
**РУКОВОДСТВО
ПО РЕНТГЕНОВСКОМУ
ИССЛЕДОВАНИЮ
МИНЕРАЛОВ**

НЕДРА

РУКОВОДСТВО
ПО РЕНТГЕНОВСКОМУ
ИССЛЕДОВАНИЮ
МИНЕРАЛОВ

548.73

Под редакцией
В. А. Франк-Каменецкого

1302



ЛЕНИНГРАД «НЕДРА» ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ 1975



Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л., «Недра», 1975. 399 с. Авт.: В. Н. Герасимов, Е. М. Доливо-Добровольская, И. Е. Каменцев и др.

В книге изложены методы и аппаратура рентгенографии поли- и монокристаллических материалов в фотографическом и дифрактометрическом вариантах в комнатных условиях и при повышенных температурах. Приведены краткие сведения о природе и свойствах рентгеновских лучей, о методах рентгеноструктурного анализа и обработке экспериментальных данных на ЭВМ.

На примере природных материалов — минералов — рассмотрено использование этих методов для идентификации вещества, определения количественного фазового состава пробы, прецизионного определения параметров ячейки, изучения фазовых превращений и тепловых деформаций материалов при изменении температуры в разных средах, определения пространственной группы кристаллов, их кристаллической структуры и природы структурных примесей в них.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов, работающих в области рентгенографии материалов, она может быть полезной студентам старших курсов, готовящимся стать такими специалистами.

Табл. 77, ил. 144, прил. 3, список лит. 195 назв.

Авторы: В. Н. Герасимов, Е. М. Доливо-Добровольская, И. Е. Каменцев, В. В. Кондратьева, [А. Л. Косой,] Г. И. Лесюк, И. В. Рождественская, Е. В. Строганов, С. К. Филатов, О. В. Франк-Каменецкая.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Обширный арсенал рентгеновских дифракционных методов исследования находит все более широкое применение в геологии. Массовое распространение получили методы качественного и количественного фазового анализа самых разнообразных геологических образований — горных пород, руд, природных и искусственных смесей минералов и др. Во многих случаях (дисперсные смеси минералов, рудные минералы и др.) рентгеновский фазовый анализ оказывается единственным методом установления минерального состава, контроля за качеством минерального сырья, выявления новых минералов. Развитие техники рентгеновских исследований, переход фазового анализа в основном на дифрактометрию порошков и автоматизация многих операций делают этот метод еще более универсальным и экспрессным, расширяют область его применения в геологической практике.

Новые задачи геолого-минералогических исследований ставят перед рентгеновскими лабораториями геологического профиля и более сложные проблемы структурно-кристаллографического контроля за качеством минерального сырья, установления структурной природы и формы концентрации примесей в минералах, выявления структурной природы изоморфных замещений, характера структурных преобразований в минералах в процессе их метаморфизма, полиморфных и морфотропных преобразований и т. д. Фазовый анализ в приложении к природным минеральным образованиям приобретает структурно-кристаллохимический аспект и требует более совершенных и сложных методов рентгеновского анализа, использования не только порошковых, но и монокристаллических методов рентгеновского анализа, привлечения методов высокотемпературной рентгенографии и использования современных методов рентгеноструктурного анализа.

Особенно важное значение начинают приобретать рентгеноструктурные монокристалльные (отчасти порошковые) исследования минералов наиболее широко распространенных в природе групп (породообразующие минералы) с целью выявления связей между их структурно-кристаллохимическими характеристиками и особенностями их генетической истории. Вариации параметров структуры, межатомных расстояний и углов, тепловых констант и конкретные формы заселения позиций при изоморфных замещениях — все это приобретает новый смысл в геологии как надежные критерии структурного типоморфизма, выявление которых становится реальным в связи с усовершенствованием методов рентгеноструктурного анализа, переходом к автоматическим порошковым и монокристалльным дифрактометрам, сопряженным с ЭВМ, что значительно ускоряет темпы решения сложных рентгеноструктурных задач и повышает их качество.

Все сказанное выше определяет возрастающее значение рентгеновских дифракционных методов в геологических науках. Расширяется и диапазон используемых методов. Наряду с наиболее распространенными порошковыми методами, которые издавна являются основными при решении задач геологического материаловедения (фазовый анализ), в практику рентгеновских исследований геологических объектов все шире начинают внедряться монокристалльные методы как основные при определении и уточнении собственно структурных параметров (координат атомов, тепловых констант и заселения позиций). Это приводит не только к значительному расширению количества рентгеновских лабораторий в геологических учреждениях нашей страны, но и к оснащению их современной аппаратурой.

В литературе отсутствуют руководства, которые содержали бы методический материал, необходимый для решения рассмотренного выше круга проблем рентгеновского исследования минералов. Имеющиеся руководства чрезмерно специализированы и касаются в основном проблем далеких от наук геологического цикла (металлы, полупроводники, органические и неорганические соединения и пр.). Отсутствуют и учебные пособия для высшей школы, для тех ее подразделений, где готовят специалистов — геохимиков, минералогов, минералогических кристаллографов, владеющих рентгеновскими дифракционными методами исследования минералов. Выпущенное в 1959 г. «Руководство для лабораторных занятий по рентгеновскому исследованию минералов» (Изд-во ЛГУ) значительно уста-

рело и давно разошлось. Все это побудило коллектив рентгеновской лаборатории кафедры кристаллографии ЛГУ подготовить данную книгу, которая базируется на многолетнем практикуме, проводимом в этой лаборатории для студентов геохимической специальности геологического факультета ЛГУ, а также для стажеров из разных производственных лабораторий и экспедиций. Авторы по мере возможности исключали хорошо освещенный в литературе* теоретический материал и акцентировали основное внимание на методах исследования и их практическом осуществлении.

Первая часть книги посвящена наиболее важным для геологического материаловедения порошковым методам рентгеновского дифракционного исследования минералов. Здесь читатель найдет весь необходимый материал для сознательного выполнения качественного и количественного рентгеновского анализа минеральных смесей, индицирования дебаеграмм, определения параметров кристаллической структуры, прецизионных определений параметров, съемки дебаеграмм при высоких температурах. Возможности изучения поликристаллических материалов показаны как в фотографическом варианте, так и в дифрактометрическом, который начинает занимать главенствующее место.

Большое внимание в книге уделено необычным для такого рода руководств методам рентгеновского исследования монокристаллов (фотометоды и монокристалльная дифрактометрия), использованию интенсивностей дифракционных максимумов для расшифровки и уточнения структуры минерала (определение структурной природы изоморфизма, упорядоченности и др.), выявления особенностей кристаллохимической конституции минералов и их дефектности, поскольку эти проблемы начинают приобретать все большее значение в рентгеновских исследованиях минералов.

Кроме того, в книге содержится раздел, посвященный описанию рентгеновской аппаратуры, причем основное внимание в нем обращено на характеристику отечественных рентгеновских аппаратов,

* 1. Джеймс Р. Д. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., ИЛ., 1950, 572 с.

2. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ. М., ГИТТЛ, 1950, 650 с.

3. Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. М., «Металлургия», 1969, 496 с.

4. Бокый Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. М., Изд-во МГУ, 1964, 489 с.

5. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2. М., Изд-во МГУ, 1960, 632 с.

возможности работы на них и некоторые переделки, которые целесообразно осуществлять на стандартных приборах для приспособления их к решению конкретных задач рентгеновского исследования минералов.

В приложении приведена краткая характеристика существующих программ для решения тех задач рентгеновского исследования минералов, которые изложены в данной книге.

Мы надеемся, что данная книга будет полезна широкому кругу практических работников в области рентгенографии минерального сырья, а также студенческой молодежи. Все замечания и рекомендации по улучшению книги просим направлять на кафедру кристаллографии ЛГУ (199164, Ленинград, В-164, Университетская наб., 7/9, ЛГУ, геологический факультет).

В составлении руководства принимали участие: В. Н. Герасимов (гл. 3); Е. М. Доливо-Добровольская (гл. 6); И. Е. Каменцев (гл. 4, § 4.1, 4.4—4.7; гл. 9, § 9.1); В. В. Кондратьева (гл. 2, § 2.1, 2.3, 2.4; гл. 6, § 6.1—6.3); А. Л. Косой (гл. 4, § 4.3; гл. 7, § 7.1—7.4, 7.6—7.9; гл. 8, § 8.3; гл. 9, § 9.2, 9.4); Г. И. Лесюк (гл. 1); И. В. Рождественская (приложение 1); Е. В. Строганов (гл. 8, § 8.1, 8.2); С. К. Филатов (гл. 1, § 1.1; гл. 2, § 2.2, 2.4; гл. 4, § 4.2; гл. 5; гл. 7, § 7.5; гл. 9, § 9.3), О. В. Франк-Каменецкая (гл. 6). Большую помощь в подготовке руководства оказал коллектив рентгеновской лаборатории кафедры кристаллографии ЛГУ, а также А. И. Комков, который прочитал рукопись и высказал целый ряд ценных критических замечаний.

Проф. В. А. Франк-Каменецкий

РЕНТГЕНОВСКИЕ УСТАНОВКИ

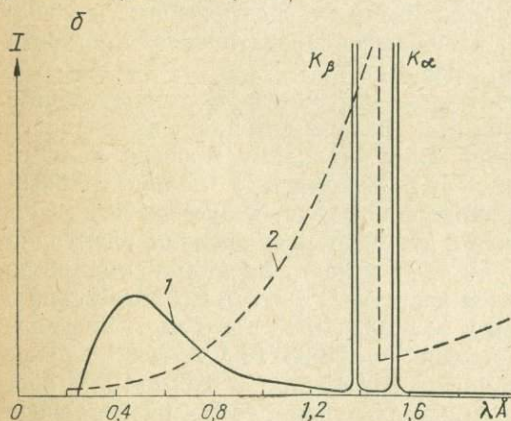
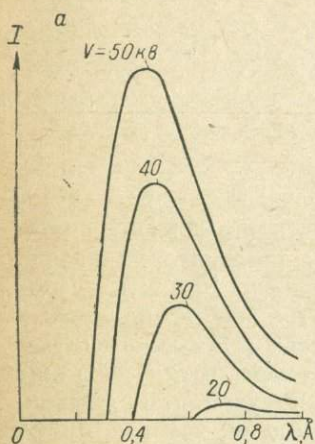
§ 1.1. ПРИРОДА И СВОЙСТВА
РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

При бомбардировке вещества быстро летящими электронами можно получить электромагнитное излучение широкого диапазона длин волн 10^2 — 10^{-5} Å (один ангстрем Å равен 10^{-8} см). Такое излучение называют *рентгеновским*. В спектре электромагнитных волн оно расположено между ультрафиолетовым и гамма-излучением. С обеих сторон имеются значительные перекрытия по длине волны, где излучения различаются способом получения. В дифракционных методах используют те рентгеновские лучи, которые имеют длину волны, соизмеримую с межатомными расстояниями в веществе (~ 1 Å), и, следовательно, могут дифрагировать на совокупности атомов как на дифракционной решетке.

Тормозное излучение. Электроны разгоняют в рентгеновской трубке между двумя электродами, к которым приложена разность потенциалов V в десятки тысяч вольт. К концу пробега каждый электрон приобретает энергию eV . Ударяясь о положительный электрод (анод), электрон как заряженное тело, движущееся с ускорением, испускает квант энергии $h\nu$. Если вся энергия электрона идет на образование кванта, то $h\nu = eV$ и квант имеет максимальную для данной разности потенциалов частоту $\nu_0 = eV/h$ и минимальную длину волны $\lambda_0 = hc/eV$. Здесь $h = 6,625 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек — постоянная Планка, $c = 2,998 \cdot 10^{10}$ см·сек $^{-1} = 2,998 \cdot 10^{18}$ Å·сек $^{-1}$ — скорость распространения электромагнитных волн, $e = 1,602 \cdot 10^{-20}$ абс. электромагнитных единиц — заряд электрона, V — разгоняющее напряжение в абс. электромагнитных единицах; в рентгенографии высокое напряжение принято измерять в киловольтах (1 кв = $= 1000$ в = 10^{11} абс. электромагнитных единиц). Подставив эти величины в выражение для длины волны, получим $\lambda_0 = 12,35/V_{\text{кв}}$, Å, т. е. минимальное значение длины волны тормозного рентгеновского излучения зависит лишь от ускоряющего напряжения.

Гораздо чаще электрон теряет энергию в последовательных столкновениях с несколькими атомами анода, излучая в результате каждого столкновения квант с длиной волны больше минимальной. Множество тормозящихся электронов теряют различную часть своей энергии от 0 до eV и испускают кванты, дающие в совокупности непрерывное по длине волны рентгеновское излучение, которое называют *тормозным, сплошным или белым*. Кривая распределения

интенсивности тормозного излучения по длине волны (рис. 1.1, а) имеет максимум при $\lambda_m \approx 1,5\lambda_0$. С увеличением разности потенциалов между электродами интенсивность тормозного излучения растет, а максимум спектральной кривой и ее коротковолновая граница смещаются в сторону малых длин волн.



В рентгеновское излучение преобразуется меньше 1% кинетической энергии электронов. Остальная энергия идет на разогрев анода в результате недостаточно резкого торможения электрона. Во избежание перегрева и плавления анода его охлаждают проточной водой, а поток электронов (ток между катодом и анодом) в стандартных трубках ограничивают.

Характеристическое излучение. Источником рентгеновского излучения

Рис. 1.1. Рентгеновские спектры.

а — тормозное излучение вольфрамового анода при разных напряжениях; б — тормозное и характеристическое излучения медного анода при напряжении 50 кв (1) и зависимость коэффициента массового поглощения рентгеновского излучения фильтром из никеля от длины волны (2).

могут быть и электроны вещества анода. При некоторой высокой разности потенциалов — *пороге возбуждения* — электроны в трубке приобретают энергию, достаточную для возбуждения атомов анода — выбивания электронов с их внутренних орбит. На вакансии переходят электроны удаленных от ядра более высоких энергетических уровней, испуская избыток энергии в виде квантов рентгеновского излучения, которое называют *характеристическим* или *дискретным*. Энергия кванта характеристического излучения равна разности энергетических состояний электрона на уровнях до перехода и после $E_1 - E_2$. Поскольку в атоме такие разности дискретны и изменяются при переходе к другим атомам, то характеристическое излучение представлено дискретными по длине волны линиями,

характерными для вещества анода (например, две линии характеристического излучения медного анода на рис. 1.1, б, кривая 1).

Наиболее интенсивными линиями характеристического излучения являются линии K -серии, которые образуются в результате перехода электронов на ближайшую к ядру K -оболочку с соседней L -оболочки (K_{α} -линии), с M -оболочки (K_{β} -линии) и т. д. Линии L -серии менее интенсивны и образуются при переходах электронов на L -оболочку с более удаленных от ядра уровней. Для тяжелых элементов найдены также M -, N - и O -серии. Например, в спектре характеристического излучения вольфрама ($Z = 74$: $2K$, $8L$, $18M$, $32N$, $12O$, $2P$) обнаружены три серии: K , L и M . Тонкая структура спектра характеристического рентгеновского излучения сложна. На одной атомной оболочке электрон может находиться в нескольких энергетических состояниях и при переходах излучать разную энергию. По этой причине, в частности, K_{α} -излучение представлено двумя линиями α_1 и α_2 с примерным отношением интенсивностей $J_{\alpha_1} \approx \approx 2J_{\alpha_2}$, а излучение K_{β} представлено несколькими линиями, которые настолько близки по длине волны, что в практике рентгеноструктурного анализа не разрешаются. Линии характеристического излучения не абсолютно монохроматичны, т. е. занимают отличающийся от нуля интервал длин волн. Они асимметричны, поэтому средние значения длины волны, определенные по максимуму спектральной линии и ее центру тяжести, не совпадают.

При повышении разности потенциалов между катодом и анодом увеличивается количество электронов, выбиваемых с внутренних орбит атомов анода, и, следовательно, увеличивается число квантов, излучаемых при заполнении вакансий электронами вышележащих уровней, т. е. растет интенсивность линий характеристического излучения. Но положение линий λ не меняется, поскольку разность энергий $E_1 - E_2$ атомных уровней не зависит от напряжения на трубке.

