51]. На рис. 84 изображены четыре типа ожидаемых точечных электронограмм, отражающих различные способы сочленения трех- и двухрядных индивидов в едином кристалле, а также различные ориентировки последних по отношению к первичному пучку электронов. Если двух- и трехрядные составляющие срастаются таким образом, что их одноименные оси ориентированы одинаково, то при совпадении пучка электронов с их осью  $a$  должна наблюдаться дифракционная картина, показанная на рис. 84, а, а при его направлении вдоль  $[101]$  — электронограмма, схема которой показана на рис. 84, г. Если рассматриваемые индивиды сочленяются таким образом, что направление  $[101]$  одного из них совпадает с направлением  $[100]$  другого, то соответствующие два типа возможных электронограмм, отличающихся ориентациями сростка по отношению к первичному пучку, схематично изображены на рис. 84, б, в.

Систематический анализ экспериментальных данных показывает, что явление срастания в одном кристалле двух- и трехрядных силикатов сравнительно широко встречается как среди продуктов синтеза асбестов, так и среди природных волокнистых образований, особенно в тех случаях, когда параметры обеих составляющих таковы, что для них выполняется соотношение  $a^* = 2c^* \cos \beta^*$ . При этом во всех случаях отмечается одна и та же закономерность: направление  $[100]$  одной составляющей совпадает с направлением  $[101]$  другой.

Типичные дифракционные картины, отображающие сросток двух индивидов с разными структурными типами, представлены в табл. XVI, 1 и XVП, 2. Ее сравнение со схемами, показанными на рис. 84, свидетельствует о том, что в данном случае первичный пучок совпадает с осью  $a$  трехрядного силиката и направлением  $[101]$

Рис. 84. Схемы электронограмм от сростка двух- и трехрядного силикатов в зависимости от способа их сочленения и ориентировки по отношению к первичному пучку



амфибола. По внешнему виду электронограмма, отображающая эффект двойникования трехрядного силиката (табл. XIV, 2), весьма напоминает распределение рефлексов, которое должно наблюдаться на дифракционной картине от сростка двух- и трехрядного силикатов при совпадении первичного пучка с их осью  $a$  (рис. 84,  $a$ ). Однако отмеченные выше особенности распределения интенсивностей рефлексов свидетельствуют о том, что рассматриваемая электронограмма отражает эффект двойникования. Кроме того, при повороте кристалла вокруг оси  $y^*$  и совпадении первичного пучка с направлением  $[101]$  одного из индивидов двойника

наблюдалась дифракционная картина, близкая к исходной электронограмме, когда первичный пучок электронов был направлен вдоль оси  $a$  того же самого индивида. Если бы анализируемый кристалл представлял сростки двух структурных типов, то после соответствующего его поворота вокруг оси  $b$  должна была наблюдаться электронограмма, показанная на рис. 84,  $г$ .

Для того чтобы уяснить механизм образования сростков, следует иметь в виду следующие два обстоятельства. Во-первых, сочленение 2 : 1 стержней в единый структурный мотив одинаково в пироксенах, амфиболах и трехрядных силикатах. Следовательно, сочленение колонок 2 : 1 стержней, образованных двух- и трехрядными кремне-кислородными лентами, принципиально не отличается от сочленения колонок 2 : 1 стержней с одинаковым числом тетраэдрических цепочек в лентах. Второе важное обстоятельство связано с тем, что в случае моноклинных разновидностей наиболее естественным является такой способ сочленения разных структурных типов, при котором октаэдры 2 : 1 стержней разной ширины имеют одинаковую ориентировку. В то же время, как более подробно показано ниже, при одинаковой ориентировке октаэдров и сохранении базоцентрированности решеток обеих составляющих их когерентное сочленение происходит таким образом, что направление  $[100]$  амфибола совпадает с направлением  $[101]$  трехрядного силиката и наоборот. С этим и связана отмеченная выше закономерность в появлении электронограмм только двух типов.

Для многих точечных электронограмм, содержащих рефлексы  $okl$ , типична вытянутая форма последних вдоль оси  $b^*$ . Природа этого эффекта рассмотрена Чиселлом [89], который высказал предположение, что в структуре амфибола возможны встройки колонок 2 : 1 стержней, ширина кремнекислородных лент которых отличается от ширины лент в 2 : 1 стержнях матрицы. Естественно, что внедрение таких колонок приведет к уменьшению областей когерентного рассеяния вдоль оси  $b$ . Чем чаще будут встречаться "чужеродные" колонки 2 : 1 стержней, тем меньше размер областей когерентного рассеяния, тем больше вытянутость узлов обратной решетки параллельно направлению  $[010]^*$ .

В.А. Дриц с соавторами [23] обнаружили аналогичный дифракционный эффект и в структурах трехрядных силикатов разного состава. Типичная дифракционная картина от микрокристалла трехрядного силиката, содержащего встройки 2 : 1

стержней разной ширины, представлена на табл. XVI, 2. Совершенно очевидно, что количественная интерпретация наблюдаемого эффекта, которая позволила бы на основании анализа распределения интенсивностей вдоль узловых рядов с постоянными  $hk$  установить ширину "чужеродных" стержней, их концентрацию и способ распределения в матрице кристалла, — сложная проблема. В то же время анализ высокоразрешающих изображений, полученных от подобных смещенных кристаллов, позволяет непринужденно и просто решать задачи о реальном строении подобных кристаллов.

#### ПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ НАБЛЮДЕНИЕ СТРУКТУРНОГО МОТИВА ЛЕНТОЧНО-ЦЕПОЧЕЧНЫХ АСБЕСТОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Как уже неоднократно отмечалось, даже в случае анализа минералов с известными структурами однозначная интерпретация электронномикроскопического контраста зависит от многих факторов. В этих условиях представляется важным проведение с помощью электронной микроскопии высокого разрешения систематических исследований минералов, объединяемых общим для них структурным типом. Накопление и обобщение получаемых при этом экспериментальных данных позволит как более уверенно интерпретировать тонкие вариации контраста, так и "узнавать" ту или иную конкретную структуру по электронномикроскопическому изображению, даже если оно получено не в строго оптимальных условиях или в условиях одномерного полосчатого контраста. В данном случае задача сводится к тому, чтобы на примере изучения родственных в структурном отношении ленточно-цепочечных силикатов выяснить ту степень соответствия, которая достигается между структурой и изображением этих объектов, а также обсудить возможные причины наблюдаемых нарушений в двумерной или одномерной периодичности контраста.

Эта работа выполнена совместно с Н.Д. Захаровым и Н.П. Хаджи [24, 28]. В качестве объектов использовались Со-содержащие двух- и трехрядные силикаты ленточно-цепочечного типа, синтезированные во ВНИИСИМС в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CoO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при физико-химических условиях, близких к описанным в [20]. Параметры ячеек этих соединений равны:  $a = 10,0$ ,  $b = 18,0$ ,  $c = 5,27$  Å,  $\beta = 102^\circ$  (амфиболы);  $a = 10,0$ ,  $b = 27,0$ ,  $c = 5,29$  Å,  $\beta = 110^\circ$  (трехрядный силикат).

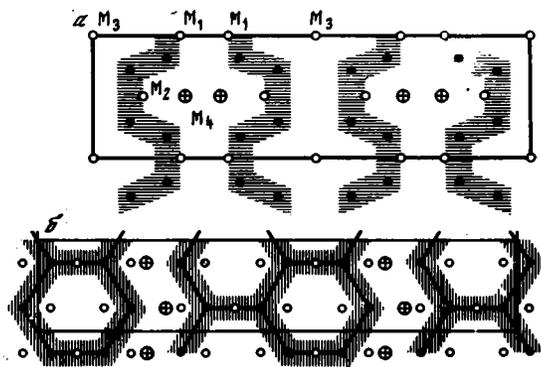
Электронномикроскопический эксперимент проводил Н.Д. Захаров в Институте кристаллографии АН СССР на электронных микроскопах JEM-100В и JEM-100С при дефокусировке  $\Delta f = -900$  и  $-500$  Å соответственно. Апертурная диафрагма устраняла вклад в изображение тех дифракционных пучков, для которых  $d < 2$  Å. Исследуемые микрокристаллы отличались исключительно малой толщиной, не превышавшей 100 Å. Они ориентировались так, чтобы первичный пучок совпадал или был близок с направлением оси  $a$ .

В табл. XVIII, 1 приведен электронномикроскопический снимок, полученный от амфиболового кристалла. Хорошо видно, что контраст на изображении формируется за счет отстоящих друг от друга на расстоянии 4,5 Å параллельных полос, каждая из которых содержит линейный ряд светлых пятен. Полосы вытянуты вдоль оси  $c$ . Полосы из очень светлых пятен, чередуясь вдоль оси  $b$  с полосами из менее светлых, серых пятен, отделены друг от друга черными зигзагообразными линиями. Расстояние между ближайшими полосами 4,5 Å, между каждой парой светлых (или серых) полос равно 9 Å, т.е. ширине амфиболовой ленты, а между центрами соседних светлых (или серых) пятен вдоль каждой полосы равно 5,2 Å, т.е. параметру  $c$ .

На рис. 85,  $a$  изображена проекция структуры моноклинного амфибола (пр. гр.  $C2/m$ ) вдоль оси  $a$ , точнее — показано лишь распределение катионов. Видно, что на качественном уровне соответствие между структурой и изображением можно получить, если принять, что темными линиям соответствуют участки структуры с наибольшей зарядовой плотностью, содержащие на ячейку  $2\text{Co} + 4\text{Si} + 6\text{O}$  (катионы Со заселяют структурные позиции  $M_1, M_2$  и  $M_3$ ).

Рис. 85. Проекция структур вдоль оси  $a$  моноклинного амфибола (а) и моноклинного трехрядного силиката (б)

Заштрихованы участки с повышенной зарядовой плотностью. Светлые и темные кружки соответствуют положениям катионов в  $M_1$  и тетраэдрах



Проблема возникает при выяснении вопроса о том, какие именно элементы структурного мотива ответственны за появление на изображении светлых и серых пятен. Очевидно, что контраст одних полос должен определяться приходившимся на ячейку составом  $2M_4 + 4O$ , а других —  $M_3 + 6O$ . При отсутствии строгого количественного соответствия между плотностью почернения на снимках и величиной электростатического потенциала или зарядовой плотностью на проекции структуры весьма трудно сделать однозначный выбор между рассматриваемыми двумя вариантами.

Интерпретация контраста на электронномикроскопических снимках микрокристаллов трехрядного силиката оказалась более успешной из-за особенностей проекции структуры этой фазы вдоль оси  $a$ . В частности, как видно на рис. 85, б, распределение катионов вблизи границ, разделяющих соседние колонки 2:1 стержней, существенно отличается от характера их распределения в пределах этих колонок. На проекции структуры также отчетливо выявляются параллельные направлению проектирования пустые каналы, которые распределены в пределах трехрядных стержней двумя рядами, смещенными относительно друг друга на  $c/2$ . Электронномикроскопические изображения микрокристаллов трехрядного силиката (табл. XIX, 1) на качественном уровне однозначно соответствуют проекции структуры, если принять, что черные места на изображении соответствуют участкам структуры с наибольшей зарядовой плотностью, заштрихованным на рис. 85, б. Практически непрерывные светлые полосы на изображении соответствуют в структуре "швам", вдоль которых в ленточно-цепочечных силикатах происходит стыковка соседних колонок из 2:1 стержней.

Весьма рыхлая упаковка катионов и анионов в этих участках рассматриваемой структуры наряду со слабой рассеивающей способностью катионов Na, заселяющих позиции  $M_5$ , обусловили столь незначительный вклад дифрагированных электронов в соответствующие места на электронномикроскопических изображениях. Двум параллельным рядам светлых пятен, смещенных относительно друг друга на  $c/2 = 2,6 \text{ \AA}$  и заключенным между каждой парой светлых непрерывных полос, соответствуют проекции пустых каналов, распределенных аналогичным образом в пределах каждого 2:1 стержня.

Очевидно, что при изучении трехрядных ленточно-цепочечных силикатов расшифровке также легко поддается линейный полосчатый контраст, в формировании которого участвуют только рефлексы типа *oko*. При этом самые светлые линии соответствуют границам между 2:1 стержнями, а заключенные между каждой их парой три черные прямые отвечают трем цепочкам тетраэдров, образующих трехрядные кремнекислородные ленты (табл. XX, 1).

Истинный период повторяемости вдоль оси  $b$  четко проявляется на изображениях трехрядных силикатов при такой ориентации их монокристаллов, когда с первичным пучком близко совпадает направление  $[101]$  (табл. XVIII, 3). Между наиболее светлыми, практически непрерывными вдоль оси  $c$  полосами располагаются три ряда черных пятен, распределенных в каждой ленте по гексагональному мотиву. Взаимное расположение пятен можно описать с помощью прямоугольной центрированной ячейки с параметрами  $b = 27$  и  $c = 5,2 \text{ \AA}$  (табл. XVIII, 3). Если же сопоставить анализируемое изображение со структурой трехрядного силиката в проекции вдоль  $[101]$ , то

окажется, что непосредственное соответствие между распределением зарядовой плотности в структуре и распределением контраста на изображении отсутствует. Это пример того, как периодичное распределение контраста на изображении, обусловленное интерференцией дифрагированных пучков, из-за слишком большой толщины микрокристалла и неточной его ориентировки по отношению к первичному пучку имеет лишь весьма грубое приближение к структуре объекта.

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНТРАСТА НА ИЗОБРАЖЕНИЯХ КРИСТАЛЛОВ ЛЕНТОЧНО-ЦЕПОЧЕЧНЫХ СИЛИКАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДЕФЕКТЫ ВОДСЛИ

Выше отмечалось, что одинаковый способ соединения 2:1 стержней допускает возможность внедрения в матрицу кристалла колонок, ширина которых отличается от ширины 2:1 стержней, образующих основной структурный мотив. Такого рода дефекты, получившие название дефектов Водсли, впервые наблюдались в структуре амфибола [132]. Анализ имеющихся в настоящее время экспериментальных данных выявил ряд общих закономерностей в распределении контраста на электронномикроскопических изображениях ленточно-цепочечных силикатов, связанных с присутствием дефектов Водсли, которые нуждаются в подробном обсуждении. Электронномикроскопическое изображение, показанное на табл. XVIII, 2, соответствует фрагменту структуры трехрядного силиката, в матрицу которого "встроена" колонка четырехрядных 2:1 стержней.

Действительно, между полосами, отмеченными на рассматриваемом изображении стрелками и соответствующими в структуре границам между смежными вдоль оси  $b$  2:1 стержнями, находятся четыре черные зигзагообразные полосы, разделенные тремя рядами светлых пятен. Одна из интересных особенностей этого изображения в том, что распределение светлых пятен по одну сторону от "дефектной" области отличается от распределения соответствующих пятен по другую ее сторону смещением вдоль оси  $c$  на  $c/2$ .

Появление таких, своего рода антифазных границ в анализируемой структуре за счет дефекта Водсли становится ясным, если учесть следующую особенность упаковки 2:1 стержней в структурах моноклинных ленточно-цепочечных силикатов. При совмещении направлений одноименных осей оказывается, что октаэдры 2:1 стержней у амфиболов (и у всех ленточных силикатов с четным числом тетраэдрических цепочек в кремнекислородных лентах и пр. гр.  $C 2/m$ ) и пироксенов (и всех ленточно-цепочечных силикатов с нечетным числом цепочек в кремнекислородных лентах и пр. гр.  $C 2/c$ ) ориентированы вдоль оси  $c$  во взаимно противоположных направлениях. Поэтому, как отмечалось, при когерентном сочленении в одном кристалле структурных фрагментов двух- и трехрядных силикатов и одинаковой ориентировке октаэдров всех 2:1 стержней направлению [100] амфибола должно соответствовать направление [101] трехрядного силиката и наоборот. Из-за базоцентрированности проекциям обеих структур вдоль [101] соответствует центрированный мотив распределения электростатического потенциала. В этих условиях можно сформулировать некоторые правила, которым должно подчиняться распределение контраста по разные стороны от дефектных участков структуры в зависимости от четности числа тетраэдрических цепочек, образующих кремнекислородные ленты 2:1 стержней основной структуры и дефектной области.

Пусть анализируется моноклиная структура, 2:1 стержни которой образованы кремнекислородными лентами с нечетным числом тетраэдрических цепочек. Если в матрицу основной структуры внедрилась колонка 2:1 стержней, кремнекислородные ленты которой содержат четное число тетраэдрических цепочек, то, как это видно из рис. 86, две части структуры, разделенные дефектной областью, оказываются смещенными относительно друг друга на  $c/2$  вдоль оси  $c$ . Это происходит из-за появления компоненты "смещения", обусловленной объемноцентрированным распределением электростатического потенциала в дефектной колонке (первичный пучок совпадает с осью  $a$ ). Действительно, в рассматриваемой проекции идентичные точки по обе стороны от дефектной колонки связаны трансляциями, равными  $(\vec{b} + \vec{c})/2$ .

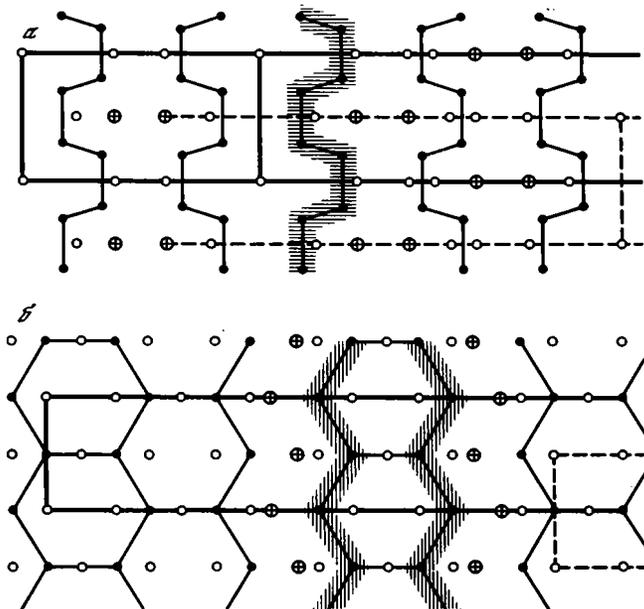


Рис. 86. Структурные схемы, иллюстрирующие смещения одной части структуры относительно другой вдоль оси  $c$  на  $c/2$

$a$  — из-за внедрения колонки пироксеновых 2 : 1 стержней в амфиболовую матрицу; проекция вдоль оси  $a$ ;  $b$  — внедрения колонки амфиболовых 2 : 1 стержней (заштрихованный участок структуры) в матрицу трехрядного силиката. Светлые и темные кружки — позиции катионов в  $M_i$  и тетрадрах

Когда внедренная колонка отличается от других только шириной 2:1 стержней, но не четностью числа составляющих ленты тетраэдрических цепочек, обе части структуры, разделенные дефектной областью, оказываются трансляционно идентичными в том отношении, что решетчатое состояние кристалла сохраняется, если удалить дефект и затем путем параллельного переноса соединить обе части структуры. Например, как видно из табл. XXI, 1, появление в структуре трехрядного силиката колонки девятирядных 2:1 стержней сохранило трансляционную эквивалентность частей структуры по обе стороны от дефектной области.

Если в матрице основной структуры содержится пара смежных колонок с четной рядностью кремнекислородных лент у 2:1 стержней, то вновь части структуры по обе стороны от дефекта оказываются трансляционно идентичными (табл. XIX, 2). При этом число тетраэдрических цепочек в лентах рассматриваемых смежных 2:1 блоков может быть разным. Характерно, что распределение светлых пятен в смежной паре "дефектных" лент подчиняется центрированному мотиву, чем существенно отличается от распределения этих пятен на изображении основной структуры. Перечисленные закономерности четко проявляются в распределении контраста на электронномикроскопических изображениях монокристаллов трехрядного силиката. Табл. XXII демонстрирует пример соответствия между наблюдаемым контрастом и проекцией структуры вдоль оси  $a$ , содержащей наряду с трехрядными дефектные колонки трех- и пятирядных 2:1 стержней.

Рассмотрим случай, когда кремнекислородные ленты 2:1 стержней основной структуры содержат четное число тетраэдрических цепочек. Если в проекциях таких структур вдоль оси  $a$  выделить участки с повышенной концентрацией катионов, то области пониженной зарядовой плотности будут распределены по гексагональному мотиву с расстоянием между центрами 5,2 Å. Особенность такого распределения в том, что по своей геометрии оно не "различает" областей в пределах 2:1 блоков и на границах между ними. Это четко проявляется, например, при анализе проекции структуры амфибола (табл. XVIII, 1). В таких условиях, как уже отмечалось, возникают затруднения при выборе на изображениях линейных участ-

ков, соответствующих границам между соседними 2:1 стержнями. Неоднозначность такого выбора приводит к значительным неопределенностям в интерпретации контраста. Например, Хьюгчисон с соавторами [132] при анализе контраста на изображении амфиболового микрокристалла принимали, что границы между смежными 2:1 стержнями проходят вдоль линейных совокупностей серых пятен (табл. XX, 3; контраст на изображении обратен нормальному).

Такой выбор границ однозначно приводил к выводу о наличии в структуре амфибола пары смежных колонок трехрядных 2:1 стержней. Однако, если в соответствии с полученными выше данными для трехрядного силиката принять, что границы между 2:1 стержнями должны проходить через линейные совокупности черных пятен (в соответствии с обратимостью наблюдаемого контраста), то в рассматриваемом участке структуры более вероятно встройка из двух пироксеновых колонок 2:1 стержней, разделенных колонкой "амфиболовой" ширины. При такой интерпретации контраста легко видеть, что нарушение в периодичном распределении рядов черных пятен состоит не только в их сближении до  $4,5 \text{ \AA}$ , но и в сдвиге одной части изображения относительно другой на  $c/2$  вдоль разделяющей их светлой линии. Появление подобных "антифазных" границ за счет "встроек" в структуру амфибола единичных пироксеновых колонок иллюстрирует рис. 86. Отметим, что авторы указывали на условность приводимой ими интерпретации контраста.

В случае структур с четной рядностью кремнекислородных лент для более четкого выявления границ между смежными 2:1 стержнями целесообразно, по-видимому, получать электронномикроскопические изображения при совмещении первичного пучка с направлением [101]. При этом разница в контрасте изображения, соответствующего 2:1 стержням и границам между ними, должна оказаться наиболее выразительной.

Анализ структур ортогональных ленточно-цепочечных силикатов, содержащих дефекты Водсли, показывает, что в проекции на плоскость (100) для них должны наблюдаться фактически те же самые закономерности в распределении контраста, что и на изображениях их моноклинных разновидностей. При этом, однако, необходимо, чтобы наличие дефектов Водсли не изменяло взаимных ориентировок октаэдров 2:1 стержней, т.е. чтобы их упаковка независимо от ширины кремнекислородных лент в индивидуальных стержнях описывалась одной из двух символических записей, отражающих ориентации октаэдрических лент:  $++--++...$  или  $+--+...$

В некоторых случаях, однако, распределение контраста не подчиняется отмеченным выше правилам. Рассмотрим подробнее контраст на электронномикроскопическом снимке, приведенном на табл. XXIII, 1. В данном случае он формируется из-за закономерного чередования светлых и серых полос, параллельных оси  $c$ , причем между каждой парой светлых полос расположены две серые, разделенные тремя черными зигзагообразными линиями. На первый взгляд распределение контраста на этом изображении мало чем отличается от рассмотренного выше распределения контраста для моноклинных трехрядных силикатов. Действительно, вариации контраста с хорошим приближением описываются с помощью двумерной решетки с прямоугольной ячейкой и параметрами  $5,2$  и  $13,5 \text{ \AA}$ . Отличия касаются прежде всего конфигурации тех мест на изображении, которым соответствуют зоны стыковки смежных 2:1 стержней (сравните табл. XIX, 1 и XXIII, 1). В последнем случае рассматриваемые участки хотя и самые светлые по плотности почернения, но все же ближе к тому, что наблюдалось на изображениях амфиболов. Однако при такой трактовке контраста пришлось бы предполагать, что первичный пучок совпадает с направлением [101] трехрядного силиката, а это нашло бы свое отражение в появлении центрированного распределения контраста с периодом вдоль оси  $b$ , равным  $27 \text{ \AA}$ .