С увеличением атомного номера вещества анода длина волны характеристического излучения в пределах одной серии уменьшается (см. табл. 2.1). Длинноволновое рентгеновское излучение называют *мягким*, коротковолновое — *жестким*. Граница между ними условна ($\sim 1 \text{ \AA}$). Для каждого анода $\lambda_{K_{\alpha}} > \lambda_{K_{\beta}}$, поскольку $E_L - E_K < E_M - E_K$, и интенсивность $J_{K_{\alpha}} > J_{K_{\beta}}$, поскольку вероятность перехода электрона на K -оболочку с соседней L -оболочки больше, чем с M -оболочки за счет экранирования в последнем случае.

Величина порога возбуждения характеристического излучения различна для разных серий. Она определяется прочностью связи электронов в атоме анода. Наиболее прочно связаны K -электроны. Для их выбивания из атома требуется наибольшая энергия, которой отвечает самый высокий порог возбуждения. Энергия всех K -электронов (максимум двух) одинакова, поэтому все линии K -серии данного анода имеют один порог возбуждения. Для медного анода

он равен 9 кв, для молибденового 20 кв. Порог возбуждения других серий ниже. Поэтому если присутствует *K*-серия, то присутствуют и другие возможные для данного анода серии характеристического излучения. В частности, переход электрона $L \rightarrow K$ создает возможности для последующих переходов $M \rightarrow L$ и др.

Условия дифракции. На кристаллах рентгеновские лучи дифрагируют, как на дифракционных решетках. Для нахождения условий возникновения дифракционных максимумов кристалл условно рассматривают как совокупность атомных плоскостей. Волны, «отраженные» разными плоскостями (рис. 1.2), взаимодействуют между собой — интерферируют. Результирующая интерференции когерент-

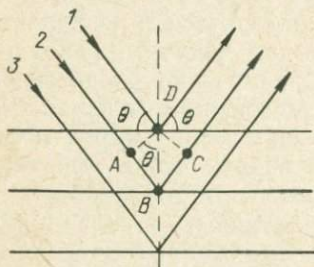


Рис. 1.2. Схема «отражения» рентгеновских лучей от атомных плоскостей.

ных волн определяется их амплитудами и относительными фазами. Амплитуды волн, «отраженных» плоскостями одной серии, можно считать одинаковыми, если пренебречь ослаблением рентгеновского излучения при его проникновении в глубь кристалла. А относительные фазы волн зависят от величины межплоскостного расстояния $d_{(hkl)}$ и угла падения — «отражения» θ луча. В частности, разность хода лучей 1 и 2 на рис. 1.2 $\Delta = AB + BC = 2d \sin \theta$, а их относительная фаза $\varphi = \frac{\Delta}{\lambda}$ периодична с периодом λ .

В общем случае соседние плоскости «отражают» в разных фазах. Для лучей 1 и 3 разность хода удваивается, для 1 и 4 — утраивается и т. д. В случае множества «отражающих» плоскостей можно подобрать такую удаленную от поверхности плоскость *M*, для которой $\Delta = \lambda/2$, т. е. она «отражает» в противоположной фазе относительно первой плоскости: лучи 1 и *M* гасят друг друга. Аналогично гасятся лучи 2 и $M + 1$, 3 и $M + 2$ и т. д., т. е. интенсивность результирующей волны равна нулю. И лишь когда все плоскости «отражают» в одной фазе, т. е. в разности хода укладывается целое число длин волн $\Delta = n\lambda$, взаимодействующие волны усиливают друг друга. Раскрыв величину Δ , получим уравнение Брегга — Вульфа:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta. \quad (1.1)$$

Оно показывает, что плоскости из атомов «отражают» рентгеновские лучи иначе, чем зеркало отражает видимый свет. При «отражении» рентгеновского излучения с длиной волны λ от плоскостей с меж-

плоскостным расстоянием $d_{(hkl)}$ дифракционные лучи возникают лишь под углами $\theta_n = \arcsin(n\lambda/2d_{(hkl)})$. Целые числа $n = 1, 2, 3 \dots$, показывающие, сколько длин волн укладывается в разности хода лучей, «отраженных» соседними плоскостями, называют *порядком отражения*.

Задачи, решаемые с помощью уравнения Брегга — Вульфа, можно разделить на две группы.

1. *Рентгеноспектральный анализ* — измерение длины волны λ и изучение спектрального состава рентгеновского излучения по известным межплоскостным расстояниям $d_{(hkl)}$ кристалла и экспериментально измеренным значениям углов отражения θ .

2. *Рентгеноструктурный анализ* — расчет межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ и других структурных характеристик кристалла по известной длине волны излучения и экспериментально измеренным значениям углов отражения θ и интенсивностей дифракционных максимумов. Поскольку из эксперимента не всегда удается определить порядок отражения n , то рассчитывают отношение $d_{(hkl)}/n$. Если (hkl) — символ отражающей серии плоскостей, а hkl — символ рентгеновского отражения — символ интерференции, который включает и порядок отражения, т. е. hkl есть $n(hkl)$, то $d_{(hkl)}/n = d_{hkl}$ и уравнение Брегга — Вульфа принимает вид $\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$.

Приведенный вывод условий дифракции не строг, поскольку основан на допущении, что рентгеновские лучи: 1) «отражаются» плоскостями из атомов, хотя реально они рассеиваются каждым электроном кристалла независимо; 2) не преломляются при переходе из воздуха в кристалл и из кристалла в воздух; 3) не ослабляются по мере проникновения в глубь кристалла и т. д.

Способы вывода кристалла в отражающие положения. Как показывает закон Брегга — Вульфа, получить дифракционный луч непросто. Для этого необходимо расположить отражающую серию плоскостей (hkl) под таким углом θ к первичному пучку рентгеновских лучей, который следует из уравнения Брегга — Вульфа для данного межплоскостного расстояния d_{hkl} и используемой длины волны λ .

Возможно несколько способов вывода кристалла в отражающие положения.

1. *Полихроматический метод, или метод Лауэ.* Неподвижный монокристалл помещают в пучок полихроматического излучения, в непрерывном спектре длин волн которого найдутся и отвечающие условию дифракции. Непрерывным по длине волны является тормозное излучение (см. рис. 1.1), поэтому съемку по методу Лауэ ведут главным образом на тормозном излучении, и лишь отдельные дифракционные максимумы могут возникнуть на линиях характеристического излучения.

2. *Методы вращения кристалла.* Исследуемый монокристалл вращают, меняя его ориентацию относительно первичного пучка монохроматического излучения. При некоторых ориентациях выполняются условия дифракции.

3. *Метод порошка (Дебая — Шеррера)*. В пучок монохроматического излучения помещают тонкодисперсный поликристаллический агрегат, среди множества хаотических ориентированных частиц которого имеются и отвечающие условию дифракции.

В двух последних методах необходимо монохроматическое рентгеновское излучение. Однако излучение рентгеновской трубки сложно по спектральному составу, поэтому реальная дифракционная картина от кристалла представляет собой множество наложенных друг на друга дифракционных картин, полученных на излучениях разной длины волны. Наиболее интенсивным является излучение K_{α} . Оно примерно в 7 раз ярче следующего по интенсивности K_{β} -излучения и на несколько порядков интенсивнее тормозного. Поэтому в методах монохроматического исследования кристаллов используют дифракционную картину K_{α} -излучения, а картины тормозного и K_{β} -излучений оказываются помехой. Тормозное излучение в силу своей непрерывности создает на рентгенограмме вуаль. Для ее ослабления съемку ведут в режиме *оптимального напряжения* на трубке, при котором отношение интенсивностей характеристического и тормозного излучений максимально. Оптимальным для медного анода является напряжение 50; для молибденового — 80 кв (см. табл. 2.1).

Для устранения K_{β} -излучения используют свойство вещества селективно поглощать рентгеновские лучи в зависимости от их длины волны. На рис. 1.1, б изображена кривая 2 поглощения рентгеновского излучения фильтром из никеля. Виден скачок поглощения у границы возбуждения K -электронов никеля, где энергия квантов излучения становится достаточной для выбивания электронов с K -орбиты никеля. На это тратится дополнительная энергия и происходит дополнительное ослабление излучения. Можно подобрать вещество, скачок поглощения которого лежит между α и β линиями K -серии данного анода — *β -фильтр*. При определенной толщине фильтра он полностью поглощает K_{β} -излучение, ослабляя K_{α} -излучение лишь незначительно. Атомный номер вещества β -фильтра должен быть на единицу меньше номера вещества анода (см. табл. 2.1).

Более высокой степенью монохроматичности обладает дифракционный луч, однако по интенсивности он гораздо слабее первичного излучения рентгеновской трубки. Некоторые кристаллы-монокристаллы дают достаточно интенсивные дифракционные лучи.

Другие свойства рентгеновского излучения. Рентгеновское излучение не видимо для глаза человека. Регистрируют его благодаря способности засвечивать светочувствительные материалы (фотографическая регистрация), вызывать свечение некоторых веществ (люминесцирующие экраны, сцинтилляционные счетчики), ионизировать газы (газовые счетчики). Распространяются рентгеновские лучи как и все электромагнитные волны прямолинейно, не отклоняясь электрическим и магнитным полями. На границе различных сред они преломляются. Показатель преломления рентгеновских лучей для любого вещества лишь на миллионные доли меньше еди-

ницы, т. е. преломление ничтожно, и им можно пренебречь при решении большинства практических задач. По этой же причине практически не различаются значения длины волны рентгеновского излучения в вакууме и кристаллах.

Все тела прозрачны для рентгеновских лучей, но в разной степени обратно пропорционально плотности вещества и длине волны излучения. На этом основана рентгеновская дефектоскопия, и в частности диагностика заболеваний внутренних органов человека. Значительные дозы рентгеновского излучения, особенно мягкого, разрушают живую ткань. Этим пользуются для лечения злокачественных опухолей. По той же причине предусматривают надежную защиту организма оператора от облучения. Подробнее о природе и свойствах рентгеновского излучения рассказано в работах [3, 5] и др.

§ 1.2. ОСНОВНЫЕ УЗЛЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ УСТАНОВКИ

Рентгеновские аппараты делятся на группы, различающиеся способом регистрации излучения: а) с фотографической регистрацией; б) с использованием счетчиков излучения — дифрактометры.

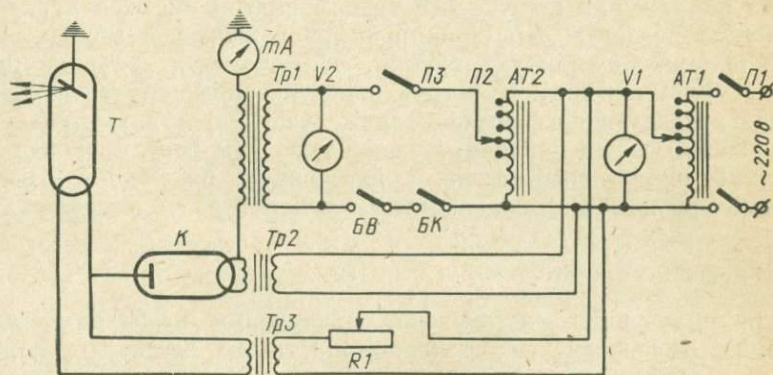


Рис. 1.3. Упрощенная схема рентгеновской установки с кенотроном.

Общими для них являются узлы, предназначенные для получения пучка рентгеновских лучей. На рис. 1.3 представлена упрощенная схема рентгеновской установки, основными частями которой являются: 1) рентгеновская трубка T — источник излучения; 2) генераторное устройство, обеспечивающее подачу на трубку выпрямленного высокого напряжения и питание цепей накала трубки и кенотрона; 3) системы регулирования, контроля и обеспечения безопасности работы.

В частных случаях возможно как отсутствие некоторых элементов (например, в схеме распространенного безкенотронного аппарата

УРС-55А), так и добавление целого ряда устройств, облегчающих эксплуатацию и повышающих надежность и качественные показатели аппаратуры.

Включение установки в сеть переменного тока напряжением 127 или 220 в производится переключателем *П1*. При отсутствии стабилизатора напряжения необходимая коррекция осуществляется при помощи автотрансформатора *АТ1* и контролируется вольтметром *V1*. Скорректированное сетевое напряжение поступает на трансформатор питания накала *Тр3* через сопротивление *R1*, служащее для регулирования тока накала трубки, который измеряется миллиамперметром *mA*, включенным в заземленный конец обмотки главного трансформатора *Тр1*, т. е. миллиамперметр оказывается соединенным последовательно с рентгеновской трубкой. Кроме того, сетевое напряжение подается на трансформатор накала кенотрона *Тр2* и на автотрансформатор *АТ2*, с которого посредством переключателя *П2* снимается необходимое напряжение на первичную обмотку высоковольтного трансформатора *Тр1*, контролируемое вольтметром *V2*, отградуированным в киловольтах (кенотрон *K* служит для выпрямления высокого напряжения на трубке).

Подача питания на первичную обмотку высоковольтного трансформатора осуществляется переключателем *П3*. Кроме того, в цепи подачи напряжения на главный трансформатор имеются нормально замкнутые контакты *БВ* (блокировка охлаждающей трубки воды) и *БК* (блокировка кожуха трубки, исключающая доступ к цепям высокого напряжения). Конструктивно указанные элементы объединяются в следующие функциональные узлы: а) пульт управления, содержащий детали первичных цепей и органы регулировок и контроля; б) оперативный стол с источником излучения — рентгеновской трубкой и высоковольтным генераторным устройством.

Рентгеновские трубки

Для получения рентгеновского излучения необходимо иметь источник свободных электронов, придать им большую скорость и резко затормозить их. При торможении часть кинетической энергии электронов переходит в энергию рентгеновского излучения. Этот процесс осуществляется в вакуумном приборе, называемом рентгеновской трубкой. В зависимости от способа получения пучка свободных электронов рентгеновские трубки делятся на электронные и ионные. В современной аппаратуре ионные трубки не применяются.

Источником электронов служит катод — вольфрамовая спираль, нагреваемая электрическим током. С повышением температуры нити накала количество электронов, испускаемых катодом, растет, т. е. сила тока трубки зависит от температуры нити накала (тока накала трубки).

Если между катодом и анодом приложить постепенно возрастающий электрический потенциал, то все большее количество электронов будет достигать анода. При определенном напряжении все

электроны будут переведены с катода на анод и сила тока достигнет максимума. Получаемый при этом максимальный ток называется током насыщения, а кривые ток — напряжение являются характеристикой трубки. Электронная трубка в процессе эксплуатации всегда работает в режиме насыщения. С изменением напряжения на трубке сила тока не меняется, и изменить ее можно, лишь регулируя ток накала. Таким образом, интенсивность и жесткость излучения регулируются независимо. В электронной трубке 99% кинетической энергии электронов тратится на разогрев анода и лишь 1% переходит в энергию рентгеновского излучения.

Запаянная электронная трубка (рис. 1.4) состоит из стеклянного цилиндра, воздух из которого откачан до 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст.,

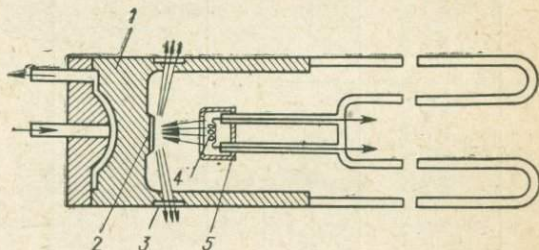


Рис. 1.4. Схема запаянной электронной рентгеновской трубки БСВ-2 для структурного анализа [1].

и электродов — анода 2 и катода 4. Катод представляет собой вольфрамовую спираль 4, плоскую для точечного и цилиндрическую для линейного фокуса, электрически соединенную с катодным фокусирующим колпачком 5. Обычно заземленный анод (за исключением микрофокусных трубок БСВ-5 аппаратов АРС-4, МАРС) представляет собой металлическую пластинку (зеркало анода из W, Ag, Mo, Cu, Ni, Co, Fe, Cr, V и т. д.), напаяваемую на массивное медное основание 1. Для отвода тепла, возникающего при бомбардировке анода электронным пучком, анод охлаждают проточной водой или маслом. Часть зеркала анода, бомбардируемая пучком электронов, называется фокусным пятном. Чем тоньше электронный пучок, тем меньше площадь фокусного пятна. Конфигурация фокуса трубки определяется с помощью камеры обскуры: пропустив пучок через узкое отверстие, на фотопленке получают изображение фокуса трубки. В корпусе трубки напротив анода расположены окна 3 из слабопоглощающего материала (вакуумоплотного бериллия или литийборбериллиевого стекла) для выхода рентгеновских лучей. Рентгеновская трубка должна быть достаточно мощной, острофокусной и электрорадиационно безопасной.