Из табл. XXIII, 1 видно, что линейные совокупности самых светлых пятен отвечают границам, разделяющим в рассматриваемой проекции смежные 2:1 стержни. В таком случае пары смежных светлых полос, разделенных расстоянием  $4,5 \text{ \AA}$ , очевидно, соответствуют в кристалле двум граничным зонам, между которыми размещается колонка пироксеновых 2:1 стержней. Из предыдущего рассмотрения следует, что внедрение в матрицу трехрядного силиката колонки пироксеновых 2:1

стержней не должно приводить к взаимным смещениям частей структуры, расположенных по разные стороны от дефектной области, если наличие такого дефекта не изменяет взаимных ориентировок 2:1 стержней. В данном случае, как видно на табл. XXIII, 1, одна часть изображения смещена относительно другой на  $c/2$  вдоль дефектной области. Подобное распределение контраста, по-видимому, связано с тем, что в матрицу моноклинного трехрядного силиката оказались внедрены единичные колонки пироксеновых 2:1 стержней с противоположной по отношению к основной структуре ориентацией октаэдров.

### НЕУПОРЯДОЧЕННЫЕ СМЕШАНОРЯДНЫЕ СТРУКТУРЫ И ИХ РОЛЬ В СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ

Одна из наиболее очевидных причин возникновения дефектов Водсли связана с тем, что во всех ленточно-цепочечных силикатах фактически реализуется один и тот же тип упаковки 2:1 стержней. В этих условиях без нарушения сплошности кристаллов в ленточно-цепочечных силикатах вполне возможно в пределах единого структурного мотива чередование колонок 2:1 стержней разной ширины. Существенно лишь, чтобы в пределах каждой колонки все 2:1 стержни имели одинаковую ширину. Тогда концентрация и ширина дефектных областей может варьировать в очень широких пределах. Если структура того или иного ленточно-цепочечного силиката содержит лишь единичные встройки "чужеродных" колонок 2:1 стержней, то такие дефекты практически не нарушают свойств однородности и периодичности рассматриваемой структуры и ее принадлежности к определенному минеральному виду. Если же в том или ином кристалле вдоль оси  $b$  нерегулярно чередуются колонки 2:1 стержней разной ширины, то формируются своеобразные структурные постройку, которые по аналогии со смешанослойными минералами предлагается называть смешанорядными структурами. Кристаллы с подобными структурами фактически лишены свойств однородности и периодичности, их принадлежность к какому-либо одному минеральному виду становится проблематичной, они характеризуются нестехиометрическим составом, своеобразными дифракционными эффектами и в связи с этим должны быть выделены в самостоятельный структурный тип.

На табл. XXIII, 2 приведено электронномикроскопическое изображение всей площади микрокристалла, распределение полосчатого контраста на котором свидетельствует, что анализируемый кристалл представляет яркий пример смешанорядной структуры с областями когерентного рассеяния вдоль оси  $b$ , не превышающими 3—4 элементарные ячейки. Очевидно, что чередование вдоль оси  $b$  колонок из 2:1 стержней разной ширины должно сопровождаться дифракционными эффектами, по своей природе фактически аналогичными дифракционным эффектам, наблюдаемым от смешанослойных структур [26]. Это означает, что в общем случае узлы обратной решетки в смешанорядных структурах должны быть вытянуты вдоль оси  $b^*$ . Степень вытянутости, характер модуляции интенсивности рефлексов с разными индексами  $h$ ,  $l$  зависят от концентрации дефектов, характера их распределения, ширины чередующихся 2:1 стержней и их рассеивающей способности.

Для того чтобы рассчитать дифракционные эффекты от той или иной смешанорядной структуры, целесообразно колонку 2:1 стержней при каждом данном значении  $u$  выделить в качестве самостоятельной структурной единицы — слоя определенной толщины. В таком случае смешанорядный кристалл можно представить как совокупность уложенных вдоль оси  $b$  "слоев" разной высоты, что фактически приводит к модели смешанослойного кристалла. С помощью метода, во многом аналогичного описанному в [26], можно заранее рассчитать те дифракционные эффекты, которые должны наблюдаться для смешанорядных структур разного строения и состава. Даже на основе интуитивных соображений ясно, что если концентрация дефектов Водсли невелика и они отстоят друг от друга на сравнительно больших расстояниях (5—10 "слоев" основной структуры), то их присутствие приведет лишь к сравнительно небольшому размытию узлов обратной решетки вдоль оси  $b^*$ . Однако чем выше концентрация этих дефектов и чем больше беспорядок в их взаимном размещении, тем сильнее "вытянуты" рефлексы вдоль оси  $b^*$ , тем в меньшей степени моделировано

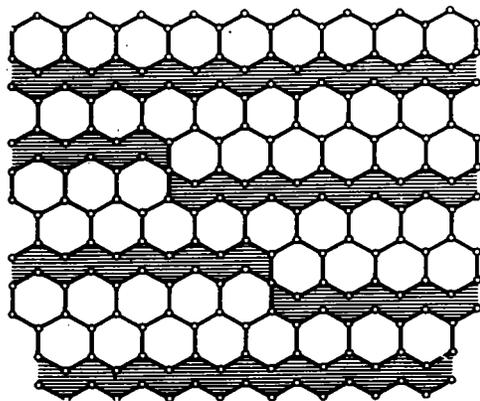


Рис. 87. Схема, иллюстрирующая механизм преобразования в пределах колонки 2:1 стержней одной ширины в стержни другой ширины

в этом направлении распределение их интенсивностей. При этом на дифрактограмме, полученной от большой совокупности микрокристаллов, каждый из которых представлен смешанорядной структурой, будут зарегистрированы дифракционные максимумы с "кажущимися" межплоскостными расстояниями, не соответствующими реальным межплоскостным расстояниям, встречающимся в анализируемых кристаллах.

Очевидно, что смешанорядные структуры играют важную роль в процессе различных преобразований ленточно-цепочечных структур, в том числе при взаимных переходах слоистых силикатов к ленточно-цепочечным и наоборот. Возможность непрерывного структурного преобразования 2:1 стержней разной ширины наглядно иллюстрирует изображение на табл. XXI, 2. Хорошо видно, что полосчатый контраст в верхней части фотографии, отражающей внедрение пары колонок четырехрядных 2:1 стержней в матрицу трехрядного силиката, изменяется по мере перемещения на снимке справа налево так, что колонка четырехрядных 2:1 стержней преобразуется в колонку из трехрядных стержней, тогда как соседние трехрядные стержни переходят в четырехрядные. На рис. 87 дана структурная интерпретация наблюдаемого эффекта. Значение обнаруженной структурной перестройки в том, что ее можно рассматривать как экспериментальное доказательство возможности твердофазного трансформационного преобразования от одного типа ленточно-цепочечных силикатов к другому через серию смешанорядных структур путем последовательного преобразования колонки 2:1 стержней вследствие как уменьшения, так и увеличения ширины кремнекислородных лент.

#### ЛОКАЛЬНЫЕ ВАРИАЦИИ КОНТРАСТА, ОТОБРАЖАЮЩИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ЛЕНТОЧНО-ЦЕПОЧЕЧНЫХ СИЛИКАТОВ

В ряде случаев анализ распределения контраста на высокоразрешающих электронномикроскопических изображениях кристаллов, по-видимому, позволяет судить о кристаллохимических особенностях их реальной структуры.

Негативное изображение на табл. XX, 2 показывает, что в матрицу трехрядного силиката внедрена колонка четырехрядных 2:1 стержней. Особенность распределения контраста на участке изображения, соответствующем дефектной области, состоит в том, что из трех линейных рядов темных пятен средний ряд выделяется по плотности почернения этих пятен. Этот эффект может быть связан с таким распределением катионов в октаэдрических лентях четырехрядных 2:1 стержней, при котором транс-октаэдры, лежащие в собственной плоскости симметрии этих стержней, вакантны. Это возможно при условии, что часть октаэдрических катионов  $Co$  находится в трехвалентном состоянии.

Особенность электронномикроскопического изображения, приведенного на табл. XXII, не только в выявлении чередования колонок 2:1 стержней разной ширины, но и в наличии заметных локальных колебаний контраста в участках, соответствующих, казалось бы, эквивалентным фрагментам структуры. Появление подобных вариаций может свидетельствовать о неупорядоченных единичных или доменных замещениях в тетраэдрах  $Si$  на  $Co^{3+}$  (очень темный контраст), и о вакансиях в октаэдрических или тетраэдрических позициях (очень светлый контраст).

Весьма своеобразный контраст зафиксирован на электронномикроскопических изображениях, показанных на табл. XXIII, 3. Наличие дефектов позволило однозначно осуществить выбор границ, вдоль которых происходит стыковка 2:1 стержней.

Оказалось, что границы между соседними 2:1 стержнями проходят посередине между каждой парой темных полос и их ширина равна 13,5 Å. Каждая тройка линейных рядов пятен темного, серого и темного цвета соответствует трем тетраэдрическим цепочкам, образующим кремнекислородные ленты в 2:1 стержнях структуры. Дефектная область в кристалле образована парой смежных колонок из четырехрядных 2:1 стержней.

Наиболее вероятное объяснение особенностей наблюдаемого контраста связано, по-видимому, с упорядоченным замещением Si на  $\text{Co}^{3+}$  в тетраэдрических цепочках, образующих внешние краевые участки [в плоскости (010) кремнекислородных лент] 2:1 стержней. При этом идеальный состав элементарной ячейки может быть выражен формулой вида  $\text{Co}_1^{2+}(\text{Co}_2^{2+}\text{Co}_3^{3+})[\text{Si}_4\text{Co}_3^{3+}\text{O}_{16}](\text{OH})_2$ . Высокая "рассеивающая" способность атомов Co по сравнению с Si обусловила более значительный "вклад" в изображение тех тетраэдрических цепочек, которые отличались существенным содержанием катионов  $\text{Co}^{3+}$ . Естественно, что подобная трактовка весьма условна, и для ее подтверждения необходимы соответствующие расчеты, поскольку наблюдаемые особенности распределения контраста могут быть обусловлены какими-то неконтролируемыми экспериментальными условиями съемки, толщиной образца, его ориентацией и т.д.

### ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМНЫХ СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ СЛОИСТЫХ, ЛЕНТОЧНО-СЛОИСТЫХ И ЛЕНТОЧНО-ЦЕПОЧЕЧНЫХ СИЛИКАТОВ. РОЛЬ СМЕШАНОРЯДНЫХ СТРУКТУР

Хорошо известно, что в природе широко распространены процессы образования минералов одного структурного типа по матрице минералов другого типа. Например, слоистые силикаты могут трансформироваться в ленточно-цепочечные так же, как ленточно-цепочечные силикаты преобразовываются в слоистые. Механизм этих превращений, весьма сложный и зависящий от многих разнообразных факторов, пока все еще не раскрыт окончательно. Существуют разные пути изучения структурных преобразований, один из которых состоит в моделировании природных процессов в условиях лабораторного гидротермального синтеза. Автор данной работы совместно с Ю.И. Гончаровым, Э.Н. Корытковой, А.Л. Дмитриком и И.П. Хаджи [22, 23, 25, 39, 56] проводили исследования по выявлению механизма образования волокнистых ленточно-цепочечных силикатов, используя методы микродифракции и электронной микроскопии.