Наиболее сложно согласовать первые два требования. При данной величине фокуса увеличение нагрузки ведет, несмотря на тугоплавкость применяемых металлов, к сильному нагреву анода и проплавлению его. До некоторой степени эти два требования согласуются при применении линейного фокуса, так как его площадь относительно велика и выдерживает достаточно высокую нагрузку. Такой

Отечественные рентгеновские трубки для структурного анализа

Тип трубки	Тип аппарата	Количество окон	Угол выхода излучения, градус	Фокусное пятно, мм		Материал анодного зеркала	Предельное напряжение анода, кв	Предельный анодный ток, ма	Максимальная мощность, кВт
				Истинное	Проекция				
БСВ-1	УРС-70-К1	4	—	5×5	—	W, Mo Ag, Cu Co, Ni Fe, Cr	—	—	—
БСВ-2 (БСВЛ)	УРС-55 УРС-60	2	6	1,2×1,2	1,2×1,2	W, Mo Ag, Cu Co, Ni Fe, Cr	50	30	0,8
							50	25	0,7 0,5 0,4
БСВ-3 (БСВ-И)	УРС-50И	2	2	2,5×7	2,5×0,3	Mo Cu Fe, Co, Ni Cr	45	14	0,45
							40	14 14 12	0,40 0,28 0,24
БСВ-4	УРС-60	4	—	3	Эллипс 3×0,3	W, Mo Ag, Cu Fe, Co Ni, Cr	60	7	0,15
								6	0,12
								3	0,07
								3	0,07
БСВ-5	АРС-4 МАРС-1	2	—	0,04	—	Mo, Cu Fe, Co Ni	45	0,45	0,02
								0,11	0,005
								0,09	0,004
<i>1302</i>									
БСВ-6	УРС-50ИМ	2	2	2,5×5	2,5×0,2	W, Mo, Cu Ni Fe, Co, Cr V	45	14	0,45
								40	0,35
								40	0,24
								40	0,20
БСВ-7	МАРС-2	2	3	0,1×2	0,1×0,1	Mo, Cu Fe, Co, Ni Cr	45	2,7	0,12
								0,5	0,02
								0,5	0,02
БСВ-8	ДРОН-1	2	6	1×12	1×1,2	W, Mo, Cu Ni, Fe Co, Cr	50	40	1
		1		—	0,1×12		45 45		
БСВ-9	ДРОН-1	2	6	2×12	2×1,2	W, Mo, Cu Ni, Fe Co, Cr	50	60	1,5
		1		—	0,2×12		45 45		
БСВ-10	ДРОН-1	2	—	0,45×8	0,45×0,8	Mo, Cu Fe, Co Cr	50	24	0,8
		1		—	0,05×8		45		
БС-1	Линии Косселя	1	130	0,1±0,05 с электростатической фокусировкой 0,015±0,01 с электростатической и магнитной фокусировкой		Ag	35	0,1	0,0045
							Cu		

фокус проектируется на плоскость, перпендикулярную к пучку, в виде квадрата, т. е. в данных типах трубок наряду с линейным можно получить и достаточно острый круглый фокус (трубки БСВ-8, БСВ-9, БСВ-10-11). Трубки с линейным фокусом допускают приблизительно втрое большую нагрузку, чем с круглым, хотя и последние применяются часто (четырёхкошечные трубки БСВ-1 и БСВ-4).

Угол выхода лучей относительно зеркала анода составляет от 2 до 6° для всех трубок, применяемых в структурном анализе. Острофокусные трубки (БСВ-5, БСВ-7) с диаметром фокусного пятна 40—100 мкм обладают большой яркостью — мощностью излучения на единицу площади анода. Удельная нагрузка (яркость) таких трубок на порядок выше, а общая мощность на порядок ниже, чем у обычных. Эти трубки широко применяются при исследовании дефектов структуры кристаллов. Используя специальные микрокамеры, можно достичь значительных сокращений экспозиций при съемке. Сравнительные характеристики трубок даны в табл. 1.1.

Значительное увеличение мощности рентгеновских трубок достигается применением вращающегося анода. При быстром его вращении сфокусированный пучок электронов все время попадает на охлажденный участок анода. За счет этого можно на порядок и выше увеличить мощность трубки.

Несмотря на относительно простоту рентгеновские трубки требуют строго соблюдения основных правил эксплуатации.

1. Перед установкой трубки проводят наружный осмотр и ее корпус протирают спиртом. Профилактический осмотр и протирка должны проводиться не реже 1—2 раз в месяц. В противном случае может произойти пробой трубки ввиду возможного загрязнения стеклянной колбы. Характерными признаками загрязнения трубки являются легкое потрескивание и броски стрелки миллиамперметра, вызываемые поверхностными разрядами.

2. Рентгеновскую трубку перед началом эксплуатации подвергают тренировке. Устанавливают треть номинального напряжения и небольшой ток накала (1/5 от номинального). Через каждые 0,5 ч повышают напряжение на 3—5 кв и постепенно доводят до значений, указанных в паспорте трубки. Если при этом стрелка миллиамперметра начинает беспорядочно колебаться, что связано с выделением газа из деталей трубки и стекла, напряжение уменьшают и несколько часов выдерживают трубку для поглощения воздуха при пониженном режиме.

3. Необходимо следить за исправностью гидроблокировки, имеющейся на каждом аппарате, так как даже недостаточное охлаждение анода трубки приводит к проплавлению его зеркала. Включение охлаждения после начала работы трубки недопустимо.

4. Не следует превышать указанных в паспорте трубки номинальных режимов ее эксплуатации. Работа при предельных режимах ведет к ее преждевременной порче. При чрезмерной силе тока перегорает нить накала, а при слишком высоком напряжении на трубке происходит электрический пробой.

5. Срок службы трубок порядка 1000 ч. Однако качество работы трубки может существенно снижаться и в более короткие сроки вследствие частичного проплавления зеркала анода и его загрязнения. Тонкий слой распыленного вольфрама на аноде трубки дает свое характеристическое излучение (L -серия вольфрама, $\lambda_{\beta} = 1,279\text{Å}$ и $\lambda_{\alpha} = 1,473\text{Å}$). Кроме того, зеркало анода нередко загрязняется распыленным металлом фокусирующего колпачка. Для трубок БСВ-1 интенсивность линий паразитных излучений может достигать 10% от интенсивности основного излучения. Основные примеси для Cu-анода — Fe, W, для Cr-, Fe-, Co-, Ni-, Mo-анодов — Cu и W.

Для проверки чистоты излучения проводят съемку и тщательную расшифровку рентгенограммы эталонного вещества, определяя, какому паразитному излучению соответствуют лишние линии. В заключение можно сказать о новых, изотопных, источниках рентгеновского излучения, не требующих генераторных устройств. На ^{55}Fe работает выпускаемая НПО «Буревестник» (Ленинград) портативная рентгеновская порошковая камера РАДА.

Сходным с рентгеновской трубкой является кенотрон, который также имеет катод и анод и обеспечивает пропускание тока только в одном направлении. Эксплуатация кенотронов производится в строгом соответствии с паспортными данными. Стекланный баллон кенотрона должен содержаться в чистоте во избежание пробоя.

Кенотрон — не единственный электрический вентиль. В распространенном аппарате УРС-55 сама трубка является выпрямителем, однако это приводит к сокращению срока службы трубок и уменьшению эффективности. В последнее время чаще применяются более надежные в эксплуатации полупроводниковые выпрямители, которые не требуют отдельных цепей накала и полностью исключают опасность собственного рентгеновского излучения, защита от которого в аппаратах не предусматривается.

Детекторы рентгеновских излучений

Способы регистрации рентгеновского излучения основаны на способности его ионизировать газы (ионизационная камера, пропорциональный счетчик и счетчик Гейгера), вызывать люминесценцию некоторых кристаллов (светящиеся экраны, сцинтилляционные счетчики) и разлагать бромистое серебро фотоэмульсии. Кроме того, в последнее время получают распространение детекторы, использующие фотопроводимость в полупроводниках. Проходя через камеру, наполненную газом, рентгеновские лучи ионизируют молекулы газа-наполнителя. В результате образуются свободные электроны и положительно заряженные ионы газа, которые под действием электрического поля устремляются к электродам камеры.

Ионизационный счетчик (рис. 1.5) представляет собой наполненный газом цилиндр 1 с проволочным анодом по оси 3 и коаксиально расположенным цилиндрическим катодом 2. К электродам

подводится постоянное напряжение 200—2000 в. В корпусе имеется окно из бериллия или слюды 4, мало поглощающее рентгеновские лучи. Оно располагается в торце (торцовые счетчики) или на боковой цилиндрической поверхности (счетчики с боковым входом).

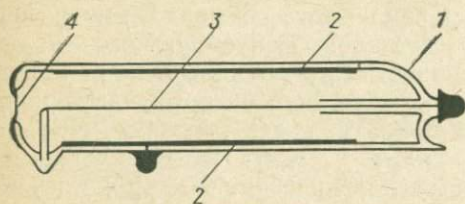


Рис. 1.5. Счетчик Гейгера типа МСТР-4 [7].

Кванты рентгеновского излучения, сталкиваясь с атомами газа, вырывают из его оболочки электрон (первичный фотоэффект); возбужденный атом, возвращаясь в нормальное состояние, испускает квант флуоресцентного излучения или Оже-электрон (вторичный

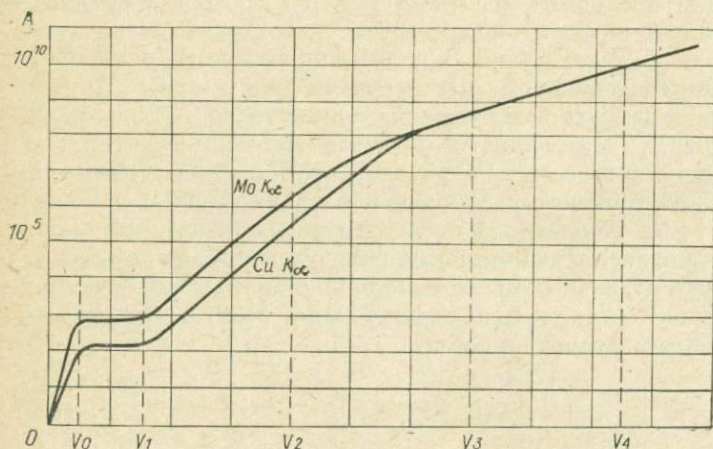


Рис. 1.6. Зависимость амплитуды импульсов A (числа электронов) от напряжения на электродах ионизационного счетчика [7].

фотоэффект). Энергия флуоресцентного излучения и Оже-электронов тратится на ионизацию других атомов газа. Поглощение кванта рентгеновского излучения вызывает ионизацию нескольких сотен атомов. Образующиеся пары, состоящие из положительно заряженных ионов и электронов, под действием приложенного к электродам напряжения перемещаются соответственно к катоду и аноду счетчика. По внешней цепи пойдет ионизационный ток. Часть ионов рекомбинируется, давая нейтральные молекулы.

Рассмотрим процессы, происходящие в газе при изменении напряжения на электродах счетчика (рис. 1.6), и отсюда основные

типы ионизационных счетчиков: ионизационная камера, пропорциональный счетчик, счетчик Гейгера и полупропорциональный.

Ионизационная камера. Под действием электрического поля (область напряжений $V_0 - V_1$) все ионы и электроны достигают электродов счетчика и рекомбинации не происходит (область насыщения). Сила тока, протекающего через ионизационную камеру, зависит лишь от числа квантов, попадающих в камеру в единицу времени, и их энергии.

Пропорциональный счетчик. При повышении напряжения (область $V_1 - V_2$) электроны ускоряются до такой энергии, что вызывают ударную ионизацию, процесс приобретает характер лавины. Таким образом, выше напряжения V_1 ионизация молекул происходит не только за счет энергии поглощаемых в камере квантов рентгеновского излучения, но и за счет энергии электрического поля. Эффект ударной ионизации чрезвычайно велик. Каждый электрон, летящий к аноду разбивает молекулу. После первого столкновения к аноду летят уже два электрона; после следующего число их вновь удваивается и после n столкновений их будет уже 2^n . Чем выше напряжение на счетчике, тем больше толщина прилегающего (к аноду) газового слоя, в котором происходит ударная ионизация, тем больше число n и коэффициент газового усиления H (обычно равен 10^3).

На аноде счетчика при воздействии кванта рентгеновского излучения возникает импульс напряжения в несколько милливольт. После усиления импульсным усилителем (коэффициент усиления $\sim 10^4$) эти сигналы легко регистрируются. При стабилизированном напряжении на электродах счетчика величина импульсов напряжения пропорциональна начальной ионизации, а следовательно, и энергии излучения. Поэтому пропорциональные счетчики позволяют использовать разделение квантов по энергии — дифференциальную дискриминацию, сужающую регистрируемый диапазон длин волн излучения.

Полупропорциональный счетчик. При дальнейшем повышении напряжения (область $V_2 - V_3$) коэффициент газового усиления возрастает до $10^4 - 10^5$. Наряду с ударной ионизацией происходит возбуждение молекул газа, которое сопровождается излучением в ультрафиолетовой области, также вызывающим ионизацию молекул газа. Пропорциональность между амплитудой импульса и энергией кванта нарушается. Поэтому полупропорциональные счетчики в настоящее время практически не используются.

Счетчик Гейгера. С увеличением напряжения до $V_3 - V_4$ возникает самостоятельный разряд. Коэффициент газового усиления достигает $10^6 - 10^7$. Независимо от величины энергии ионизирующих излучений в счетчике Гейгера возникает скачок напряжения в десятки вольт. В отличие от счетчиков, работающих при низких напряжениях (до V_3), разряд не остается локализованным, а распространяется вдоль всего анода фотонами ультрафиолетового излучения.

Облако малоподвижных положительных ионов экранирует анод и уменьшает напряженность поля вблизи него (в области образования

лавины). Значительный разрядный ток вызывает падение напряжения на гасящем сопротивлении (включенном последовательно со счетчиком). Напряжение на счетчике уменьшается, что приводит к прекращению самостоятельного разряда. Полное восстановление электрического поля внутри счетчика происходит тогда, когда положительные ионы достигнут катода. Достигнув поверхности катода, положительные ионы инертного газа-наполнителя вырывают из нее электрон. Образующийся возбужденный атом может вызвать дальнейшую ионизацию или испустить квант ультрафиолетового

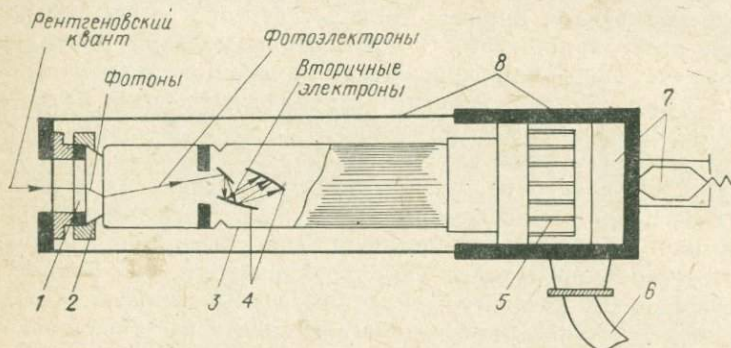


Рис. 1.7. Сцинтилляционный счетчик [7].

1 — кристалл NaI (Тl); 2 — герметическая упаковка; 3 — фотоумножитель; 4 — диоды фотоумножителя; 5 — делитель напряжения; 6 — соединительный кабель; 7 — катодный повторитель; 8 — светонепроницаемый кожух.

излучения, что приведет к развитию нового разряда. Для предотвращения нового разряда в самогасящихся счетчиках Гейгера к инертному газу-наполнителю добавляют гасящие добавки — соединения с меньшим потенциалом ионизации (многоатомные органические соединения, галогены). Счетчики Гейгера с органической добавкой могут зарегистрировать всего 10^8 — 10^9 импульсов, после чего все молекулы гасящей добавки окажутся диссоциированными. Галогенная же добавка благодаря рекомбинации обеспечивает практически неограниченный срок службы счетчика.

Сцинтилляционный счетчик. Наиболее употребимым в настоящее время является сцинтилляционный счетчик (рис. 1.7), состоящий из люминесцирующего кристалла 1 фотоэлектронного умножителя ФЭУ 3 и согласующего каскада — катодного повторителя 7. Попадая на кристалл-сцинтиллятор (обычно кристаллы иодистого натрия, активированные таллием), кванты рентгеновского излучения вызывают в нем вспышки света — сцинтилляции, интенсивность которых тем больше, чем большая энергия поглощена кристаллом. При поглощении кванта рентгеновского излучения образуется фотоэлектрон, ионизирующий большое количество атомов в кристалле. Возвращаясь в стабильное состояние, ионизированные атомы испу-

скают фотоны ультрафиолетового света. Попадая на катод фотоумножителя, фотоны выбивают из него электроны, которые, ускоряясь электрическим полем фотоумножителя, попадают на первый диод 4 (электрод умножительной системы). Каждый электрон выбивает из материала диода несколько вторичных электронов и этот процесс повторяется умножением на следующих диодах. Таким образом, первичный импульс на 8—15 каскадах усиливается в 10^7 — 10^8 раз, и на выходе ФЭУ получается импульс напряжения порядка 5—50 мв, пропорциональный энергии кванта излучения. Для регистрации этих импульсов необходимо применение усилителя с коэффициентом усиления примерно 10^3 . Как и пропорциональный, сцинтилляционный счетчик позволяет применять дифференциальную дискриминацию. Сцинтилляционные счетчики дают лучший эффект при более коротковолновых излучениях, чем пропорциональные.

Основные характеристики счетчиков. *Эффективность* счетчиков определяется отношением количества зарегистрированных импульсов к числу квантов, попавших во входную щель счетчика. Чем выше эффективность, тем больше чувствительность счетчика при регистрации рентгеновского излучения и выше точность измерений. Эффективность счетчиков падает в случае длинноволновых излучений за счет поглощения излучения материалом окна.

Мертвое время счетчиков — это время, в течение которого счетчик, зарегистрировав квант излучения остается нечувствительным к регистрации следующих квантов. Это приводит к просчетам, которые возрастают с увеличением интенсивности излучения. Мертвое время пропорционального и сцинтилляционного счетчиков около 1 мсек. В пропорциональном счетчике оно определяется временем собирания электронов, в сцинтилляционном — временем высвечивания.

В счетчике Гейгера мертвое время определяется продолжительностью движения положительных ионов к катоду и составляет 150—300 мсек, т. е. на два порядка больше. Верхний предел регистрации скорости счета в случае применения сцинтилляционного и пропорционального счетчиков достигает 100 000 имп./сек, а гейгеровского — лишь 500—1000 имп./сек.

Собственный фон счетчиков вызывается космическим излучением, радиоактивными загрязнениями исследуемого вещества, отчасти недостаточной защитой нерабочей части счетчика. В сцинтилляционных счетчиках также очень важную роль играют шумы фотоумножителя, а кроме того, собственный фон увеличивается при регистрации длинноволновых излучений. Применение дифференциальной дискриминации позволяет исключить импульсы космического и радиоактивного фона с большими амплитудами и одновременно шумы, обладающие малыми амплитудами импульсов. С применением дискриминации на медном излучении собственный фон сцинтилляционного и пропорционального счетчиков составляет примерно 0,1 имп./сек в то время, как для счетчика Гейгера он равен 1—3 имп./сек.

Стабильность счетчиков поясняет представленная на рис. 1.8 кривая, описывающая рабочую характеристику счетчика Гейгера. Наклон плато и его длина определяют нестабильность счетчика при изменении питающего напряжения или сдвиге характеристики в результате старения. В последнем случае плато смещается в сторону больших напряжений. Чтобы обеспечить точность измерения интенсивности $\pm 1\%$ требуется стабилизация напряжения на счетчике 0,5%. Нестабильность сцинтилляционного и пропорционального счетчиков с дискриминацией возникает из-за нестабильности ампли-

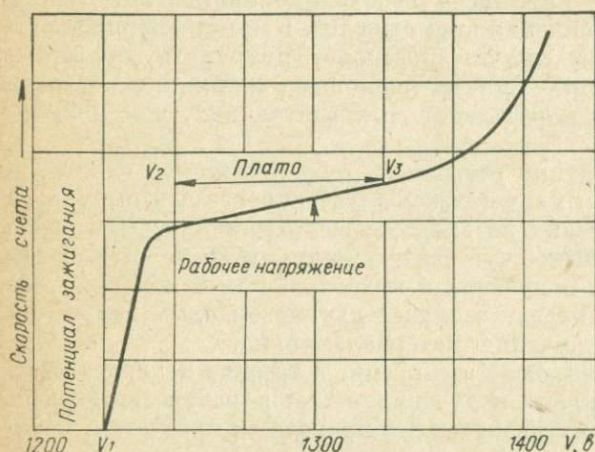


Рис. 1.8. Характеристическая кривая счетчика Гейгера [2].

туды импульсов на выходе счетчика, а также смещения порогов дискриминации. Для получения той же точности измерений требуется стабилизация напряжения на счетчиках $\pm 0,5\%$ для сцинтилляционного и $\pm 0,2\%$ для пропорционального.

Срок службы газовых счетчиков связан с разложением молекул гасящей добавки. Срок службы счетчиков Гейгера с органической добавкой порядка 10^8 импульсов. В галогенных счетчиках Гейгера рекомбинация диссоциированных молекул гасящей добавки увеличивает его до 10^{12} — 10^{13} зарегистрированных импульсов. Пропорциональные счетчики со стабилизирующей добавкой регистрируют до 10^{12} импульсов, так как разложение добавки замедленно ввиду локальности разряда. Сцинтилляционные счетчики при хорошей герметизации кристалла NaI имеют практически неограниченный срок службы.

Линейность счетчиков. На выходе сцинтилляционного и пропорционального счетчиков амплитуда возникающих импульсов пропорциональна в широкой области энергии вызвавших их квантов излучения. Для сцинтилляционного счетчика пропорциональность имеет место для энергии квантов от 1 до 100 кэв. У пропорционального счетчика она зависит от напряжения на счетчике и величины первичной ионизации. Пропорциональность амплитуды импульсов энергии квантов излучения позволяет применять дифференциальную

дискриминацию, дающую возможность регистрировать импульсы с амплитудами, лежащими в заданном интервале. Этим достигается эффект, примерно аналогичный действию монохроматора, но выгодно отличающийся практически полным сохранением светосилы.

Амплитудное разрешение. Амплитуда импульсов на выходе сцинтилляционного и пропорционального счетчиков пропорциональна энергии квантов излучения. Однако даже в случае монохроматического излучения эта закономерность носит статистический характер, ввиду малого числа фотоэлектронов в сцинтилляционном счетчике и малого числа пар ионов в пропорциональном, образующихся при поглощении одного кванта рентгеновского излучения.

На рис. 1.9 представлены гауссовские кривые распределения амплитуд импульсов по энергиям, полученные со сцинтилляционным счетчиком. Основной максимум отвечает характеристическому излучению, справа — максимум белого излучения, а слева — область шумов фотоумножителя. Отношение полуширины кривой распределения a к абсциссе максимума E называется амплитудным разрешением W

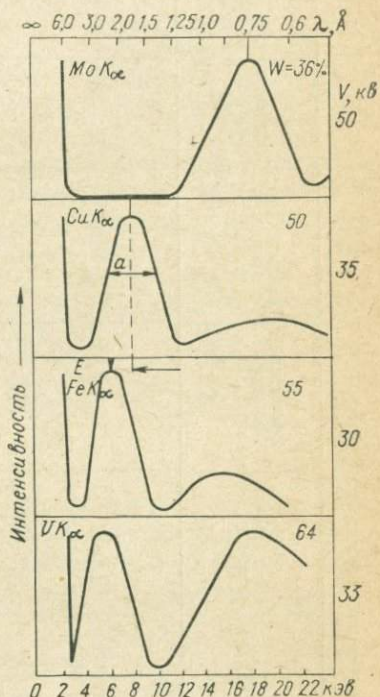


Рис. 1.9. Дифференциальные распределения импульсов по амплитудам, полученные со сцинтилляционным счетчиком [7].

или разрешением счетчика по энергии ($W = a/E$). Чем меньше эта величина, тем более узкий участок спектра можно выделить, регистрируя лишь импульсы с амплитудами в выбранном интервале (канале, ограниченном нижним и верхним порогами дискриминации). Из рассмотрения кривых видно, что для мягких излучений выделить импульсы характеристического излучения значительно сложнее, чем для жесткого, поэтому иногда приходится жертвовать либо селективностью, либо эффективностью регистрации.

Сравнение различных детекторов излучения. Основные характеристики счетчиков, применяемых в отечественной аппаратуре для рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 1.2. Из таблицы видны неоспоримые преимущества сцинтилляционного и пропорционального счетчиков по сравнению со счетчиками Гейгера (единственное преимущество счетчиков Гейгера в простоте регистрирующих устройств и эксплуатации). Это большая эффективность,

ТАБЛИЦА 1.2

Характеристика основных типов счетчиков рентгеновских излучений

Тип счетчиков	Наполнение для газовых счетчиков	Входное окно	Напряжение питания, в	Эффективность (для $Cu K_{\alpha}$), %	Амплитудное разрешение (для $Cu K_{\alpha}$), %	Мертвое время, мксек	Собственный фон, имп./мин	Срок службы, имп.
МСТР-4	Ag + 15% метиллаля	Слюда толщиной 20 мкм	1350—1500	35—50	Нет	150—300	≤ 65	10^8
СИ-4Р	Неорганическая добавка	Бериллий толщиной 0,2 мм	1300—1600	60	»	150—300	≤ 100	10^9
СРП-11	Ag + 10% CH_4	Бериллий	1800—2200	70	20	1—2	2—5 *	10^{12}
СРПО-16			2000	70	20	1—2	10 *	10^{12}
СРС-1-0 с фотумножителем ФЭУ-35а	Кристалл NaI (Tl)	Бериллий толщиной 0,2—0,3 мм	600—1000	90	45—50	1	5—30	Практически ограничен
СРС-4 с ФЭУ-35а **	NaI (Tl)	То же	600—1000	90	60	1	30	То же

* С амплитудной дискриминацией.

** С транзисторным предусилителем амплитуда сигнала на выходе для CuK_{α} 50 мв. Напряжение питания предусилителя 12 в.

меньший уровень собственного фона, практически неограниченный срок службы, возможность применения амплитудной дискриминации, позволяющей с большой эффективностью регистрировать полезное характеристическое излучение. При регистрации жесткого излучения (Cu, Mo, Ag) вне конкуренции сцинтилляционные счетчики. Для регистрации мягкого излучения более эффективен пропорциональный счетчик, дающий значительно меньший собственный фон, так как область регистрации пропорционального счетчика расположена далеко от максимума белого излучения. Кроме того, лучшее амплитудное разрешение пропорционального счетчика по сравнению со сцинтилляционным в ряде случаев позволяет отделить флюоресцентное излучение.

Сравнение сцинтилляционного и пропорционального счетчиков с амплитудной дискриминацией на CuK_α -излучении показывает, что при преобладании в фоне образца «характеристической» составляющей наиболее эффективен сцинтилляционный счетчик, а «белой» — пропорциональный. В настоящее время разрабатываются полупроводниковые счетчики, которые позволят резко сузить полосу регистрации без потери высокой эффективности.

§ 1.3. КРАТКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСНОВНЫХ ТИПОВ РЕНТГЕНОВСКИХ АППАРАТОВ ДЛЯ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

В настоящем разделе кратко рассматриваются основные типы рентгеновских аппаратов, их конструктивные особенности и порядок эксплуатации (табл. 1.3.) Подробные сведения об отдельных установках имеются в технических описаниях соответствующих приборов.

Аппараты для фоторегистрации

УРС-55 А (рис. 1.10) является простым и компактным аппаратом для широкого круга рентгеноструктурных исследований. Максимальное рабочее напряжение 55 кв при анодном токе до 30 ма и потребляемой мощности 2 кв · а. Тип применяемых трубок — БСВ-2 с двумя окнами для выхода рентгеновских лучей. Аппарат состоит из двух блоков: настольного пульта управления и оперативного стола, представляющего собой масляный бак с высоковольтным трансформатором, трансформатором накала трубки и рентгеновской трубкой. Кожух трубки имеет подставки для установки двух рентгеновских камер. Анод трубки заземлен и охлаждается проточной водой. Герметичность бака позволяет эксплуатировать аппарат в перевернутом состоянии, что позволяет приблизить камеру к трубке и тем самым снизить экспозицию при съемке.

Особенности аппарата заключаются в отсутствии кенотрона, поскольку сама рентгеновская трубка пропускает ток только в одном направлении. Установка полностью защищена от высокого напряжения. Системы блокировок не допускают работы без подачи

ТАБЛИЦА 1.3

Рентгеновские аппараты

Тип и назначение	Трубка	Максимальное напряжение, кв	Максимальный ток, ма	Предельная мощность, кв·а	Схема высоковольтного генератора	Способ подключения трубок	Тип стабилизации	Примечания
УРС-70, фоторегистрация	БСВ-1	70	30	1,5	Однокотронная	В выносном кожухе с воздушной изоляцией	Феррорезонансный	Снят с производства
УРС-55, фоторегистрация	БСВ-2	55	40	0,8	Бескотронная	Блок-трансформатор	Отсутствует	—
УРС-60, фоторегистрация	БСВ-2 БСВ-4	60	30	1	Удвоения с постоянным напряжением	В выносных кожухах с воздушной изоляцией	Электронный и стабилизатор анодного тока (САТ)	Возможно подключение ГУР
УРС-2,0, фоторегистрация	БСВ-11	50	60	2	ВИП-50-60	То же	То же	Вместо УРС-60
АРС-4, фоторегистрация (изучение дефектов)	БСВ-5	45	0,45	0,03	Удвоения с постоянным напряжением	В выносном кожухе с масляной изоляцией, катод заземлен	Феррорезонансный	—
МАРС-1, фоторегистрация (изучение дефектов)	БСВ-5	45	0,45	0,03	То же	То же	»	Отсутствует масляный насос
МАРС-2 (УРС-0,1), фоторегистрация (изучение дефектов)	БСВ-7	45	2,7	0,1	»	В выносном кожухе с воздушной изоляцией	»	—
УРС-50И, дифрактометрия	БСВ-3	50	14	0,5	»	То же	Электронный и САТ	Счетчик Гейгера, ГУР-3
УРС-50ИМ, дифрактометрия	БСВ-6	50	14	0,5	»	»	То же	ГУР-4
ДРОН-0,5, дифрактометрия	БСВ-6	50	14	0,5	»	»	»	Сцинтилляционный счетчик СРС-4, регистрирующее устройство ПР-14
ДРОН-1,5 (АРС-5, ДРОН-1), дифрактометрия	БСВ-8 БСВ-9 БСВ-10	50	60	1,5	»	»	»	Сцинтилляционный счетчик СРС-1-0, пропорциональный, Гейгера. Регистрирующее устройство с самописцем и цифропечатью ССД
ДРОН-2,0, дифрактометрия	БСВ-11	50	60	2	ВИП-50-60	»	»	Регистрирующее устройство ПР-14 с самописцем и цифропечатью. Ввод данных в ЭВМ через перфорирующее устройство «Ладога-3»

охлаждающей воды и при перегрузках; постоянство анодного тока поддерживается феррорезонансным стабилизатором в цепи накала трубки.

Управление установкой осуществляется с выносного пульта. Включение в сеть и необходимая коррекция (ступенчато) напряжения, контролируемого вольтметром, производится ручкой «Сеть». Высокое напряжение на трубку подается нажатием кнопки «Пуск» при крайних левых положениях ручек «Трансформатор» и «Накал трубки».