При изучении механизма образования трехрядного силиката  $\text{NaMg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$  в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  опыты проводились в интервале температур 200–700° и давлении от 200 до 1000 атм. Ряд опытов проводился с добавкой NaOH (2–7%-ный раствор). Состав исходной шихты соответствовал составу рихтерита  $\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ . Для того чтобы установить последовательность фазовых превращений, опыты проводили, начиная с 200°C, с интервалами в 50–100°. Выяснилось, что при температурах 200–350° синтезируется монтмориллонит с параметрами  $a = 5,24$ ,  $b = 9,10$ ,  $d_{001} = 12,4$  Å и составом  $\text{Na}_{0,28}\text{Mg}_{2,86}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ .

Характерны морфологические особенности микрокристаллов синтезированного монтмориллонита, форма частиц которого закономерно изменяется в зависимости от температуры синтеза. При низких температурах преобладают лентовидные формы, по мере повышения температуры длина лент сокращается, а при температуре более 300°C они имеют изометричную псевдогексагональную форму [21]. Экспериментально было доказано, что трехрядный силикат может образовываться в результате структурных превращений монтмориллонита. Опыт проводился следующим образом. Предварительно при температуре 300° и давлении 200 атм. синтезировали монтмориллонит. Затем опыт прерывали, полученный образец, неотмытый от щелочи, вторично помещали в автоклав и выдерживали при 700°C в течение 5 суток. При этом основная масса микрокристаллов была представлена трехрядным силикатом.

Динамика последовательных стадий образования волокнистых частиц данной фазы исследовалась методами электронной микроскопии и микродифракции. В част-

ности, наблюдались частицы, подобные изображенной на табл. XXI, 3, для каждой из которых характерны два различных дифракционных контраста и две различные дифракционные картины. Эти данные свидетельствуют о наличии в пределах каждого кристалла двух фаз — монтмориллонита и трехрядного силиката. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности образования трехрядного силиката за счет твердофазной реакции по матрице исходного слоистого силиката.

Аналогичные результаты были получены И.П. Хаджи с соавторами [56] при изучении фазообразования в системе  $\text{MgO}-\text{MgF}_2-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ . При  $800^\circ\text{C}$  в этой системе синтезировался практически мономинеральный F-содержащий монтмориллонит, а при более высоких температурах — волокнистые амфиболы различных модификаций. Выяснилось, что волокнистые ленточно-цепочечные силикаты образуются не только в процессе реакций кристаллизации из расплава и газовой среды, но также путем трансформационных преобразований слоистого силиката.

На табл. XXI, 3 видно, что лента новообразованной фазы, возникшая в результате трансформационного преобразования монтмориллонита, может отщепляться от кристалла-матрицы. Характерно, что "закладка" волокнистых фаз может происходить не только по периферии, но и в средней части кристаллов слоистых силикатов. Наличие в одном кристалле двух фаз наиболее часто наблюдается в F-содержащих продуктах синтеза, полученных при температурах  $900-950^\circ\text{C}$ , т.е. в условиях, промежуточных между областями термальной устойчивости слоистых силикатов ( $600-850^\circ\text{C}$ ) и амфиболов ( $1000-1100^\circ\text{C}$ ). Естественно предположить, что при достаточно высоких температурах межслоевая вода "отжимается" из структуры смектита еще до начала процесса трансформационного преобразования. При этом объем ячейки обезвоженного смектита ( $a = 5,3$ ,  $b = 9,1$ ,  $c \approx 9,6 \text{ \AA}$ ) практически ровно в три раза превышает объем ячейки трехрядного силиката ( $a = 5,3$ ,  $b = 27,1$ ,  $c \approx 9,6 \text{ \AA}$ ) и в два раза — объем ячейки амфибола. Поэтому трансформационное превращение практически не сопровождается изменением объема кристаллов.

Зная состав монтмориллонита и соотношение между объемами элементарных ячеек разных фаз, можно записать следующую реакцию:  $3[\text{Na}_{0,28}\text{Mg}_{2,86}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2] + 0,6 \text{ NaOH} = (\text{Na}_{1,4}\text{Mg}_{0,6})_2\text{Mg}_{8,0}\text{Si}_{12}[\text{O}_{30,6}(\text{OH})_{1,4}]_{32}(\text{OH})_4 + 0,6 \text{ H}_2\text{O}$ , свидетельствующую о том, что преобразование смектита в трехрядный силикат не требует сколько-нибудь заметного изменения состава исходного вещества.

Так же просто, как видно на рис. 88, достигается когерентная граница раздела слоистого и ленточно-слоистого силиката. Что касается предположений о механизме рассматриваемого преобразования, то здесь, по-видимому, возможны, как минимум, два альтернативных решения. Во всех случаях, однако, необходимо "разъединение" двумерных 2:1 слоев на дискретные равноширинные стержни. Легче всего такое разъединение слоев на стержни осуществить вдоль поверхностей, через которые проходят плоскости симметрии 2:1 слоев. В этих плоскостях октаэдры делят ребра, образованные ОН-группами, что делает разрыв связей более легким по сравнению с разрывом связей октаэдров, ребра которых образованы атомами кислорода.

Существенно, что между параллельными плоскостями симметрии 2:1 слоев всегда содержится целое число однорядных кремнекислородных цепочек. Кроме того, "разрыв" цепочек легче осуществить по вершинам, находящимся в плоскости симметрии, чем вдоль поверхностей, содержащих двойные оси, связывающие основания тетраэдров в пределах каждой однорядной цепочки. Важная роль в превращении непрерывных 2:1 слоев в дискретные стержни принадлежит протонам, гидроксильным группам и молекулам воды, которые могут служить "посредниками" при компенсации валентностей у 2:1 стержней, находящихся в промежуточном структурном состоянии.

Открытым остается вопрос: сохраняются ли 2:1 стержни и процесс перестройки сводится лишь к их сдвигам и соответствующему перераспределению катион-анионного состава, изменению характера связей на границах упаковки этих стержней или при образовании ленточно-цепочечных структур происходит более дробное деление фрагментов исходной структуры, сопровождающееся, например, инверсией вершин кремнекислородных лент, диффузией октаэдрических катионов и т.д.? Отсутствие на приведенных выше точечных электронограммах (табл. XXI, 3) следов вытянутос-

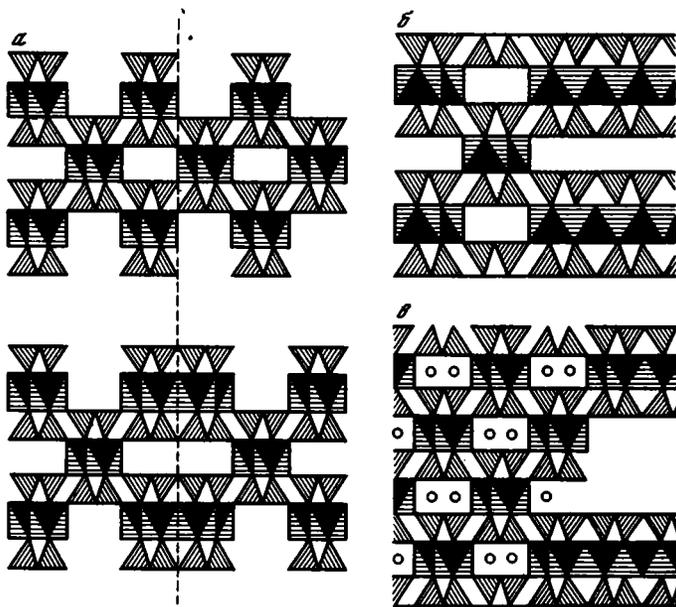


Рис. 88. Схемы, иллюстрирующие плоскостной дефект в структуре пироксенов за счет кристаллографического сдвига или дефекта Водсли (а), когерентную сопряженность структур талька и пироксена (б) когерентную сопряженность монтмориллонита и ленточно-цепочечного силиката (в)

ти рефлексов вдоль оси  $b^*$  указывает на однородное и периодичное строение каждой из дифрагированных фаз.

Интересно сопоставить имеющиеся данные по обратному преобразованию ленточно-цепочечных силикатов в слоистые. Веблен с соавторами [184] обнаружили новые минералы — джимтомпсонит и честерит — среди продуктов преобразования антофилита в тальк. Они отмечают сложный многостадийный характер процесса и выделяют следующую последовательность фазовых превращений: амфибол → неупорядоченная смешанорядная структура из чередующихся двух- и трехрядных 2:1 стержней с преобладанием амфиболов → честерит → неупорядоченная смешанорядная структура из чередующихся двух- и трехрядных 2:1 стержней с преобладанием последних → трехрядный силикат → смешанорядные структуры с многорядными 2:1 стержнями → тальк.

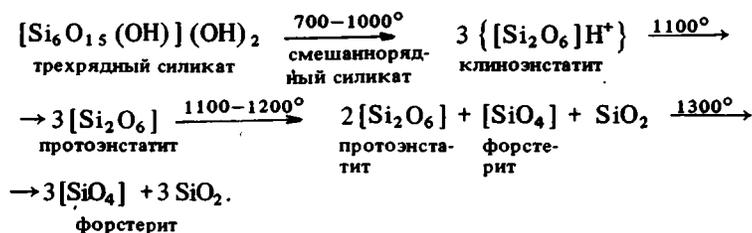
Егглетон [111] детально исследовал топотаксическую реакцию преобразования клинопироксена (геденбергита) в нонтронит. С помощью трансмиссионной электронной микроскопии он исследовал всю серию последовательных превращений — от чистого пироксена через все промежуточные серии до псевдомонокристаллов нонтронита. При этом существование двух фаз устанавливалось по наличию на электронограммах двух дифракционных картин. Последовательность фазовых превращений установлена с помощью электронномикроскопических изображений. Оказалось, что с увеличением степени изменения пироксеновых кристаллов растут домены нонтронита и появляются зародыши новых. При этом установлен гомогенный процесс зародышеобразования нонтронитовой фазы. Показательно, что процесс превращения пироксена в нонтронит протекает при постоянном объеме без возникновения каких-либо дислокаций несоответствия или других типов напряжений на поверхности раздела двух фаз, которые могли бы служить "затравками" для образования новой фазы.

Егглетон [111] полагает, что объединение 2:1 стержней в слоистую структуру происходит с участием операций кристаллографического сдвига, а когерентное сочленение структур нонтронита и пироксена в одном кристалле достигается (после выноса некоторого количества катионов Ca, Mg, Si) способом, схематично изображенным на рис. 88. Первый акт в процессе рассматриваемого преобразования связан

с "высвобождением" катионов Са и удалением их из структуры. Нарушенные связи между колонками однорядных 2:1 стержней позволяют им относительно легко двигаться вдоль (010). Разрушение магнезиальных октаэдров и последовательный вынос из структуры некоторой части магния и SiO<sub>2</sub> создает еще большую "свободу" перемещения для железосодержащих 2:1 стержней, конденсация которых в конце концов приводит к последовательному синтезу фрагментов нонтронитовой структуры. Показательно, что фактически по аналогичному механизму происходило образование монтмориллонита по амфиболу [94].

Вместе с тем, образование смешанорядных структур может происходить по другому механизму. В качестве примера рассмотрим процесс фазовых превращений трехрядного силиката при его нагревании на воздухе. Термическая обработка проводилась в изотермических и изодинамических условиях в интервале температур 0–1300°C. Образец выдерживался при заданной температуре в течение часа с последующей закалкой на воздухе.

При нагревании трехрядного силиката на воздухе он переходит в пироксен, кристаллы которого с дальнейшим увеличением температуры с плавлением переходят в форстерит. Этот процесс подразделяется на ряд стадий и может быть выражен следующим рядом фазовых превращений [21]:



Процесс трансформации происходит без серьезной перестройки и по этой причине не сопровождается экзотермическим эффектом.

Структурно-морфологические изменения трехрядного силиката при нагревании образца до 1200° изучались с помощью методов электронной микроскопии и микродифракции. На табл. XXIV приведены электронномикроскопические изображения частиц исследуемых продуктов при различных температурах термической обработки. Рядом помещены наиболее типичные микродифракционные картины. Хорошо видно, что нагревание образца при 500° не приводит к заметным изменениям строения микромонокристаллов трехрядного силиката. При нагревании до 600° изображения лентовидных кристаллов исходной фазы содержат полосчатый контраст с расстояниями между полосами 80–100 Å.