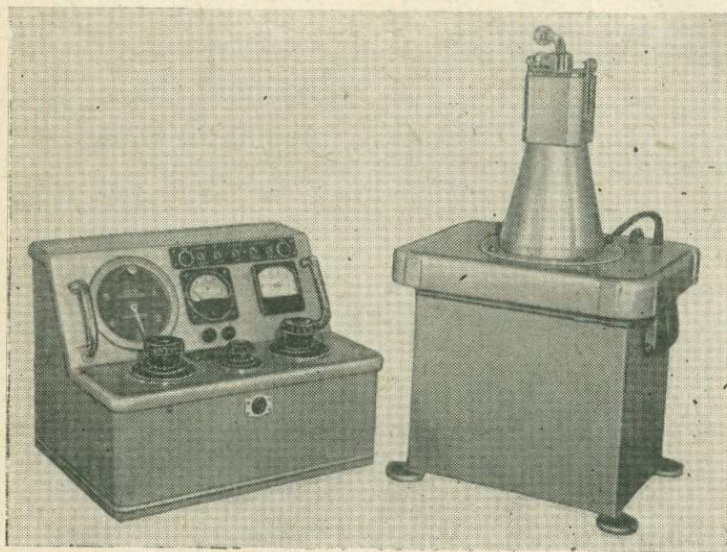


Рис. 1.10. Рентгеновский аппарат УРС-55А.

Необходимое высокое напряжение устанавливают в соответствии с графиками зависимости напряжения на трубке от положения коммутатора «Напряжение» для двух режимов работы 40 и 55 кв (индикация по неоновым лампам). Анодный ток устанавливается с помощью реостата «Накал трубки» и контролируется миллиамперметром, расположенным на передней панели пульта управления. Выключается установка в обратном порядке. Для удобства работы на пульте предусмотрены электрические часы, показывающие время экспозиции и включающиеся при подаче высокого напряжения.

Указанный порядок включения является практически общим для всех рентгеновских аппаратов.

УРС-70К1. Хотя данная модель устарела и снята с производства, во многих лабораториях она еще используется. Установка рассчитана на максимальное рабочее напряжение 70 кв при токе до 30 ма и использование четырехкошечных трубок БСВ-1. В установке использована однокенотронная (кенотрон КРМ-150) полуволновая

схема выпрямления. Аппарат состоит из оперативного стола и пульта управления. На оперативном столе имеются рентгеновская трубка, 4 подставки для рентгеновских камер, гнезда для подключения электромоторов и кнопка пуска высокого напряжения. Внутри расположен высоковольтный трансформатор с кенотроном и трансформаторами накала трубки и кенотрона.

В пульте управления находятся регулирующие трансформаторы коррекции сети и напряжения, подаваемого на первичную обмотку

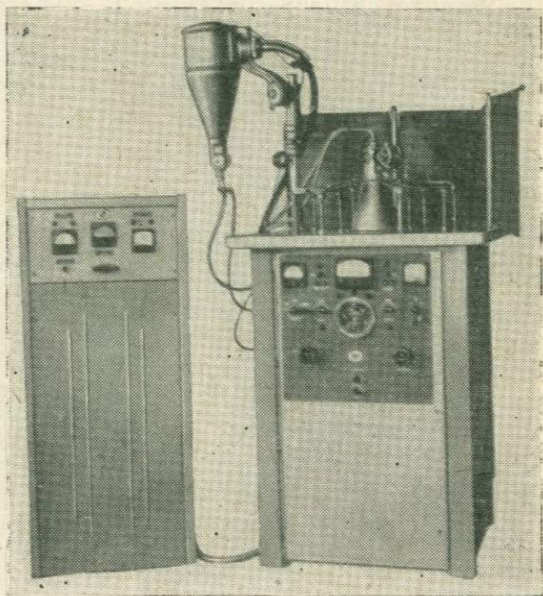


Рис. 1.11. Рентгеновская установка УРС-60.

высоковольтного трансформатора, а также стабилизатор напряжения и органы регулировки. Включается переключателем «Сеть». Коррекция напряжения достигается поворотом рукоятки «Корректор сети» по показаниям вольтметра, включенного в положение «Сеть».

Высокое напряжение подается переключателем «Высокое напряжение» и регулируется рукояткой трансформатора по показаниям вольтметра, включенного в положение «Трансформатор», в соответствии с градуировочным графиком. Рукояткой реостата «Накал трубки» устанавливается необходимый ток, измеряемый миллиамперметром.

УРС-60 (рис. 1.11). Универсальный рентгеновский аппарат для рентгеноструктурных исследований фотометодом и (благодаря наличию стабилизации напряжения и анодного тока, а также возможности подключения ГУР) ионизационным методом регистрации. Установка позволяет одновременно работать с двумя рентгеновскими

трубками БСВ-2, БСВ-4 и БСВ-6 (при наличии специального кожуха) при одинаковом высоком напряжении на обеих трубках. Амплитуда напряжения на трубках до 60 кв при максимальном токе до 20 ма. Аппарат потребляет мощность около 3,5 квт. Работает он по схеме удваивания с постоянным напряжением, для выпрямления используются два кенотрона КРМ-80, находящиеся в масляном баке. Установка смонтирована в виде сетевого шкафа и оперативного стола.

На сетевом щитке находятся выключатель сети; сетевой вольтметр и амперметр; дублирующий показания тока трубок миллиамперметр; кнопка «Стоп» и сигнальные лампы. В нижней части шкафа расположен стабилизатор СН-2.

На оперативном столе (с защитой из просвинцованной резины) в центре располагается четырехкошечная трубка БСВ-4 в кожухе. Против окон имеются 4 регулируемые по высоте и наклону подставки для рентгеновских камер. Сбоку установлена штанга для крепления кожуха с выносной трубкой, которая может быть зафиксирована в вертикальном или горизонтальном положении. Внутри стола находится масляный бак с генераторным устройством, а с обеих сторон передней дверцы размещены устройства и органы управления аппаратом.

На наружном щите дверцы расположен корректор сети, служащий и для включения установки. Необходимая коррекция контролируется сетевым вольтметром. Кнопки «Пуск» и «Стоп» служат соответственно для подачи и отключения высокого напряжения. Ручка ступенчатого коммутатора напряжения имеет блок-контакт, позволяющий включать высокое напряжение лишь при ее начальном (крайнем левом) положении. Регулировка напряжения на трубке разбита на два диапазона 10—40 и 30—60 кв. Напряжение измеряется непосредственно прибором, отградуированным в киловольтах. Анодный ток измеряется миллиамперметром, показывающим суммарный ток обеих трубок. Для каждой из них имеется свой регулятор тока накала и кнопка для сброса показаний на приборе тока другой трубки. Электрические часы снабжены контактами для отключения высокого напряжения через заданный интервал времени (для последующего пуска необходимо перевести стрелку в начальное положение).

На передней панели расположены также переключатель рода работ (обе трубки, первая или вторая отдельно, и выносная трубка со стабилизатором анодного тока) и переключатель предела защиты трубки от перегрузок. Кроме того, выведены ручки грубой и плавной регулировки стабилизатора анодного тока. Сигнальные лампы указывают на готовность к пуску, перегрузку, отсутствие подачи воды и электробезопасность установки. Порядок включения установки аналогичен описанному выше для установок УРС-55 и УРС-70.

УРС-2. Разработка данной установки завершается в настоящее время. Будет выпускаться вместо УРС-60.

АРС-4. Портативный настольный аппарат с микрофокусной трубкой БСВ-5 позволяет исследовать дефекты в кристаллах, проводить локальные исследования в малых объемах образцов и фазовый

анализ фотометодом с применением камер РКД и микрокамер. Напряжение на трубке 45 кв, ток до 0,45 ма, потребляемая от сети мощность около 300 вт.

Применяемая трубка БСВ-5 имеет ряд особенностей. Заземленный катод ее изолирован от нити накала и соединен с ней через сопротивления смещения, служащие для регулирования фокуса (величина сопротивления указывается в паспорте трубки). Кроме того, фокусировка может осуществляться механически изменением расстоя-

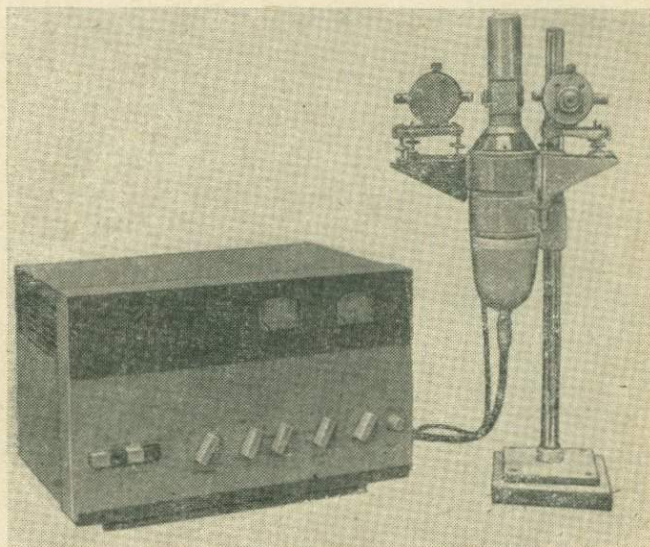


Рис. 1.12. Рентгеновский аппарат МАРС-1.

ния катод — анод благодаря сильфонному соединению катода с корпусом трубки.

Аппарат состоит из четырех блоков: сетевого стабилизатора, масляного насоса, штанги для крепления кожуха трубки с подставками для двух камер РКД, пульта управления с генераторным устройством и высоковольтным кабелем. Высоковольтное устройство собрано по схеме удваивания с постоянным напряжением. В качестве вентиля применены малогабаритные селеновые выпрямители. На лицевой панели пульта расположены органы управления и контроля, а также разъемы питания установки и насоса. При включении сетевого выключателя загорается зеленая лампочка и вольтметр показывает 220 в. При включении высокого напряжения кнопкой «Пуск» загорается красная лампочка и необходимое высокое напряжение устанавливается (согласно графику зависимости напряжения от положения коммутатора) переключателем на 15 положений. Ток,

контролируемый миллиамперметром на 1 ма, устанавливается ручкой индукционного регулятора накала трубки. Рабочий ток ограничивается переключателем «Пределы защиты». В случае превышения тока отключается высокое напряжение и загорается индикаторная лампочка «Перегрузка». Отключение высокого напряжения происходит и при прекращении подачи охлаждающего масла на анод трубки, находящийся под высоким напряжением (загорается лампочка «Нет подачи масла»).

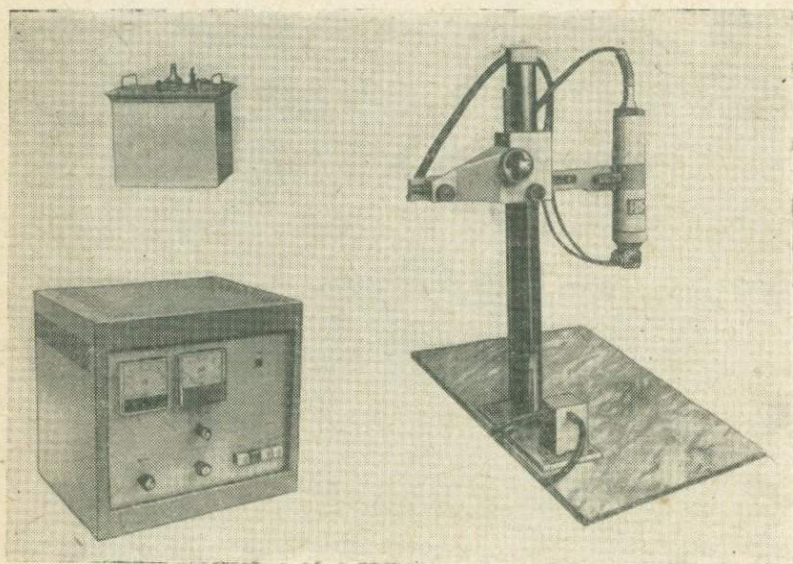


Рис. 1.13. Рентгеновский аппарат МАРС-2 (УРС-0,1).

Для повторного включения аппарата возвращают ручку коммутатора в исходное положение и нажимают кнопку «Стоп».

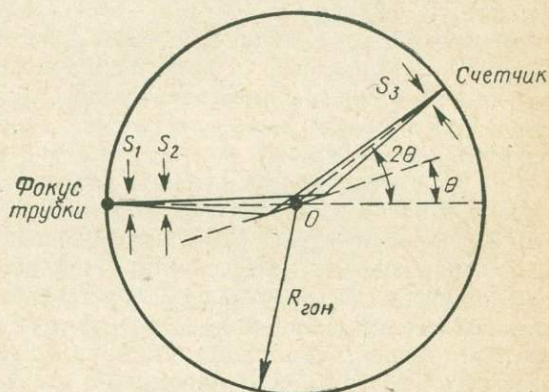
МАРС-1 (рис. 1.12). Аппарат является модернизацией АРС-4. Отличие состоит в отсутствии стабилизатора сетевого напряжения и насоса для циркуляции охлаждающего масла. Аппарат состоит из пульта управления с генераторным устройством и штанги с укрепленной в кожухе трубкой БСВ-5 и подставками для камер РКД. Техничко-эксплуатационные параметры аналогичны описанным для аппарата АРС-4.

МАРС-2 (УРС-0,1) (рис. 1.13). Назначение установки то же, что и аппарата АРС-4. Вместо трубки БСВ-5 применена более мощная БСВ-7 с водяным охлаждением. Аппарат состоит из трех блоков: пульта управления, генераторного устройства и стойки-штатива, установленной на массивной мраморной плите.

Рентгеновские дифрактометры

В связи с развитием электроники в последнее время в рентгеноструктурном анализе находят все большее применение дифрактометры — приборы, регистрирующие дифракционную картину с помощью счетчиков квантов. Наличие высокостабилизированного источника питания рентгеновской трубки, точного гониометрического устройства и блоков электронной регистрации отражений отличает дифрактометры от аппаратуры для фотометода и позволяет повысить чувствительность, точность метода, расширить круг решаемых задач, сократить время исследований.

Рис. 1.14. Ход лучей в гониометре с фокусировкой по Бреггу — Брентано.



Гониометрические устройства современных дифрактометров общего назначения комплектуются различными приставками и приспособлениями, позволяющими проводить на данных установках разнообразные исследования. Наряду с фазовым анализом эти устройства позволяют проводить исследование монокристаллов, текстур, изучение объекта при высоких и низких температурах, регистрировать отражения в малоугловой области.

Предлагаемые ниже описания дифрактометров предназначены лишь для ознакомления с приборами. Подробные сведения по устройству, настройке, особенностям и правилам эксплуатации установок имеются в технических описаниях соответствующих приборов.

Геометрия съемки и устройство гониометра. Малое время «экспонирования» отдельного дифракционного максимума заставляет применять в дифрактометрах фокусирующие методы съемки. В гониометрических устройствах ГУР-3, ГУР-4, ГУР-5 применяется фокусировка по Бреггу — Брентано, упрощенная схема которой показана на рис. 1.14. Расходящийся пучок рентгеновских лучей, пройдя ограничивающие щели S_1 и S_2 , дифрагирует от плоскости образца и фокусируется на входной щели S_3 счетчика. Фокус трубки, плоскость образца (ось гониометра O) и входная щель счетчика находятся на одной окружности радиуса R (гониометра), расположенной в горизонтальной плоскости; расстояния фокус — образец — счетчик

равны между собой. При этих условиях происходит фокусировка отраженного пучка на приемной щели счетчика. Для соблюдения условий фокусировки при автоматической регистрации дифракционной картины угловая скорость вращения счетчика должна быть вдвое больше скорости вращения образца.

Горизонтальная расходимость пучка регулируется шириной щелей S_1 , S_2 , S_3 , а вертикальная — ограничением высоты щелей и применением щелей Соллера, представляющих собой стопку параллельных тонких металлических пластинок, расстояние между которыми определяет угол расходимости пучка.

Детали, определяющие геометрию съемки (щелевые устройства, держатели образца и счетчик), устанавливаются на гониометрическом устройстве. Счетчик и столик держателей образца вращаются вокруг оси гониометра с различными угловыми скоростями от руки и с помощью синхронного электродвигателя через редуктор, обеспечивающий широкий набор скоростей движения. Вращение осуществляется как раздельно, так и совместно с соотношением скоростей 1 : 2. Для этого предусмотрены специальные рукоятки. Углы поворота образца или счетчика отсчитываются на матовом экране по спроектированному изображению шкалы соответствующего лимба. Для переключения изображения штрихов лимба имеется рукоятка. В гониометре предусмотрено устройство получения угловых отметок для исключения ошибок из-за возможной несинхронности движения счетчика и ленты самописца. На корпусе гониометра имеются направляющие для установки монохроматора на прямом пучке, а конструкция кронштейна счетчика позволяет устанавливать фокусирующий монохроматор на отраженном пучке. Для установки монохроматора на прямом пучке имеется возможность поворота ГУР на соответствующий угол отражения на плите, расположенной на оперативном столе.