Микродифракционные картины содержат рефлексы трехрядного силиката, существенно вытянутые вдоль оси *b*\*. Этот эффект может быть следствием уменьшения областей когерентного рассеяния, а также отчасти связан с появлением единичных "зародышей" пироксеновой фазы в виде единичных колонок из однорядных 2:1 стержней (табл. XXIV). При 700°C исходные микрокристаллы уже образованы совокупностью заметно разориентированных и сравнительно коротких кристаллических индивидов, слегка подплавленных и отделенных друг от друга так, что каждый из них представляет дифракционно независимую область когерентного рассеяния. Микродифракционные картины свидетельствуют о том, что при этой температуре произошло образование пироксена. Сильная вытянутость микрокристаллов вдоль оси *b*\* связана, по-видимому, с тем, что процесс не завершился и в пироксеновой матрице содержатся "реликтовые" фрагменты исходной трехрядной структуры. Блочная мозаика микрокристаллов и связанные с ней малые размеры областей когерентного рассеяния лишь усиливают этот эффект. Рентгенографическое изучение данного образца показало, что он представлен в основном клиноэнстатитом.

При нагревании образцов до 800–900°C вначале происходит сплавление отдельных блоков с последующим образованием лентовидных монокристаллов с хорошо выраженными контурами экстинкции. Микродифракционные картины по мере увеличения температуры содержат все более четкие и острые рефлексы, что также под-

черкива возрастающую структурную упорядоченность пироксена (табл. XXIV). Начиная с 1000°C и выше идет интенсивное переплавление кристаллов клиноэнстатита и формирование протоэнстатита [21].

Проанализируем полученные данные в свете структурно-кристаллохимических особенностей трехрядного силиката, а также данных его термического анализа. Первая потеря конституционной воды в образце происходит при 600–650°C. Поскольку при этом не наблюдается заметной перестройки общего структурного мотива, на основании данных электронной микроскопии можно предположить, что на этой стадии происходит делокализация протонов, их перемещение на сравнительно небольшие расстояния вдоль оси *b* с последующим образованием молекул H<sub>2</sub>O и SiO<sub>2</sub> по граничным поверхностям, параллельным (010) и отделенным друг от друга расстоянием 80–100 Å. При этом разрываются связи между смежными колонками 2:1 стержней, принадлежащих соседним волокнам. Освободившиеся катионы Mg могут диффундировать внутрь объемов микроволокон для компенсации дефицита валентностей, образовавшегося в результате удаления протонов.

Такая частично обезвоженная структура, очевидно, не стабильна, и увеличение температуры до 700°C приводит к существенному изменению исходного структурного мотива и формированию структуры клиноэнстатита. Характерно, что при образовании последнего на ДТА отсутствует экзотермический эффект. Это свидетельствует о том, что энергетические изменения, сопровождающие перестройку структуры трехрядного силиката в однорядный, крайне незначительны. Трансформационное преобразование трехрядного силиката в клиноэнстатит осуществляется сравнительно легко в силу следующих обстоятельств.

Из структурной формулы трехрядного силиката видно, что отношение числа катионов Si к суммарному числу атомов O и OH, как и в пироксене, равно 1:3. Процесс делокализации протонов обуславливает появление нестабильной фазы, в которой для образования пироксеновых цепочек тетраэдров с радикалом SiO<sub>3</sub> требуются лишь незначительные смещения катионов Si и анионов исходной структуры. В частности, из каждой колонки трехрядных 2:1 стержней могут возникнуть три колонки однорядных 2:1 стержней лишь путем смещения анионов и катионов центральных однорядных цепочек. Формирование смешанорядных структур может быть связано с тем, что этот процесс осуществляется не одновременно во всем объеме структуры.

Таким образом, реакция образования клиноэнстатита по трехрядному силикату — типично твердофазный трансформационный процесс, который протекает, по-видимому, по другой схеме, чем в рассмотренных выше случаях реализации операций "кристаллографического сдвига".

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Авилос А.С., Имамов Р.М., Пинскер З.Г., Федотов А.Ф.* О влиянии ускоряющего напряжения на интенсивность запрещенного рефлекса  $222\text{Ge}$  при дифракции электронов. — Кристаллография, 1973, т. 18, с. 840.
2. *Амелинск С.* Методы прямого наблюдения дислокаций. М.: Мир, 1968. 438 с.
3. *Белов Н.В.* Классный метод вывода пространственных групп симметрии. — Тр. АН СССР, Ин-т кристаллогр., 1951, вып. 6, с. 25–62.
4. *Белов Н.В.* Структурная кристаллография. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 88 с.
5. *Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. — Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва, 1971, т. 25, вып. 3, с. 200–210.
6. *Бюргер М.* Структура кристаллов и векторное пространство. М.: ИЛ, 1961. 384 с.
7. *Вайнштейн Б.К.* Структурная электронография. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 314 с.
8. *Вайнштейн Б.К., Лобачев А.Н.* О динамическом рассеянии и его использование в структурной электронографии. — Кристаллография, 1961, т. 6, вып. 5, с. 763–765.
9. *Вайнштейн Б.К.* Эмпирический закон рассеяния в структурной электронографии. — Кристаллография, т. 6, в. 6, 1961, с. 965–967.
10. *Вильсон Д.* Оптика рентгеновских лучей. М.: Физматгиз, 1951. 144 с.
11. *Врублевская З.В., Звягин Б.Б., Федотов А.Ф.* Сопоставление триклинных ячеек при заданной координатной плоскости решетки. — Кристаллография, 1974, т. 19, вып. 4, с. 730–732.
12. *Гончаров Ю.И., Дриц В.А., Александрова В.А.* О новом структурном типе цепочечных силикатов, полученном в системе  $\text{NaF}-\text{MgF}_2-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ . — В кн.: 9-е Всес. совещ. по эксперим. минералогии и петрографии. Тез. докладов. Иркутск: 1973, с. 217–218.
13. *Гончаров Ю.И., Дриц В.А., Хаджи И.П., Александрова В.А.* Термическое исследование искусственного гидроксиласбеста. — В кн.: 5-е Всес. совещ. по термоанализу. Новосибирск: 1973, с. 181–182.
14. *Горшков А.И.* Применение микродифракции электронов для получения базальных рефлексов от пластинчатых слоистых силикатов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 3, с. 115–120.
15. *Горшков А.И., Дриц В.А., Соколова Г.В.* Изучение сверхпериодичности смешанных слоистых структур с помощью метода микродифракции электронов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 3, с. 76–83.
16. *Григорьева Л.Ф., Макарова Т.А., Корыткова Э.Н., Чигарева О.Г.* Синтетические амфиболовые асбесты. Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1975. 249 с.
17. *Дриц В.А.* Структурно-кристаллохимические закономерности строения слоистых силикатов. — В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975, с. 35–50.
18. *Дриц В.А., Александрова В.А.* К вопросу о кристаллохимической природе палыгорскитов. — Зап. Всес. минерал. о-ва, 1966, ч. 95, вып. 5, с. 551–560.
19. *Дриц В.А., Александрова В.А.* Уточнение кристаллической структуры талька. — В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, с. 99–104.
20. *Дриц В.А., Гончаров Ю.И., Александрова В.А., Дмитрик А.Л.* О новом типе ленточных силикатов. — Кристаллография, 1974, т. 19, вып. 6, с. 1186–1193.
21. *Дриц В.А., Гончаров Ю.И., Хаджи И.П.* Условия образования и физико-химические свойства трехрядного ленточного силиката с радикалом  $\text{Si}_6\text{O}_{16}$ . — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 7, с. 32–41.
22. *Дриц В.А., Дмитрик А.Л., Гончаров Ю.И., Хаджи И.П.* Микродифракционные исследования цепочечных силикатов  $\text{NaMg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_8$  и  $\text{Na}_{1,3}\text{Mg}_{4,7}\text{Si}_6\text{O}_{16}\text{F}_2$ . — В кн.: Материалы 9-й Всес. конф. по электронной микроскопии. М.: Наука, 1973, с. 91–92.
23. *Дриц В.А., Дмитрик А.Л., Хаджи И.П.* Микродифракционное изучение волокнистых силикатов с ленточно-цепочечной структурой. — В кн.: Материалы 10-й Всес. конф. по электронной микроскопии. М.: Наука, 1976, с. 322–323.
24. *Дриц В.А., Захаров Н.Д., Хаджи И.П.* Прямое наблюдение структурного мотива ленточно-цепочечных силикатов методом электронной микроскопии высокого разрешения. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 11, с. 82–89.
25. *Дриц В.А., Корыткова Э.Н., Дмитрик А.Л., Александрова В.А.* Синтез слюды  $\text{Na}(\text{Si}_{3,5}\text{Mg}_{0,5})\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  с новым типом изоморфизма, сверхпериодом силикатных слоев и тальковым способом их наложения. — В кн.: Методы изучения изоморфизма в силикатах. Новосибирск: Наука, СО АН СССР, 1978, с. 128–143.

26. Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. (Тр. ГИН АН СССР, вып. 295). 255 с.
27. Дриц В.А., Соколова Г.В. Структура палыгорскита. – Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 1, с. 228–231.
28. Захаров Н.Д., Хаджи И.П., Рожанский В.Н. Структурно-композиционные неоднородности ленточно-цепочечных силикатов, наблюдаемые методом многолучевой электронной микроскопии высокого разрешения. – Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 2, с. 359–362.
29. Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М.: Наука, 1964. 279 с.
30. Звягин Б.Б. Об индцировании электрограмм и проектировании структур при произвольной ориентировке кристалла. – Кристаллография, 1968, т. 3, вып. 2, с. 603–605.
31. Звягин Б.Б., Врублевская З.В. Об отражении в электронограммах плоскостей кристаллической решетки, перпендикулярных первичному лучу. – Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 5, с. 1056–1057.
32. Звягин Б.Б., Врублевская З.В. О расшифровке и моделировании дифракционных картин триклинных решеток. – Кристаллография, 1974, т. 19, вып. 4, с. 865–866.
33. Звягин Б.Б., Врублевская З.В., Соболева С.В., Сидоренко О.В., Жулхистов А.П. Высоковольтная электронография в исследовании слоистых минералов. М.: Наука, 1979. 223 с.
34. Звягин Б.Б., Горшков А.И. Электронная микроскопия и дифракция электронов, микродифракция. – В кн.: Методы электронной микроскопии минералов. М.: Наука, 1969, с. 207–310.
35. Звягин Б.Б., Федотов А.Ф. Ориентировка монокристаллов для получения определенных картин микродифракции в общем случае триклинной решетки. – Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, т. 38, № 11, с. 2296–2299.
36. Звягин Б.Б., Федотов А.Ф. О возможностях высоковольтного электронографа при индцировании электрограмм. – В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975, с. 126–128.
37. Имамов Р.М. Дифракция электронов и ее применение к расшифровке структуры полупроводников. Автореф. докт. дис. М.: ИКАН АН СССР, 1977. 26 с.
38. Имамов Р.М., Пинскер З.Г. Электронографическое исследование соединения  $AgTlSe$ . – Кристаллография, 1965, т. 10, с. 199–204.
39. Корыткова Э.Н., Дриц В.А. Получение слюд с новым типом типоморфизма. – В кн.: Вопросы изоморфизма и генезиса минеральных индивидов. Элиста, 1977, с. 219–224.
40. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 863 с.
41. Новиков В.М., Берхин С.И., Горшков А.И., Дриц В.А., Органова Н.И., Рудницкая Е.С. Смешанослойный минерал хлорит-разбухающий хлорит. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 8.
42. Органова Н.И. Дифракционное изучение рудных минералов с гибридной структурой: Автореф. канд. дис. М.: ИГЕМ АН СССР, 1972. 24 с.
43. Органова Н.И., Генкин А.Д., Дриц В.А., Дмитрик А.Л., Кузьмина О.В. Точилинит – новый сульфид-гидроокисел железа и магния. – Зап. Всес. минерал. о-ва, 1971, ч. 100, вып. 4, с. 477–487.
44. Органова Н.И., Дриц В.А., Генкин А.Д., Дистлер В.В., Евстигнеева Т.Л., Дмитрик А.Л. Кристаллохимия рудных минералов с гибридной структурой. – В сб.: Тезисы докладов 10-го совещ. по применению рентген. лучей к исслед. материалов. М.: Наука, 1971, с. 50.
45. Органова Н.И., Дриц В.А., Дмитрик А.Л. Структурное исследование точилинита. 1. Изометрическая разновидность. – Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 4, с. 761–767.
46. Органова Н.И., Дриц В.А., Дмитрик А.Л. Об однослойном валлерите. – Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 1, с. 192–195.
47. Органова Н.И., Дриц В.А., Дмитрик А.Л. Структурное исследование точилинита. 2. Игольчатая разновидность. Необычные дифракционные картины. – Кристаллография, 1973, т. 18, вып. 5, с. 960–965.
48. Платонов Г.Л., Томашпольский Ю.Я., Жданов Г.С. Микроэлектронографическое исследование атомной структуры тетрагонального титаната берилля. – Кристаллография, 1967, т. 12, вып. 5, с. 933–935.
49. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М.: Изд-во МГУ, 1960, т. 2. 632 с.
50. Прямые и патерсоновские методы расшифровки кристаллических структур. Кишинев: Изд-во АН МолдССР, 1972. 311 с.
51. Розанова Т.В., Дриц В.А., Дмитрик А.Л. Гидротермальная пироксен-амфибол-асбестовая порода из впадины Хесса (Восточно-Тихоокеанское поднятие). – Литология и полезные ископ., № 3, 1978, с. 3–16.
52. Соколова Г.В. Кристаллические структуры слоистых силикатов: кимрита, эфесита, битнита, палыгорскита, федорита, Автореф. канд. дис. М.: ГИН АН СССР, 1978. 24 с.
53. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.В., Жданов Г.С. Структурная микроэлектронография сегнетоэлектриков и сегнетомагнетиков. – Кристаллография, 1968, т. 13, вып. 3, с. 521–525.
54. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 580 с.
55. Филипенко О.С., Победимская Е.А., Пономарев В.И., Белов Н.В. Кристаллическая структура синтетического  $BaSi_6O_{16}$ . – Докл. АН СССР, 1971, т. 196, № 6, с. 1337–1340.
56. Хаджи И.П., Дриц В.А., Дмитрик А.Л. Новая полиморфная разновидность волок-

- нистых фторамфиболов. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1978, с. 153–162 (Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 27).
57. Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии. М.: Мир, 1966. 471 с.
  58. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Узлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 680 с.
  59. Ципурский С.И., Дриц В.А. Эффективность электрометрического способа измерения интенсивностей при проведении электронографических структурных исследований. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, № 11, с. 2263–2271.
  60. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Витковская И.В., Дриц В.А., Сивцов А.В., Рудницкая Е.С. Кристаллохимическая природа Со–Ni-асболана. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1980, № 6, с. 73–81.
  61. Aktzuki M., Zussman J. The unit cell et al. — Mineral. Mag., 1978, vol. 42, p. 107–110.
  62. Alcover J.F., Gatineau L., Mering J. Exchangeable cation distribution in nickel- and magnesium-vermiculite. — Clays and Clay Miner., 1973, vol. 21, p. 131–136.
  63. Allman R. The crystal structure of pyroaurite. — Acta crystallogr. B, 1968, vol. 24, N 7, p. 972–978.
  64. Allman R., Jepsen H.P. Die Struktur des Hydrotalkits. — Neues Jahrb. Mineral., 1969, H. 12, S. 544–551.
  65. Allman R., Lohse H.H. Die Kristallstruktur des Sjoegranite und eines Unwandlungsproduktes des Koenenits. — Neues Jahrb. Mineral., 1966, S. 161–181.
  66. Allman R., Lohse H.H., Hellner E.B. Die Kristallstruktur des Koenenite. — Z. Kristallogr., 1968, Bd. 126, H. 1–3, S. 7–22.
  67. Allpress J.G., Hewat E.A., Moodie A.R., Sanders J.V. n-beam lattice images, I. Experimental and computed images from  $W_4Nb_{26}O_{77}$ . — Acta crystallogr. A, 1972, vol. 28, p. 528–536.
  68. Allpress J.G., Sanders J.V. The direct observation of the structure at real crystals by lattice imaging. — J. Appl. Crystallogr., 1973, vol. 6, p. 165–190.
  69. Antis G.R. The calculation of electron diffraction intensities by multislice method. — Acta crystallogr. A, 1977, vol. 33, p. 844–846.
  70. Antis G.R. The calculation of electron diffraction intensities by multislice method. — Acta crystallogr. A, 1977, vol. 33, N 5, p. 884–846.
  71. Berner R.A. Tetragonal iron sulfide. — Science, 1962, vol. 137, p. 669–671.
  72. Besson G., Mifsud A., Tchoubar K., Mering J. Order and disorder relations in the distribution of the substitution in smectites, illites and vermiculites. — Clays and Clay Minerals, 1974, vol. 22, p. 379–384.
  73. Besson G., Tchoubar K., Mering J. Phenomenes de diffraction produits par les systems stratifies a distribution d'atomes partiellement differente de couche a couche. — J. Appl. Crystallogr., 1974, vol. 7, N 3, p. 345–350.
  74. Bethe H. Theorie der Biegung von Electron an Kristallen. — Ann. Phys., 1928, vol. B 7, S. 55–85.
  75. Blackman M. On the intensities of electron diffraction rings. — Proc. Roy. Soc. London A, 1939, vol. 173, p. 68–82.
  76. Borg I.Y., Smith D.K. Calculated x-ray powder patterns for silicate minerals. — Geol. Soc. Amer. Met., 1969.
  77. Bradley W.F. Structure of attapulgite. — Amer. Mineral., 1940, vol. 25, p. 405–410.
  78. Brauner K., Preisinger A. Structure und Entstehung des Sepioliths. — Tschermarks Mineral und Petrogr. Mitt., 1956, Bd. 6, S. 120–140.
  79. Brindley G.W. X-ray and electron diffraction data for sepiolite. — Amer. Mineral., 1959, vol. 44, p. 495–500.
  80. Brown J.L., Jackson M.L. Chlorite examination by high resolution electron microscopy. — Clay and Clay Minerals, 1973, vol. 21, p. 1–7.
  81. Brown J.L., Rich C.I. High-resolution microscopy of muscovite. — Science, 1968, vol. 161, p. 1135–1137.
  82. Bursill L.A., Wilson A.R. Electron-Optical Imaging of the Hollandite structure at 3A Resolution. — Acta crystallogr. A, 1977, vol. 33, p. 672–676.
  83. Buseck P.R., Iijima S. High resolution electron microscopy of silicates. — Amer. Mineral., 1974, vol. 59, N 1–2, p. 1–21.
  84. Buseck P.R., Iijima S. High resolution electron microscopy of enstatite. — Amer. Mineral., 1975, vol. 60, p. 758–780.
  85. Buseck P.R., Iijima S. High resolution electron microscopy of enstatite. — In: Electron microscopy in mineralogy. N. Y., 1976.
  86. Cailler S. Nickeliferous sepiolite. — Bull. Soc. franc. miner., 1936, vol. 59, p. 353–373.
  87. Cailler S., Henin S. Sepiolite. — In: X-ray identification and crystal structures of clay minerals. L. Mineral Soc., 1961.
  88. Cameron K.L. An experimental study of actinolite-cummingtonite phase relations. — Amer. Mineral., 1975, vol. 60, p. 373–390.
  89. Chisholm I.E. Planar defects in fibrous amphibols. — J. Mater. Sci. — 1973, vol. 8, p. 475–483.
  90. Christ C.L., Hathaway J.C., Hostetler P.B., Shepard A.O. Palygorscrite: new X-ray data. — Amer. Mineral., 1969, vol. 54, p. 198–205.
  91. Chukhrov F.V., Zvyagin B.B. Halloysite a crystallochemically and mineralogically distinct species. — In: Proc. Intern. Clay Conf., Jerusalem, 1966, vol. 1, p. 11–25.
  92. Clark A.H. A probable second occurrence of Jambor's "fibrous iron sulfide". — Amer. Mineral., 1970, vol. 55, p. 283–285.
  93. Cockayne D.J.H., Porsous J.R., Hoelke C.W. A study of the relationship between lattice fringes and lattice planes of electron microscope images of crystals containing defects. — Phil. Mag., 1971, vol. 24, p. 139–153.
  94. Cole W., Lancucki C.J. Montmorillonite pseudomorphs after amphibole. — Clays and Clay Miner., 1976, vol. 24, p. 79–83.
  95. Cowley J.M. Crystal structure determination by electron diffraction. — Progr. Mater. Sci., 1967, v. 13, p. 267–321.