Гониометр — точный оптико-механический прибор, поэтому неосторожное обращение, даже незначительные толчки и удары могут вывести его из строя, нарушить юстировку. Суть юстировки прибора заключается в максимальном пропускании пучка рентгеновских лучей от фокуса трубки через узкие (0,05—0,1 мм) щели и ось гониометра при нулевом положении счетчика и равенстве расстояний фокус трубки — ось гониометра — приемная щель счетчика.

Достигается это поворотом гониометра относительно рентгеновской трубки, осевым перемещением трубки, перемещением щелей и плоскости образца для совмещения с осью гониометра. Результатом юстировки является максимальная интенсивность отражений и угловая точность во всем диапазоне регистрации. Этот кропотливый и трудоемкий процесс осуществляется квалифицированным персоналом. Соответствующие рекомендации даны в описаниях и инструкциях по эксплуатации приборов.

Измерительное устройство. Блок-схема измерительно-регистрающего устройства при использовании сцинтилляционного или пропорционального счетчиков представлена на рис. 1.15.

Отраженные от исследуемого объекта лучи попадают в счетчик квантов. Возникающие в счетчике 2 электрические импульсы либо предварительно усиливаются, либо непосредственно через катодный повторитель 3 подаются на вход широкополосного усилителя 4. Усиленные импульсы попадают на дифференциальный дискриминатор 5, который пропускает импульсы с амплитудами, соответствующими квантам характеристического рентгеновского излучения, и формирует в строго одинаковые порции электричества. Сформированные импульсы регистрируются при непрерывном движении счетчика измерителем скорости счета 8 (интенсиметром) и самописцем 9, а при ступенчатом перемещении детектора — пересчетным прибором 6 и цифropечатающей машинкой 7, связанной со сканирующим устройством гониометра ГУР. При использовании счетчика Гейгера блок-схема упрощается за счет отсутствия широкополосного усилителя и дискриминатора.

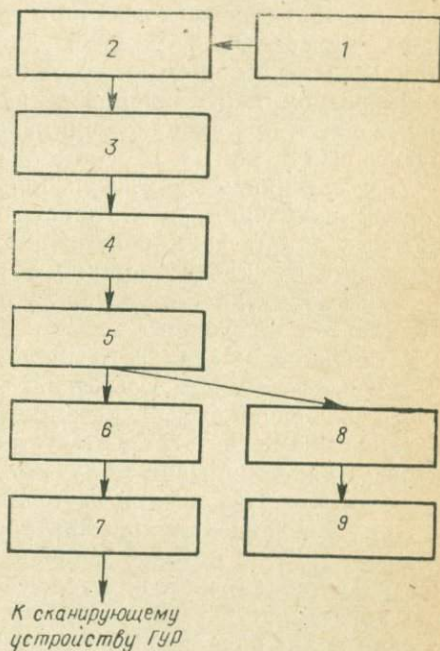


Рис. 1.15. Блок-схема измерительного устройства дифрактометра.

1 — высоковольтный выпрямитель; 2 — счетчик; 3 — предусилитель, или катодный повторитель; 4 — широкополосный усилитель; 5 — дискриминатор; 6 — пересчетное устройство; 7 — цифropечатающее устройство; 8 — измеритель скорости счета; 9 — самопишущий потенциометр.

Высоковольтный выпрямитель обеспечивает питание счетчика стабилизированным высоким напряжением от 600 до 2500 в при токе до нескольких миллиампер и стабильности напряжения 0,2—0,5%. Напряжение на фотоумножителе устанавливается по паспортным данным. Однако (для получения наилучшего разрешения и в случае отсутствия плавной регулировки усиления) допускаются небольшие изменения напряжения для получения максимальной интенсивности отражения. Для выбора напряжения на счетчике Гейгера строится кривая зависимости скорости счета от напряжения (см. рис. 1.8). Рабочее напряжение выбирается на середине плато характеристической кривой.

Выносной блок представляет собой катодный повторитель или предусилитель с небольшим коэффициентом усиления. Предназначен для исключения влияния емкости коаксиального кабеля, соединяющего детектор с регистрирующей схемой. Конструктивно составляет единое целое со счетчиком (счетчики СРС-1-0, СРС-4) или

монтируется в непосредственной близости от него (выносной блок РЖ для счетчика Гейгера).

Широкополосный линейный усилитель усиливает импульсы от сцинтилляционного и пропорционального счетчиков. В первом случае коэффициент усиления должен достигать нескольких тысяч, а во втором — на порядок выше (с учетом усиления предусилителя).

Широкая полоса пропускания обеспечивает практически неискаженную передачу импульсов длительностью 1—5 мксек для регистрации скоростей счета до 10^5 имп./сек. Коэффициент усиления выбирается в зависимости от величины сигнала со счетчика таким образом, чтобы максимум на кривой дифференциального распределения импульсов по амплитудам находился от нуля на расстоянии, примерно равном максимальной ширине канала. Изменение усиления производится при смене фотоумножителя и переходе на регистрацию другого излучения.

Дифференциальный дискриминатор позволяет получить спектр энергий излучения, а следовательно, выделить для регистрации полезные длины волн рентгеновского излучения. Применяется он при работе со сцинтилляционным и пропорциональным счетчиками, так как амплитуды импульсов на их выходе пропорциональны энергии квантов излучения.

Установкой «Начального порога дискриминации» отсекают импульсы шумов ФЭУ и усилителя с малыми амплитудами. Импульсы белого излучения, имеющие амплитуды импульсов выше, чем у характеристического, «отрезают» установкой «Ширины окна дискриминатора». Таким образом получают эффект монохроматизации пучка без заметного уменьшения светосилы.

При настройке дискриминатора строят кривую распределения (см. рис. 1.9), по которой устанавливают рабочий режим. Для этого счетчик устанавливают на угол, соответствующий сильному отражению характеристического излучения от любого вещества. Изменяя на один вольт начальный порог дискриминации, на самописце записывают кривую распределения импульсов по амплитудам. На ней определяют положение максимума и полуширину a кривой распределения.

Ширину окна выбирают равной 1,4 в единицах полуширины и устанавливают симметрично относительно максимума распределения. В этом случае коэффициент пропускания равен 90%.

Пересчетное устройство применяется в дифрактометрах для съемки рентгенограммы по точкам. При этом имеется возможность увеличения времени счета, а следовательно, снижения статистических ошибок и повышения точности анализа. По зафиксированным точкам строят дифракционный максимум, лишенный искажений, связанных с влиянием постоянной времени при записи на ленту. Используются как двочные (УРС-50ИМ), так и декадные пересчетные устройства (ДРОН-1, ДРОН-0,5).

Цифропечатающее устройство служит для автоматической печати результатов измерений декадного пересчетного устройства.

Состоит из блока автоматической печати и электрической цифропечатающей машинки ЭУМ-23.

Измеритель скорости счета предназначен для измерения интенсивности отражений по прямопоказывающему прибору и имеет выход на самопишущий потенциометр. Нормализованные по амплитуде и длительности импульсы подаются на интегрирующую реостатно-емкостную цепочку. Среднее значение разности потенциалов на емкости измеряется обычно ламповым вольтметром, шкала которого проградуирована в импульсах в секунду и служит мерой частоты поступления импульсов.

Постоянная времени *RC* реостатно-емкостной цепочки определяет время усреднения, а следовательно, и искажения в форме дифракционного максимума, и статистическую ошибку счета. Диапазон скорости счета изменяется переключением сопротивления, с которого снимается напряжение, измеряемое ламповым вольтметром. Выбор постоянной времени определяется поставленной задачей и зависит от диапазона счета, скорости движения счетчика, флуктуаций. Средняя рекомендуемая постоянная времени при проведении фазового анализа и скорости счетчика 2 градус/мин порядка 5 сек. Для искусственного смещения фона к началу шкалы используют ручку «Установка нуля».

Самопишущий потенциометр служит для регистрации дифракционной картины на диаграммной ленте. Применяются потенциометры ЭПП-09 с временем пробега кареткой всей шкалы 2,5 сек. В аппарате ДРОН-0,5 применен потенциометр КСП-4.

Краткие технические характеристики промышленных рентгеновских дифрактометров. УРС-50ИМ и УРС-50И (рис. 1.16). Дифрактометр УРС-50ИМ является модернизированной моделью аппарата УРС-50И. Отличается трубкой БСВ-6 вместо БСВ-3, стабилизатором напряжения 2СНД-1 вместо СН-1 и гониометрическим устройством ГУР-4 с расширенным диапазоном перемещения счетчика (165° вместо 150° у ГУР-3), наличием отметчика углов и более широким набором скоростей движения счетчика (1/16—8 градус/мин, вместо 1/2 — 4 градус/мин). На крышке оперативного стола УРС-50ИМ не предусмотрено установки второго гониометра в отличие от УРС-50И.

Блок-схема аппарата УРС-50ИМ показана на рис. 1.17. Установка питается от сети переменного тока напряжением 127 и 220 в, потребляя мощность 2,5 кв·а. Нормальная работа обеспечивается при колебаниях сетевого напряжения от -15 до $+5\%$ от номинального значения. При этом точность регистрации интенсивности отражений пересчетной схемой $\pm 3\%$, интенсиметром и самописцем $\pm 6\%$. Генераторное устройство дает почти постоянное напряжение до 50 кв при токе через трубку до 12 ма.

В аппаратуру входят оперативный стол, гониометрическое устройство и измерительный шкаф. Оперативный стол состоит из крышки с плитой для установки гониометра и кожуха для рентгеновской трубки, щита управления, расположенного на боковой откидной

стенке стола со стабилизатором анодного тока, и генераторного устройства.

Кожух рассчитан на крепление трубки БСВ-6. Осевое перемещение трубки двумя винтами служит для вывода фокуса на окружность фокусировки. Для доступа к тонконесущим контактам предусмотрена отвинчивающаяся крышка с блок-контактом для отключения

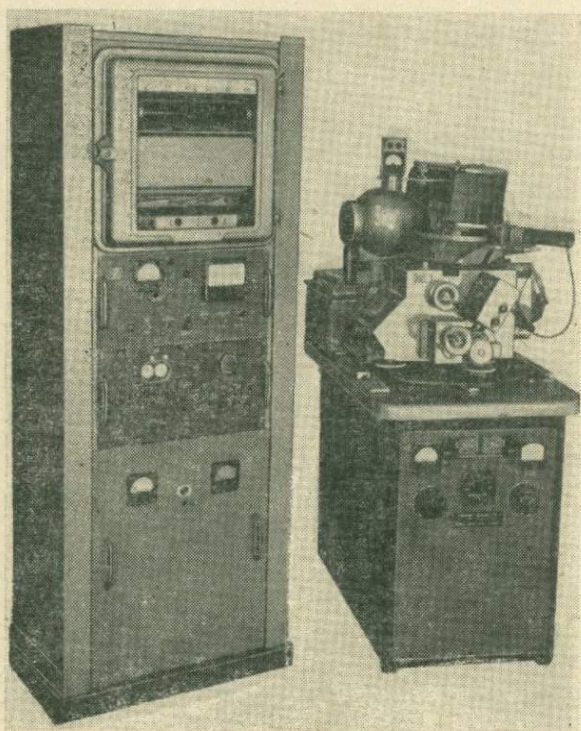


Рис. 4.16. Рентгеновский дифрактометр УРС-50ИМ.

высокого напряжения. На кожухе расположена сигнальная головка с дублирующим миллиамперметром и сигнальными лампочками. Кроме того, имеется подвижный кронштейн для установки защиты из просвинцованной резины.

Щит управления включает все органы управления и контроля и практически не отличается от применяемых в ранее описанных аппаратах для фоторегистрации.

Генераторное устройство находится внутри оперативного стола. На его крышке расположены падающее реле и фарфоровые изоляторы для крепления кенотронов КРМ-110.

Гониометр ГУР-4 устанавливается на плоской плите тремя ножками, регулируемые по высоте, и может поворачиваться на ней

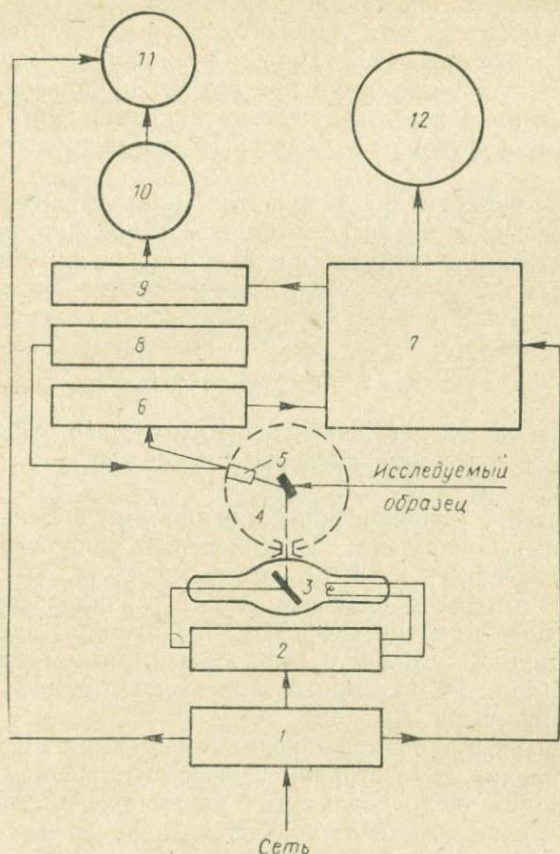


Рис. 1.17. Блок-схема дифрактометра УРС-50ИМ [4].

1 — стабилизатор напряжения и анодного тока; 2 — генераторное устройство; 3 — рентгеновская трубка; 4 — гониометр; 5 — счетчик квантов; 6 — усилитель импульсов; 7 — пересчетная схема; 8 — высоковольтный выпрямитель; 9 — интегрирующая схема; 10 — ламповый вольтметр; 11 — самопишущий потенциометр; 12 — электромеханический счетчик.

на углы от $+40$ до -30° . В отъюстированном положении гониометр надежно закрепляется.

Радиус гониометра, мм	160
Пределы поворота столика с держателем образца, градус	От 100 до -165
Точность измерения углов поворота образца и счетчика, мин	± 1
Точность синхронного вращения счетчика и образца, мин	± 1
Угловая скорость счетчика, градус/мин	$1/16; 1/8; 1/4; 1/2;$ $1; 2; 4; 8$

В комплект гониометра входят: 1) монохроматоры для монохроматизации первичного пучка с плоским кристаллом кварца и дифрагированного пучка с изогнутыми кристаллами для Fe-, Cu-, Mo-излучения; 2) держатели для плоского неподвижного образца ГП-1 и гониометрическая приставка ГП-4 для вращения образца в собственной плоскости, что необходимо при съемке крупнозернистых, текстурированных препаратов; 3) щелевые вкладыши различной ширины, кюветы для образцов от держателя ГП-4 и юстировочные приспособления.

С помощью барабанчика и рукоятки на редукторе электродвигателя производится согласно имеющейся таблице переключение скоростей движения счетчика. На пульте управления для включения двигателя имеется тумблер «Сеть», а для реверсирования — «Реверс». Кроме того, предусмотрено включение движения диаграммы с пульта гониометра тумблером «Диаграмма» и включение вращения приставок ГП-4 или ГП-2 от отдельного двигателя тумблером «Приставка».

Загорание красной лампочки сигнализирует об отключении движения счетчика вследствие окончания возможного интервала регистрации углов.

Переключатель, расположенный над матовым экраном, позволяет включать микровыключатели, обеспечивающие на диаграммной ленте угловые отметки через 0,1 и 1° с точностью до 0,01°.

Измерительный шкаф включает блоки: стабилизатора напряжения; пересчетного прибора ПС-64М-1, снабженного электромеханическим счетчиком СБ-1М/100 и реле времени со схемой отметчика; интенсиметра (блок РЕ-1) с высоковольтным выпрямителем; самопишущего потенциометра ЭПП-09.