96. *Cowley J.M.* Implication of non-kinematic and inelastic scattering of electrons for structure analysis. — In: Anomalous scattering: Proc. Inter-Congress Conf. Ed. S. Ramaseshan, S.C. Abrahams. Copenhagen, 1975, p. 113–125 (539 p.)
97. *Cowley J.M.* Diffraction Physycs. 1975.
98. *Cowley J.M.* The imaging of crystal structures and crystal defects. — In: Proc. Intern. Congr. Electron Microsc., Toronto, 1978, v. III, p. 207–218.
99. *Cowley J.M., Iijima S.* Electron microscopy image contrast for thin crystals. — Z. Naturforsch., 1972, Bd. 27, S. 445–451.
100. *Cowley J.M., Iijima S.* The direct imaging of crystal structures. — In: Electron Microscopy of Mineralogy. N.Y., 1976.
101. *Cowley J.M., Moodie A.F.* The scattering of electron by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. — Acta Crystallogr., 1957, vol. 10, p. 609–619.
102. *Cowley J.M., Moodie A.F.* Fourier images IV phase gratings. — Proc. Roy. Soc. London A, 1960, vol. 76, p. 3378–3384.
103. *Cowley J.M., Pogany A.P.* Diffuse scattering in electron diffraction patterns. I. General theory and computational methods. — Acta crystallogr. A, 1968, vol. 24, p. 109–116.
104. *Crawford E.S., Jefferson D.A., Thomson J.M.* Electron Microscope and diffraction studies of polytypism in stilpnomelane. — Acta crystallogr. A, 1977, vol. 35, p. 548–553.
105. *Dodony I., Kiss J.* Crystal structures and genetical studies on the palygorskite-sepiolite-saponite group. — Acta geol. Accad. sci hung., 1976, vol. 20, N 1/2, p. 1–17.
106. *Drits V.A.* Some general remarks about trioctahedral mica. — In: Proceedings of the International Clay Conference., Tokyo, 1969.
107. *Drits V.A., Goncharov Yu.I.* A new type of chain silicate. — In: X-th Intern. Mineral. Association. B., 1974.
108. *Dubey M., Singh G., Tandelod G. van.* X-ray diffraction and transmission electron microscopy study of extremely large-period polytypes in SiC. — Acta crystallogr. A, 1977, vol. 33, p. 276–279.
109. *Dubey M., Singh G.* Use of lattice imaging in the electron microscope in the structure determination of the 126R polytype SiC. — Acta crystallogr. A, 1978, vol. 34, p. 116–120.
110. *Eggleton R.A.* The crystal structure of stilpnomelane. — Mineral. Mag., 1972, vol. 38, p. 693–711.
111. *Eggleton R.A.* Nontronite topotaxialatter hedenbergite. — Amer. Mineral., 1975, vol. 60, p. 1063–1068.
112. Electron Microscopy in Mineralogy. Ed. H.R. Wenk. N.Y.: Springer-Verl., 1976.
113. *Erickson H., Klug A.* Measurement and compensation of defocusing and aberrations by Fourier processing of electron micrographs. — Phil. Trans. Roy. Soc. London. B, 1971, vol. 261, N 837, p. 105–118.
114. *Evans H.T., Allman R.* The crystal structure and crystal chemistry of vallerite. — Z. Kristallogr., 1968, Bd. 127, S. 73–93.
115. *Fejes P.L.* Approximations for the calculation of high-resolution electron-microscope images of thin films. — Acta crystallogr. A, 1977, vol. 33, p. 109–113.
116. *Franz J., Althans I.* Synthesis and thermal stability of  $2\frac{1}{2}$ -octahedral sodium mica. Contrib. Mineral. and Petrol., 1974, vol. 46, p. 227–232.
117. *Fujimoto F.* Dynamical theory of electron diffraction in Laue-case. I. General theory. — J. Phys. Soc. Jap., 1959, vol. 14, N 11, p. 1558–1568.
118. *Fujiwara K.* Relativistic dynamical theory of electron diffraction. — J. Phys. Soc. Jap., 1961, vol. 16, N 11, p. 2226–2238.
119. *Gard J.A.* Interpretation of electron micrographs and diffraction patterns. — In: The electron-optical investigations of clays. L., 1971.
120. *Gard J.A.* Interpretation of electron diffraction patterns. — In: Electron microscopy in mineralogy. — N.Y., 1976.
121. *Gard J.A., Follet E.A.C.* A structure cheme for palygorskite. — Clay Minerals, 1968, vol. 7, p. 367–369.
122. *Gatineau L., Mering J.* Relation order-desorder dans les substitutions isomorphes des mica. — Bull. Groupe franc. argiles, 1966, vol. 18, p. 67–74.
123. *Goodman P., Lehmpfuhl G.* Electron diffraction study of MgO hoo-systematic interactions. — Acta crystallogr., 1967, vol. 22, p. 14–24.
124. *Goodman P., Moodie A.F.* Numerical evaluation of *N*-beam wave functions in electron scattering by the multi-slice method. — Acta crystallogr. A, 1974, vol. 30, p. 280–290.
125. *Güven N.* Factors affecting selected area electron diffraction patterns of micas. — Clays and Clay Miner., 1974, vol. 22, p. 97–106.
126. *Güven N., Pease R.W., Murr L.E.* Fine structure in the selected area diffraction patterns of beidellite. — Clay Miner., 1977, vol. 12, N 1, p. 67–74.
127. *Harris D.C., Vaughan D.J.* Two fibrous iron sulfides and vallerite from Cyprus with new data on vallerite. — Amer. Mineral., 1972, vol. 57, p. 1037–1053.
128. *Hashimoto H., Manuami M., Naki I.* Dynamical theory of electron diffraction for the electron microscopic image of crystal lattices. — Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1961, vol. 253, p. 459–489.
129. *Hashimoto H., Endoh H., Ono A., Watanabe E.* Direct observation of fine structure within images of atoms in crystals by transmission electron microscopy. — J. Phys. Soc. Jap., 1977, vol. 42, N 3, p. 1073–1074.
130. *Horiuchi S., Kikuchi I., Goto M.* Structure determination of a mixed-layer bismuth-titanate by super high resolution electron microscopy. — Acta crystallogr. A, 1977, vol. 33, p. 701–703.
131. *Howie A., Whelan M.J.* Diffraction contrast of electron microscope images of crystal lattice defects. II. The development of a dynamical theory. — Proc. Roy. Soc London A, 1961, vol. 263, p. 217–237.
132. *Hutchison I.L., Irusteta M.G., Whittaker J.W.* High-resolution electron microscopy and dif-

- fraction studies of fibrous amphibols. — Acta crystallogr. A, 1975, vol. 31, p. 794–799.
133. *Iijima S.* High-resolution electron microscopy of crystalline lattice of titanium-niobium oxide. — J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, N 13, p. 5891–5893.
  134. *Iijima S.* Direct observation of lattice defects in H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by high resolution electron microscopy. — Acta crystallogr. A, 1973, vol. 29, p. 18–24.
  135. *Iijima S.* High-resolution electron microscopy of crystallographic shear structures in tungsten oxides. — J. Solid State Chem., 1975, vol. 14, p. 52–65.
  136. *Iijima S.* Ordering of the point defects in nonstoichiometric crystals of Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub>. — Acta crystallogr. A, 1975, vol. 31, p. 784–790.
  137. *Iijima S.* Many-beam lattice images from thicker crystals. — In: Proc. Intern. Congr. Electron Microsc. Toronto, 1978, vol. III, p. 207–218.
  138. *Iijima S., Allpress J.G.* Structural studies by high-resolution electron microscopy: tetragonal tungsten bronze-type structures in the system Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–WO<sub>3</sub>. — Acta crystallogr. A, 1974, vol. 30, p. 20–36.
  139. *Iijima S., Kimura S., Goto M.* Direct observation of point defects in Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub> by high resolution electron microscopy. — Acta crystallogr. A, 1973, vol. 29, p. 632–636.
  140. *Iijima S., Kimura S., Goto W.* High resolution microscopy of nonstoichiometric Nb<sub>22</sub>O<sub>54</sub> crystals: point defects and structural defects. — Acta crystallogr. A, 1974, vol. 30, p. 251–257.
  141. *Ingram L., Taylor H.F.* The crystal structures of sjögrenite and pyroaurite. — Mineral. Mag., 1967, vol. 36, N 239, p. 465–479.
  142. International Crystallographic tables. Birmingham: Kinoch Press, 1962, vol. 1–3.
  143. *Ishizuka K., Uyeda N.* A new theoretical and practical approach to the multislice method. — Acta crystallogr. A, 1977, vol. 33, p. 740–749.
  144. *Jambor I.L.* Coalingite from the Muskog intrusion. — Amer. Mineral., 1969, vol. 54, p. 437–448.
  145. *Kodama H.* An electron-diffraction study of a microcrystalline muscovite and its vermiculitized products. — Mineral. Mag., 1977, vol. 41, p. 461–468.
  146. *Landuyt J. van, Amelinckx S.* Multiple beam direct lattice imaging of new mixed-layer compounds of the bastnaesite-synchisite series. — Amer. Mineral., 1975, vol. 60, N 5–6, p. 351–358.
  147. *Lee S.Y., Jackson M.L., Brown J.L.* Micaeous occlusions in kaolinite observed by high resolution electron microscopy. — Clays and Clay Miner., 1975, vol. 23, p. 125–129.
  148. *Lee S.Y., Jackson M.L., Brown J.M.* Micaeous vermiculite, glauconite and mixed-layered kaolinite-montmorillonite examination by high resolution electron microscopy. — Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1975, vol. 39, N 4, p. 793–800.
  149. *Le Poole J.B.* Ein neues elektronen Mikroskop mit stetig regelbarer Vergrößerung. — Philips techn. Rdsch., 1947, H. 9, S. 33–43.
  150. *Lieban F., Hesse K.F.* The structure of Ba<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>26</sub> a silicate with quintuple tetrahedral chains. — Acta crystallogr. A, 1975, vol. 31, p. s74–s75.
  151. *Lynch D.F., Moodie A.F., O'Keefe M.A.* n-beam lattice images. V. The use of the charge-density approximation in the interpretation of lattice images. — Acta crystallogr. A, 1975, vol. 31, p. 300–307.
  152. *Lynch D.E., O'Keefe M.A.* n-beam lattice images. II. Methods calculation. — Acta crystallogr., vol. 28, p. 536–548.
  153. *Martin-Vivaldi J., Robertson R.H.S.* Sepiolite-palygorscite. — In: The electron optical investigations of clays. L., 1971.
  154. *Menter J.W.* The direct study by electron microscopy of crystal lattices and their imperfections. — Proc. Roy. Soc. London A, 1956, vol. 236, p. 119–135.
  155. *Mering J., Oberlin J.* Smectite. — In: The electron-optical investigations of clays. L., 1971.
  156. *Moret R., Huber M., Comes R.* Diffuse scattering and titanium short-range order in Ti<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>. Phys. status solidi, 1976, vol. 38, p. 695–700.
  157. *Nagata H.* Crystal structure of sepiolite. Theoretical study on polytype. — J. Clay Sci. Soc. Jap., 1976, vol. 16, N 1, p. 10–19.
  158. *Nagy B., Bradley W.F.* The structural scheme of sepiolite. — Amer. Mineral., 1955, vol. 40, p. 882–892.
  159. *Nakazawa H., Morimoto N., Watamabi E.* Direct observation of the non-stoichiometric pyrrhotite. — In: Proc. 8th Intern. Congr. Electron Microscopy. Canberra, 1974, vol. 1, p. 498–499.
  160. *O'Keefe M.A.; Sanders J.V.* n-beam lattice images. VI. Degradation of images resolution by a combination of incident-beam divergence and spherical aberration. — Acta crystallogr., A, 1975, v. 31, p. 307–310.
  161. *Organoga N.I., Drits V.A., Dmitrik A.L.* Selected Area Electron diffraction study of a type II "vellerite-like" mineral. — Amer. Mineral., 1974, vol. 59, N 1–2, p. 190–200.
  162. *Papike J.J., Cameron M.* Crystal chemistry of silicate mineral of geophysical interest. — Rev. Geophys. and Space Phys., 1976, N 1, p. 37–80.
  163. *Papike J.J., Ross M.* Gedrite: crystal structures and intracrystalline cation distributions. — Amer. Mineral., 1973, vol. 58, N 11–12, p. 1945–1972.
  164. *Pierce L., Buseck P.R.* A comparison of bright field and dark field imaging of pyrrhotite structures. — In: Electron microscopy in mineralogy. N.Y., 1976.
  165. *Preisinger A.* Sepiolite and related compounds. — In: Clays and Clay Minerals: Proc. Nat., Conf., N.Y., 1961, vol. 10, p. 365–371.
  166. Proceedings of International Congress on Electron Microscopy. Toronto, 1978, vol. 1–III.
  167. *Rautureau M.* Analyse structurale de la sepiolite par microdiffraction électronique