Органы управления блоков находятся на передней панели, а межблочные соединения — со стороны задней стенки шкафа. Пересчетный прибор делит число подаваемых на его вход импульсов на 1; 4; 16 или 64 в зависимости от положения переключателя делителя. После этого импульсы регистрируются электромеханическим счетчиком. Определение количества зарегистрированных импульсов ведется по показаниям лимбов электромеханического счетчика и горящих неоновых лампочек. Например, показания счетчика — 65, коэффициент деления — 64, горят неоновые лампочки с цифрами 4 и 32. Общее число импульсов равно $65 \times 64 + 4 + 32 = 4196$. Кнопка «Сброс» снимает показания с пересчетных ячеек (на счетчике установка на нули производится механически). Для начала регистрации нажимается кнопка «Пуск». Тумблер «Сеть» включает прибор, а тумблер в центре панели меняет полярность отметки. В правой части расположено реле времени с переключателем времени отсчета импульсов за 16, 32, 64, 128 сек и ∞. Для работы отметчика этот переключатель устанавливается в положение ∞.

Интенсиметр конструктивно объединен с высоковольтным стабилизированным выпрямителем и включается тумблером «Сеть». Высокое напряжение корректируется потенциометром, выведенным под

шлиц, и контролируется вольтметром, шкала которого отградуирована в киловольтах. Скорость счета измеряется на прямопоказывающем приборе со шкалой, отградуированной в импульсах в секунду. Измеритель скорости счета имеет два диапазона 0—200 и 0—1000 имп./сек, которые устанавливаются соответствующим переключателем. Постоянная времени RC изменяется ступенчатым переключателем на четыре положения: I — 1, II — 2, III — 4 и IV — 8 сек. Кроме того, имеется потенциометр «Установка нуля», выведенный под шлиц, и тумблер «Работа — установка нуля», который при съемке должен находиться в положении «Работа».

ДРОН-0,5 (рис. 1.18). В настоящее время на смену аппарату УРС-50ИМ пришел дифрактометр ДРОН-0,5 с регистрацией сцинтилляционным счетчиком СРС-4. В качестве измерительно-регистрирующего устройства в нем применено полупроводниковое электронно-вычислительное устройство ПР-14М и самописец КСП-4. В остальном по конструкции оперативного стола и гониометра он полностью аналогичен аппарату УРС-50ИМ.

ДРОН-1 (рис. 1.19) позволяет с большей точностью выполнять широкий круг исследований при помощи различных приставок и температурных камер, устанавливаемых на гониометрическом устройстве ГУР-5. Установка включает в себя оперативный стол с рентгеновской трубкой, гониометр ГУР-5 и счетно-регистрирующее устройство ССД, состоящее из двух стоек: большой счетно-измерительной и малой регистрирующей.

Блок-схема рентгеновского дифрактометра ДРОН-1 показана на рис. 1.20. Через сетевой щиток установка подключается к сети напряжением 127 или 220 в. Потребляемая мощность 5,5 кв·а. Нагрузка распределяется параллельно на стабилизатор ЗСНД-1М, питающий оперативный стол с рентгеновской трубкой, и феррорезонансный стабилизатор С-0,5 для питания счетно-регистрирующего устройства.

Оперативный стол включает в себя крышку с жестко укрепленным защитным кожухом рентгеновской трубки и плитой для установки гониометра, стабилизатор напряжения ЗСНД-1М, генераторное устройство для питания трубки, пульт управления со стабилизатором анодного тока, расположенные на передней дверке стола, и блок сканирования, обеспечивающий получение угловых отметок и дискретное перемещение счетчика.

Кожух рассчитан на крепление трубок БСВ-8, БСВ-9 и БСВ-10 в специальном подвижном держателе, позволяющем разворачивать ее вокруг оси на 90° для использования различных проекций фокуса. Держатель обеспечивает осевое юстировочное перемещение трубки вдоль оси и ее жесткую фиксацию. На стойке кожуха имеется блокировка, отключающая высокое напряжение при отвинчивании крышки кожуха трубки. Кронштейн служит для крепления защиты из просвинцованной резины от неиспользованного излучения. Механическое блокирующее устройство перекрывает первичный пучок при открывании шторки защиты для смены образцов.

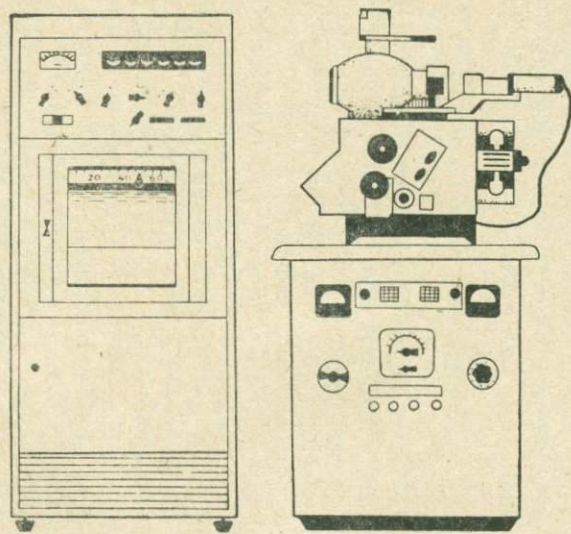


Рис. 1.18. Рентгеновский дифрактометр ДРОН-0,5.

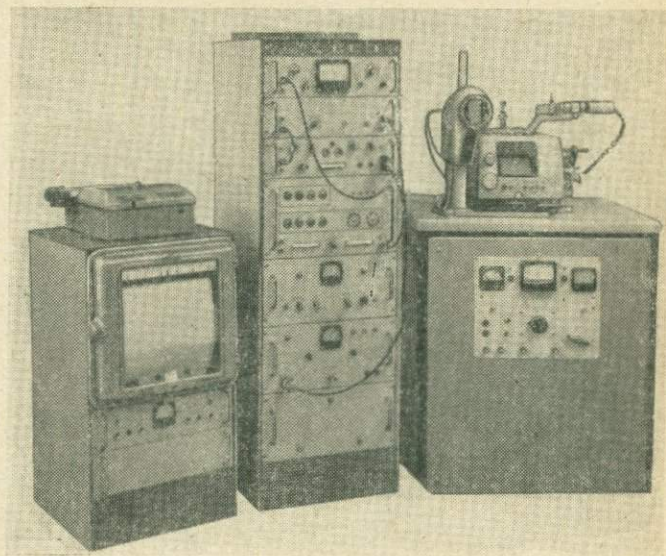


Рис. 1.19. Рентгеновский дифрактометр ДРОН-1.

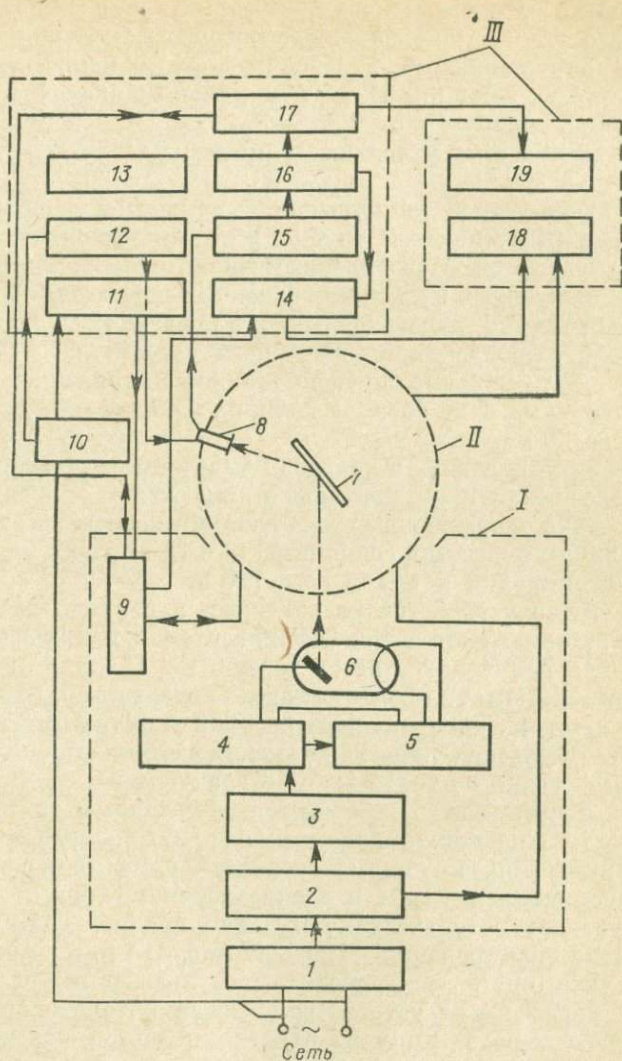


Рис. 1.20. Блок-схема рентгеновского дифрактометра ДРОН-1.

I — оперативный стол; *II* — гониометрическое устройство; *III* — счетно-регистрающее устройство.

1 — сетевой щиток; 2 — стабилизатор напряжения ЗСНД-1М; 3 — автотрансформатор; 4 — пульт управления со стабилизатором анодного тока; 5 — генераторное устройство; 6 — рентгеновская трубка; 7 — образец; 8 — сцинтилляционный счетчик; 9 — блок сканирования; 10 — стабилизатор напряжения; 11 — блок питания; 12 — высоковольтный выпрямитель; 13 — генератор проверки; 14 — измеритель скорости счета; 15 — широкополосный усилитель; 16 — дифференциальный дискриминатор; 17 — пересчетный прибор; 18 — самопущущий потенциометр; 19 — цифрорпечатающее устройство.

Стабилизатор ЗСНД-1М, стабилизирующий напряжение на первичной обмотке высоковольтного трансформатора, помещается внутри оперативного стола. Изменения действующего значения стабилизированного напряжения при изменении сетевого напряжения от 187 до 240 в не превышают $\pm 0,3\%$ от номинального значения и $\pm 1\%$ — при изменении нагрузки от 0,3 до 3 кв·а. Изменения амплитудных значений при этих условиях не превышают $\pm 3\%$ от номинальных.

Генераторное устройство помещается внутри оперативного стола. Для питания рентгеновской трубки высоким напряжением применена схема удвоения с заземленным «плюсом». Выпрямитель селеновый, расположенный в масляном баке. Там же находятся трансформатор накала трубки, падающее реле и в последних моделях змеевик для водяного охлаждения генераторного устройства. Генераторное устройство дает максимальное постоянное напряжение 50 кв при анодном токе 30 ма. При переключении на максимальное напряжение 25 кв ток до 60 ма.

Все органы управления и контроля выведены на переднюю дверку оперативного стола и практически не отличаются от описанных ранее. На левой стенке оперативного стола вверху имеются гнезда для подключения лампы подсветки гониометра (6 и 12 в), гнездо для включения гидроблокировки и выход сети 220 в.

Сканирующее устройство расположено в верхней части правой стенки оперативного стола над стабилизатором напряжения. Предназначено для получения отметок через 0,1 и 1° и для ступенчатого перемещения детектора через угловые интервалы 0,01; 0,1 и 1° при работе методом фиксированного времени отсчета и фиксированного количества импульсов (скорость движения счетчика при этом должна быть соответственно не более 1; 4; 16 градус/мин).

Датчик сканирующего устройства помещается в гониометре ГУР-5 и состоит из стеклянного диска со 100 щелями, равномерно распределенными по окружности, осветителя и фотодиода, преобразующего световые импульсы в электрические. Один оборот диска соответствует повороту счетчика на один градус. Таким образом, на вход блока сканирования поступает импульс после прохождения счетчиком угла 0,01°. Электрические импульсы регистрируются декатронным пересчетным устройством, после которого срабатывают соответствующие реле, импульс отметки подается на интенсиметр и самописец (режим отметчика) и происходит разрыв питания мотора ГУР с одновременным запуском пересчетного устройства стойки ССД (режим «сканирования»).

На лицевой панели расположены: 1) тумблеры включения питания блока «Накал» и «Анод»; 2) кнопка «Начало движения» с сигнальной лампой для ручного запуска мотора ГУР; 3) кнопка «Сброс», возвращающая декатроны в исходное состояние для получения отметки в строгом соответствии с градусными штрихами шкалы ГУР; 4) переключатель угловых интервалов (0,01; 0,1 и 1°); 5) тумблер режима работы («Сканирование — отметка»); 6) тумблер переключения поляр-

ности отметки; 7) потенциометр регулировки величины отметки.

В последних выпусках аппаратов в блок сканирования встроена система для осуществления цифропечати угловых интервалов.

Гониометр ГУР-5 предназначен для измерения углов. Устанавливается по уровню на плите с помощью трех шаровых опор, регулируемых по высоте. Для установки в рабочее положение может поворачиваться по плите на требуемый угол и надежно закрепляться. Вдоль пучка гониометр перемещается вместе с плитой по направляющим на крышке оперативного стола.

Основные технические данные

Радиус экваториальной плоскости гониометра, мм	180
Угловой предел движения счетчика, градус	+90; -164 (при снятой опра- ве диафрагмы Соллера до -167)
Угловой предел движения образца, градус	0—360
Точность измерения углов поворота счетчика и образца, градус	± 0,005
Точность показаний синхронной работы образца и счетчика (установка отсчетов по лимбу счет- чика и снятие отсчетов по лимбу образца), градус	± 0,015
Вращение счетчика и образца	Раздельное и совместное, как вручную, так и от мотора с соотношением скоростей 2:1
Скорость движения счетчика, градус/мин	1/32; 1/16; 1/8 1/4; 1/2; 1; 2; 4; 8; 16

В комплект гониометра входят следующие устройства.

1. Монохроматор первичного пучка с плоским кристаллом кварца, устанавливаемый в направляющие корпуса гониометра. При этом гониометр поворачивается на определенный угол по плите.

2. Монохроматор с изогнутыми кристаллами кварца для Fe-, Cu- и Mo-излучения, устанавливаемый на дифрагированном пучке перед счетчиком. Преимущество данного монохроматора заключается в возможности избавиться от флюоресцентного излучения образца и металлических деталей гониометра.

3. Держатель неподвижного образца (шлифа) ГП-1.

4. Гониометрическая приставка ГП-4 с вращением образца в собственной плоскости для съемки поликристаллических крупнозернистых или текстурированных образцов.

5. Гониометрическая приставка ГП-3 для исследования монокристаллов поузловым или экваториальным методами. На ней предусмотрено крепление стандартной гониометрической головки, используемой в рентгеновских камерах. Это дает возможность перенесения на дифрактометр предварительно ориентированного фотометодом монокристалла без переклейки. Для точной юстировки ограниченного кристалла и определения граничных углов гониометр комплектуется зрительной трубой с осветителем.

6. Гониометрическая приставка ГП-2, предназначенная для исследования текстур. При исследовании текстуры на «отражение»

предусматривается наклон образца вручную вокруг горизонтальной оси в плоскости образца для получения различных сечений сферы проекций. Для ограничения «освещенной» поверхности образца имеется коллимационное устройство с набором вкладышей высотой 1; 2 и 4 мм. Вращение образца в его плоскости со скоростью 36 градус/мин и синхронное движение ленты самописца позволяют получить распределение интенсивности вдоль дебаевского кольца. При работе «на просвет» разные сечения сферы проекций получаются при поворотах приставки вокруг главной оси гониометра. Возвратно-поступательное движение образца в горизонтальной плоскости используется для исследования текстур крупнозернистых образцов.

7. Набор щелевых вкладышей для регулирования освещенности образца и приема излучения счетчиком, кюветы для образцов к приставкам ГП-2, ГП-4, юстировочные приспособления и два комплекта щелей Соллера (с вертикальной расходимостью 1,5 и 2,5°) для уменьшения вертикальной расходимости прямого и дифрагированного пучка, вызывающей асимметричное размытие отражений и ухудшение разрешения. Кроме того, на гониометр ГУР-5 могут устанавливаться различные специальные приставки для исследования образца при высоких температурах до 1500° С и низких до -190° С, изучения отражений в малоугловой области до 15—20'. Разрабатывается приставка-термостат для прецизионных определений параметров решетки. Все это значительно расширяет круг задач, решаемых на дифрактометре ДРОН-1.