- relations avec les propriétés physico-chimiques: These Doct. Etat Univ. Orleans, 1974.
168. *Rautureau M., Tchoubar C., Mering G.* Analyse structurale de la sepiolite par microdiffraction électronique. — Compt. rend. Acad. Sci., 1972, vol. 274, p. 269–271.
  169. *Rautureau M., Tchoubar C.* Précisions concernant l'analyse structurale de la sepiolite par microdiffraction électronique. — Compt. rend. Acad. sci., 1974, vol. 278, p. 25–28.
  170. *Rautureau M., Tchoubar C.* Structural analysis of sepiolite by selected area electron diffraction-relations with physico-chemical properties. — Clays and Clay Miner., 1976, vol. 24, N 1, p. 43–49.
  171. *Ridder R., Tandelod G. van, Dyck D., Amelinckx S.* A cluster model for the transition state and its study by means of electron diffraction. — Phys. status solidi, 1976, vol. 38, p. 663–673.
  172. *Ridder R., Dyck D. van, Tandelod G. van, Amelinckx S.* A cluster model for transition state and its study by means of electron diffraction. Application to some particular systems. — Phys. status solidi, 1977, vol. 40, p. 669–683.
  173. *Ridder R., Dyck D. van, Tandelod G. van, Amelinckx S.* Microstructural study of copper-intercalated niobium disulphide and tantalum disulphide. — Phys. status solidi, 1977, vol. 39, p. 383–399.
  174. *Seifert F., Schreyer W.* Synthesis and stability of micas in the system  $K_2O-MgO-SiO_2-H_2O$  and their relation to phlogopite. — Contrib. Mineral. and Petrol., 1971, vol. 30, p. 196–215.
  175. *Shimosaka K., Kawano M., Sudo T.* New occurrence and mineralogical properties of iron-sepiolite. — Clay Sci., 1976, vol. 5, p. 31–41.
  176. *Scherzer O.* Theoretical resolution limit of the electron microscope. — J. Appl. Phys., 1949, vol. 20, N 1, p. 20–30.
  177. *Sinclair R.* Application of lattice fringe imaging. — In: Proc. Intern. Congr. Electron Microsc., Toronto, 1978, vol. III, p. 140–146.
  178. *Skarnulis A.J., Cowley J.M.* Refinement of the defect structure of " $GeNb_9O_{25}$ " by high resolution electron microscopy. — Acta crystallogr. A, 1976, vol. 32, p. 799–803.
  179. *Sturkey L.* The use of the electron-diffraction intensities in structure determination. — Acta crystallogr., 1957, vol. 10, p. 858–859.
  180. *Sturkey L.* The calculation of electron diffraction intensities. — Proc. Roy. Soc. L. A, 1962, vol. 80, p. 321–354.
  181. *Suito E., Arakawa M., Yoshida T.* Electron microscopic observation of the layer of organo-montmorillonite. In: Proc. Clay Conf., Tokyo, 1969, p. 757–765.
  182. *Suquet H.* Propriétés de conglomération de la saponite: comparaison avec la vermiculite: These Doct. Etat Univ. Pierre et Marie Curie. P., 1978.
  183. *Tateyama H., Shimoda S., Sudo T.* The crystal structures of synthetic  $Mx^{IV} \div mica$ . — Z. Kristallogr., 1974, Bd. 139, S. 196–206.
  184. *Veblen D.R., Buseck P., Burnham C.W.* Asbestiform chain silicates: new minerals and structural groups. — Science, 1977, vol. 198, N 4315.
  185. *Wadsley A.D.* The structure of lithiophorite. — Acta Crystallogr., 1952, vol. 5, p. 676–680.
  186. *Warren B.* The structure of tremolite. — Z. Kristallogr., 1930, Bd. 72, S. 42–57.
  187. *Warren B., Bragg L.* The structure of diopside. — Z. Kristallogr., 1928, Bd. 69, S. 1068–1193.
  188. *Wenk H.R.* The Electron Microscope in Earth Sciences. — In: Proc. Ninth. Inter. Congr. Electron Microsc., Toronto, 1978, vol. III, p. 404–419.
  189. *Yoshida T.* Elementary layers in the interstratified clays minerals as revealed by electron microscopy. — Clays and Clay Miner., 1973, vol. 22, p. 413–420.
  190. *Yoshida T.* Study of microstructure of mica and montmorillonite by high resolution electron microscopy. — Clay Sci., 1976, vol. 5, N 1, p.
  191. *Zworikin V.R., Morton G.A., Ramberg E.G., Hilliery J.* Electron optics and electron microscopy. N.Y., 1945.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Глава первая	
ОСНОВНЫЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ОБРАТНОЙ РЕШЕТОК .....	6
Кристаллическая структура и кристаллическая решетка .....	6
Линейные преобразования векторов решетки .....	10
Уравнение Вульфа–Бреггов, обратная решетка, взаимосвязи между индексами прямых и плоскостей в прямой и обратной решетках .....	11
Обратная решетка, сфера отражения и геометрическая интерпретация дифракционных картин .....	18
Глава вторая	
ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ В КИНЕМАТИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ. ИНТЕНСИВНОСТЬ ДИФРАКЦИОННЫХ ОТРАЖЕНИЙ .....	20
Корпускулярно-волновые свойства электронов .....	20
Кинематическая теория рассеяния волн кристаллами .....	20
Поведение электрона в среде, уравнение Шредингера, его решение в кинематическом приближении .....	29
Амплитуда атомного рассеяния, или $f$ -кривые .....	34
Структурная амплитуда и структурный фактор .....	36
Интенсивности рефлексов точечных электронограмм в кинематическом приближении .....	39
Глава третья	
ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТОЧЕЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОГРАММ .....	44
Ход лучей в электронном микроскопе в режиме микродифракции и изображения объекта. Калибровка прибора .....	44
Методы расшифровки точечных электронограмм – их индицирование и определение элементарной ячейки .....	45
Моделирование дифракционных картин для объектов с известной элементарной ячейкой и пространственной симметрией .....	47
Расшифровка и моделирование электронограмм в общем случае триклинных кристаллов с заданной координатной плоскостью .....	48
Определение ячейки Браве и пространственной группы, роль эффектов вторичной дифракции .....	53
Глава четвертая	
МЕТОДЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА .....	55
Ряды и интегралы Фурье, их роль в теории дифракции .....	55
Разложение электростатического потенциала в ряд Фурье, использование рядов Фурье в структурном анализе .....	58
Пространство межатомных векторов, межатомная функция Патерсона, ее свойства и применение в структурном анализе .....	64
Уточнение координат атомов методом наименьших квадратов .....	68
Глава пятая	
ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ (двухволновое приближение). 69	69
Квантово-механическое решение задачи .....	69
Интегральная интенсивность дифракционных максимумов в рамках динамической двухволновой теории .....	80
Критерии, определяющие область применимости кинематической теории .....	82
Глава шестая	
МНОВОВОЛНОВАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ .....	84
Решение задачи на основе представлений физической оптики .....	84
Численные методы расчета дифракционных картин с учетом многолучевых динамических взаимодействий .....	94

## Глава седьмая

<b>ДИФРАКЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ</b> . . . . .	98
Роль дифракционных явлений в процессе формирования высокоразрешающих электронномикроскопических изображений . . . . .	98
Дифракция Фраунгофера – промежуточное звено при переносе информации от объекта к его изображению . . . . .	99
Факторы, определяющие контраст электронномикроскопических изображений . . . . .	102
Контраст на электронномикроскопических изображениях тонких кристаллов . . . . .	113
Экспериментальные исследования кристаллических веществ методами высокоразрешающей электронной микроскопии . . . . .	126
Высокоразрешающая электронная микроскопия и реальная структура твердых тел . . . . .	128
Моделирование высокоразрешающих электронномикроскопических изображений для заданных структурных моделей . . . . .	129

## Глава восьмая

<b>МИКРОДИФРАКЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ МИНЕРАЛОВ</b> . . . . .	132
Минералы с гибридными структурами . . . . .	132
Методы структурного исследования гибридных минералов . . . . .	133
Структурное исследование точилинита . . . . .	134
Структурный анализ минеральных разновидностей, родственных точилиниту . . . . .	142
Структурное изучение валдерита . . . . .	147
Трехкомпонентный гибридный минерал, содержащий сульфидные, бруситовые и силикатные слои . . . . .	149
Формы проявления структурной неоднородности в гибридных минералах . . . . .	150

## Глава девятая

<b>МИКРОДИФРАКЦИОННОЕ И ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТОВ ПОРЯДКА–БЕСПОРЯДКА И СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В СЛОИСТЫХ МИНЕРАЛАХ</b> . . . . .	154
О возможностях метода микродифракции электронов при изучении смешанослойных минералов . . . . .	154
Комплексное использование микродифракции и электронной микроскопии высокого разрешения для структурных исследований минералов со слоистыми структурами . . . . .	158
Порядок–беспорядок в распределении изоморфных катионов в структурах слоистых силикатов и его проявление в дифракционных картинах . . . . .	162
Новая разновидность слюды $\text{NaMg}_3(\text{Si}_3,5\text{Mg}_{0,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ со сверхъячейкой силикатных слоев и талькоподобным способом их наложения . . . . .	164
Дифракционные эффекты от слоистых структур с частично упорядоченным распределением атомов . . . . .	168

## Глава десятая

<b>МИНЕРАЛЫ С ЛЕНТОЧНО-СЛОИСТЫМИ СТРУКТУРАМИ – СЕПИОЛИТЫ И ПАЛЫГОРСКИТЫ</b> . . . . .	182
Идеальные структурные модели сепиолитов и палыгорскитов . . . . .	182
Исследование сепиолитов и палыгорскитов дифракционными методами . . . . .	185
Уточнение структурных и морфологических характеристик сепиолита методами микродифракции и электронной микроскопии . . . . .	189

## Глава одиннадцатая

<b>ЛЕНТОЧНО-ЦЕПОЧЕЧНЫЕ СИЛИКАТЫ. НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ – МНОГОРЯДНЫЕ И СМЕШАНОРЯДНЫЕ МИНЕРАЛЫ, ИХ РОЛЬ В СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ СИЛИКАТОВ</b> . . . . .	193
Некоторые новые проблемы, возникшие при структурном исследовании ленточно-цепочечных силикатов . . . . .	193
Идеализированные структурные схемы пироксенов и амфиболов . . . . .	194
Новая разновидность амфиболов – фторкупферит $\text{Mg}_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$ . . . . .	200
Кристаллические структуры силикатов с трехрядными кремнекислородными лентами . . . . .	202
Новые минералы с упорядоченными смешанорядными структурами . . . . .	205
Некоторые методические аспекты интерпретации точечных электронограмм ленточно-цепочечных силикатов . . . . .	209
Прямое электронномикроскопическое наблюдение структурного мотива ленточно-цепочечных асбестовых минералов . . . . .	220
Закономерности распределения контраста на изображениях кристаллов ленточно-цепочечных силикатов, содержащих дефекты Водсли . . . . .	222
Неупорядоченные смешанорядные структуры и их роль в структурных преобразованиях . . . . .	225
Локальные вариации контраста, отображающие кристаллохимические особенности реального строения микрокристаллов ленточно-цепочечных силикатов . . . . .	226
Изучение механизма взаимных структурных преобразований слоистых, ленточно-слоистых и ленточно-цепочечных силикатов. Роль смешанорядных структур . . . . .	227
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> . . . . .	232

# CONTENTS

INTRODUCTION .....	3
Chapter first	
THE MAIN GEOMETRICAL PROPERTIES OF CRYSTAL AND RECIPROCAL LATTICES .....	6
Chapter second	
THEORY OF SCATTERING OF ELECTRONS BY CRYSTALS IN KINEMATICAL APPROXIMATION. INTENSITY OF DIFFRACTED REFLECTIONS .....	20
Chapter third	
GEOMETRICAL ANALYSIS OF POINT ELECTRON DIFFRACTION PATTERN .....	44
Chapter fourth	
METHODS OF STRUCTURAL ANALYSIS .....	55
Chapter fifth	
DYNAMICAL THEORY OF ELECTRON SCATTERING (twobeam approximation) .....	69
Chapter sixth	
N-BEAM DYNAMICAL THEORY OF ELECTRON SCATTERING .....	84
Chapter seventh	
ELECTRON DIFFRACTION AND HIGH RESOLUTION ELECTRON MICROSCOPY .....	98
Chapter eighth	
SELECTED AREA ELECTRON DIFFRACTION STUDY ON HYBRID MINERALS .....	132
Chapter ninth	
SELECTED AREA ELECTRON DIFFRACTION AND ELECTRON-MICROSCOPY STUDY OF THE ORDER-DISORDER EFFECTS AND STRUCTURAL HETEROGENOUSNESS IN LAYER MINERALS .....	154
Chapter tenth	
MINERALS WITH RIBBON-LAYER STRUCTURES - SEPIOLITES AND PALYGORSKITES .....	182
Chapter eleven	
RIBBON-CHAIN SILICATES. NEW STRUCTURAL TYPES - MULTI-CHAIN AND MIXED-CHAIN MINERALS, THEIR PART IN STRUCTURAL TRANSFORMATION OF SILICATES .....	193

---

Виктор Анатольевич Дриц

**СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ МЕТОДАМИ МИКРОДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ**

*Утверждено к печати ордена Трудового Красного Знамени Геологическим институтом*

Редактор издательства *А.И. Жилина*. Художник *А.Г. Кобрин*

Художественный редактор *Т.И. Алексеева*. Технический редактор *Н.А. Посканная*

ИБ № 21470

Подписано к печати 06.01.81. Т - 03004. Формат 70 x 108 1/16. Бумага офсетная № 1  
Печать офсетная. Усл.печ.л. 21,0 + 2,1 вкл. Уч.-изд.л. 23,8. Тираж 900 экз. Тип зак. 1992  
Цена 3р. 60к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90  
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука",  
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

---

3 р. 60 к.