Углы поворота счетчика и образца отсчитываются на матовом экране, где проектируется изображение штрихов лимба и нониусной сетки с ценой деления 0,005°. Для переключения проекции шкал и совмещения штрихов с делениями нониуса имеются соответствующие рукоятки слева от матового экрана. Ниже на передней панели расположены тумблеры управления и красная лампочка, сигнализирующая об остановке движения счетчика при достижении им устанавливаемого предельного угла регистрации. Тумблер «Приставка» включает мотор, вращающий образец в собственной плоскости; «Сканирование» — мотор от блока сканирования (в последних модификациях ДРОН этот тумблер включается и для получения угловой отметки); «Реверс» переключает направление движения счетчика; «Сеть» включает электромотор для движения счетчика и образца и электромагнитную муфту для жесткой связи вращения счетчика и образца с электродвигателем; «Диаграмма» — движение диаграммной ленты на самописце.

На правой стороне гониометра расположены электродвигатель с редуктором и барабан с рукояткой переключения скоростей движения счетчика согласно прилагаемой на редукторе таблице. Кроме того, здесь же находятся винты (или кнопки) цапговых зажимов, закрепляющих вращение столика образца и счетчика. Вращение осуществляется либо с помощью электродвигателя через редуктор, либо вручную специальной рукояткой, имеющей маховичок с верньерным устройством, имеющим передаточное отношение 1 : 8. Для включе-

ния верньерного устройства завинчивается винт, расположенный на оси рукоятки. Высота приемной щели может регулироваться от 0 до 12 мм.

На задней стенке гониометра имеется устройство центрировки лампы, освещающей шкалы гониометра, для получения максимальной равномерной освещенности.

Счетно-регистрирующее устройство ССД состоит из двух стоек: большой и малой. В большой стойке сосредоточены блоки питания и измерительная часть схемы, а в малой — регистрирующая. В модернизированной модели генератор проверочных импульсов перенесен из большой в малую стойку и несколько изменена конструкция блока питания. В старой модели питание стоек осуществлялось одним блоком БП-1, который затем разделили на два: БП-2 и БП-3. Блоки служат для питания счетно-регистрирующего устройства. На панели блоков выведены тумблеры «Накал», включающий одновременно вентиляторы внутри стойки, и «Анод». Последний включается через несколько минут после первого для увеличения срока службы радиоламп.

Для контроля токов нагрузки служит миллиамперметр с переключателем на три положения (в двух каналах по $+300$ в и в цепи -150 в). Кроме того, на лицевую панель выведены сигнальные лампочки («Сеть», « $+300$ », « -150 »), фишка питания счетчика и предохранители. В старой модели для контроля тока по каналам были включены два измерительных прибора и установлен отдельный выключатель вентиляции.

Выпрямитель высоковольтный ВСВ-2 предназначен для питания сцинтилляционного счетчика СРС-1-0, пропорциональных счетчиков и гейгеровского. Выходное напряжение регулируется от 350 до 2200 в. Нестабильность выходного напряжения $\pm 0,25\%$ при изменении напряжения сети от $+7$ до -15% . Того же порядка нестабильность за 8 ч работы и при изменении тока нагрузки на 1 ма (соответственно 0,2—0,3%). На переднюю панель выведены выключатели сети (питание блока автономное) и высокого напряжения; ручки регулировки выходного напряжения «Грубо» и «Плавно», прямопоказывающий стрелочный прибор со шкалой до 2,5 кв, переключатель полярности выходного напряжения, а также сигнальные лампы. Высокое напряжение подается через несколько минут после включения в сеть.

Усилитель широкополосный УШ-1 служит для усиления импульсов, поступающих со счетчика. На лицевую панель усилителя выведены разъемы «Вход» с переключателем полярности входного сигнала и «Выход», на которых полярность сигнала всегда положительная; тумблер усиления «Грубо» со значениями $\times 1$ и $\times 0,1$; переключатель усиления «Точно» на десять положений от 0,1 до 1. Коэффициент усиления в зависимости от положения этих переключателей может ступенчато изменяться от 50 до 5000.

Дискриминатор АДД-1 работает как в интегральном, так и в дифференциальном режиме. В первом случае он пропускает все

поступающие на вход импульсы (при регистрации счетчиком Гейгера), а во втором выделяет из спектра импульсы лишь определенных амплитуд (при использовании сцинтилляционного и пропорционального счетчиков).

На лицевой панели прибора размещены входные и выходные разъемы с переключателями полярности сигнала; индикаторная неоновая лампочка «Порог», загорающаяся при наличии импульсов на выходе устройства; лампы цифровой индикации начального порога дискриминации; переключатели «Нижний порог» дискриминации (единицы и десятки вольт), применяемые для ограничения пропускания со стороны малых амплитуд импульсов; переключатели «Верхний порог», неиспользуемые при регистрации определенного спектрального состава излучения (так как добавка напряжения, определяющая канал пропускания, устанавливается переключателем «Ширина окна»), обычно устанавливаются в положение 99 в.

Переключатель «Ширина окна» дифференциального дискриминатора 1; 2; 5; 10 и 20 в определяет выбранный канал регистрации, ограничивая полосу пропускания устройства со стороны больших амплитуд импульсов, и допускает возможность переключения в интегральный режим. Кнопочный переключатель управления прибором переводит дискриминатор из ручного режима работы в автоматический. Потенциометры ВК и НК выведены под шлиц для калибровки верхнего и нижнего каналов от генератора проверочных импульсов.

Пересчетный прибор ПС-1 имеет максимальную емкость счета $4 \cdot 10^6$ импульсов и диапазон временных интервалов от 1 до 4000 сек, работает в режиме как ручного запуска счета, так и автоматического. На передней панели расположены линейки индикации счетных декад «Секунды», «Импульсы», линейка пересчета на 4 и переключатель рода работ на три положения («Секунды», «Импульсы», «Внешнее управление»); два кнопочных переключателя управления работой пересчетного прибора для выбора множителей, перевода с ручной работы на автоматическую; кнопки пуска, остановки и сброса показаний счета; гнезда входа сигнала и внешнего управления.

Для отсчета показаний на пересчетном приборе кнопкой «Сброс» счетные линейки переводятся в исходное состояние («на нули»), а кнопкой «пуск» включается счет, который ведется в зависимости от установленного множителя и переключателя рода работ. Задаваемое число импульсов должно быть согласовано со скоростью счета таким образом, чтобы цикл измерения был не менее 1 сек при ручной работе и не менее 10 сек при автоматической. Если прибор для счета импульсов не используется (при работе с интенсиметром и самописцем), для продления срока службы декастронов и неоновых ламп рекомендуется в каждом случае запускать пересчетную схему. При работе с цифроречитывающим устройством прибор переводится на автоматическую работу и включается тумблер «Сканирование» на задней стороне большой стойки.

Измеритель скорости счета ИСС-1 позволяет определять интенсивность отражений по прямопоказывающему прибору и имеет выход

на самопишущий прибор. На передней панели прибора находятся запараллеленные гнезда «Вход» с переключателем полярности входного сигнала; стрелочный прибор для измерения скорости счета, отградуированный в импульсах в секунду; переключатель на 10 положений для установки требуемого диапазона измерений от 50 до 50 000 имп./сек; переключатель постоянной времени на 6 положений со значениями 10; 20; 40; 80; 160; 320 сек на диапазоне 50 имп./сек (на остальных диапазонах значение постоянной времени уменьшается соответственно кратности диапазона измерения); ручка потенциометра «Установка нуля» интенсиметра и тумблер «Сброс» для точной установки стрелки прибора на нуль.

В малой стойке ССД размещается самопишущий потенциометр ЭПП-09, цифроречатающая электрическая машинка ЭУМ-23 и блок автоматической печати и проверки БАПиП. До модернизации генератор проверки ГП-1 комплектовался в виде отдельного блока и размещался в большой стойке, а БАП вместе с цифроречатающей машинкой помещался в нише малой стойки.

Генератор проверки ГП-1 служит для проверки работоспособности блоков установки и имеет следующие гнезда выхода отрицательных импульсов: амплитудой 0,15 в и частотой 100—250 гц для проверки усилителя; амплитудой, регулируемой в пределах 1,5—2 в, и частотой 100—250 гц для проверки работоспособности дискриминатора и его калибровки; амплитудой, регулируемой от 0 до 20 в, и частотой 100—250 гц для проверки любого блока устройства; амплитудой 10 в и частотой 50 гц для проверки интенсиметра и пересчетного блока.

Автоматические дифрактометры. За последнее время в практику как порошковых, так и монокристалльных рентгеновских исследований на дифрактометрах все больше внедряется автоматика. Автоматические дифрактометры позволяют по заданной программе с помощью системы автоматического управления (САУ) или управляющей вычислительной машины (УВМ) собрать необходимый массив информации, который обрабатывается затем на электронной вычислительной машине (ЭВМ).

Автоматические дифрактометры позволяют повышать точность и надежность получения экспериментального материала, проводить автоматический контроль за правильностью результатов измерения и освобождают исследователя от утомительной работы непосредственно вблизи аппарата.

Связь между автоматическим дифрактометром и ЭВМ может быть либо с помощью внешнего носителя информации (перфокарты, перфоленты, магнитные ленты), либо непосредственная, когда ЭВМ управляет работой дифрактометра. Первый тип связи реализован в дифрактометре ДРОН-2,0 и автоматическом монокристалльном дифрактометре ДАРМ-2,0, выпускаемых отечественной промышленностью.

В полуавтоматических дифрактометрах типа ДРОН-2,0 (рис. 1.21) управление работой осуществляется блоком автоматического

управления (БАУ) — упрощенной моделью САУ. Дифрактометр позволяет производить исследования в следующих автоматических режимах.

1. Непрерывная запись дифракционной картины в широком угловом интервале со скоростями движения детектора от $1/32$ до 16 градус/мин.

2. Регистрация дифракционной картины в шаговом режиме при неподвижном образце и подвижном детекторе (2θ -метод) или при синхронном вращении образца и детектора ($\theta-2\theta$ -метод). Величина

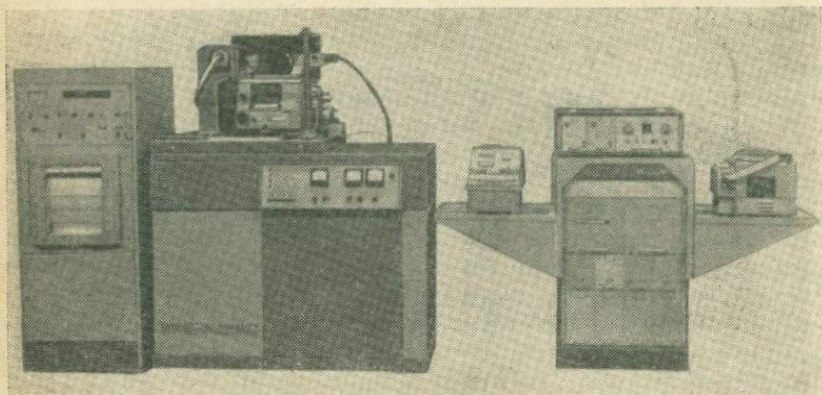


Рис. 1.21. Рентгеновский дифрактометр ДРОН-2,0.

шага выбирается из ряда $0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 1^\circ$ при скорости вращения детектора от $1/32$ до 16 градус/мин.

3. Регистрация интегральной интенсивности заданного углового интервала дифракционной картины.

Регистрация результатов измерений в дифрактометре ДРОН-2,0 осуществляется на самопишущем потенциометре (при непрерывном режиме), а также на цифropечатающем устройстве и перфораторе (при шаговом режиме или в режиме измерения интегральной интенсивности).

Для работы автоматических монокристалльных дифрактометров необходимо задание исходной информации: установленных углов кристалла и детектора, а также параметров, определяющих положение, размеры и форму сканируемых областей. Эта информация рассчитывается обычно на ЭВМ по заранее измеренным параметрам элементарной ячейки.

В дифрактометре ДАРМ-2,0 (рис. 1.22) используется эквинаклонный метод съемки, автоматизация осуществляется лишь в пределах слоевой плоскости, переход от одной плоскости к другой производится вручную.

В комплект аппарата входят высоковольтный источник питания ВИП-2-50-60, гониометрическое устройство, система автоматиче-

ского управления (САУ), измерительное устройство (ЭВУ) и вывода информации (УВИ). Программа управления дифрактометром задается оператором на штекерной панели САУ, величина установочных углов и другие параметры, необходимые для работы дифрактометра, вводятся с перфоленты через считывающее устройство САУ. Измерение интегральной интенсивности и фона производится сцинтилляционным детектором и измерительным устройством ЭВУ. При интенсивностях, превышающих пределы линейности детектора, вводятся фильтры-ослабители. Результаты измерений регистрируются на бумажной перфоленте, на ленте самописца и цифронечающем устройстве. Информация, полученная на перфоленте, представляет собой исходный массив для программы первичной обработки экспериментальных данных на ЭВМ.

В результате первичной обработки на магнитную ленту и перфоленту выдаются для каждого отражения hkl , F^2 и W_{F^2} .

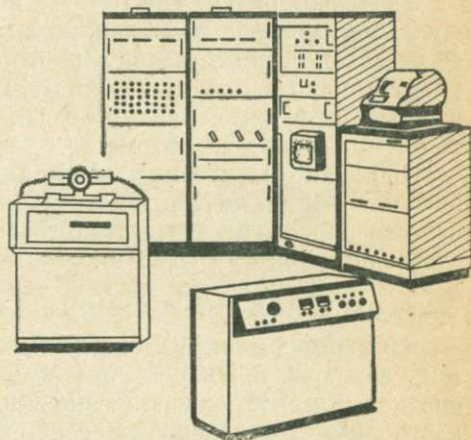


Рис. 1.22. Рентгеновский автоматический монокристалльный дифрактометр ДАРМ-2,0.

В дифрактометре ДАР-4-УМ осуществлена непосредственная связь с УВМ типа М-6000. Геометрия съемки экваториальная, позволяющая полностью автоматизировать работу дифрактометра и исследовать произвольно ориентированный кристалл. В дифрактометрах этого типа не требуется проведения предварительных исследований геометрии решетки вне дифрактометра. Методика исследования кристалла определяется комплексом программ, обслуживающих УВМ.

Для автоматической работы дифрактометра используются 4 основные программы: расчет установочных углов и параметров измерения интегральной интенсивности, управления, контроля и первичной обработки экспериментальных данных. Информация, полученная на выходе УВМ, может быть непосредственно использована при проведении расчетов для расшифровки структуры на ЭВМ.

Автоматические дифрактометры представляют собой комплекс аппаратуры, в состав которой входит ЭВМ. Поэтому набор программ, используемых при работе дифрактометров, часто определяет их возможности и играет важную роль при эксплуатации аппарата. Большинство автоматических дифрактометров, выпускаемых различными зарубежными фирмами, имеют сравнимые технические характеристики, и преимущество того или иного определяется именно комплексом программ, обеспечивающих дифрактометр.

Наиболее совершенным в настоящее время является автоматический четырехкружный дифрактометр P2₁ фирмы «Синтекс» (США).

Помимо стандартных в комплекс входят программы автоцентрирования и автоиндирования. Программа автоиндирования позволяет, используя координаты рефлексов на рентгенограмме вращения, полученной на этом же дифрактометре, выбрать кристаллографические оси и провести автоматическое индирование дифракционной картины. Далее используются программы уточнения параметров элементарной ячейки и сбора исходной информации. Дифрактометр сопряжен с ЭВМ типа «Нова».

Увеличенная до 24 К (К-1024 ячейки) память машины совместно с внешним устройством (диск на 2 млн. слов) позволяет использовать ее не только как управляющую, но и как вычислительную. В комплект аппарата входит система ХТЛ, включающая набор программ для расшифровки структур по данным, полученным на автодифрактометре или автоденситометре.

Кроме автоматических монокристалльных дифрактометров имеются автоматические дифрактометры, предназначенные для проведения качественного и количественного анализа (ДАРП), а также для исследования текстур (ДАРТ).

§ 1.4. СВЕДЕНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Общие положения. Лица, работающие в рентгеновской лаборатории, обязаны знать и строго выполнять все правила техники безопасности и внутреннего распорядка в лаборатории. Основную опасность при использовании рентгеновских установок представляет рентгеновское излучение. Кроме того, вредное воздействие на организм человека оказывают окислы азота и озон, образующиеся при работе высоковольтных устройств. Потенциальным источником опасности является поражение работающих электрическим током. Рентгеновское излучение особенно опасно тем, что в момент воздействия не вызывает никаких ощущений. Вредные последствия излучения проявляются при облучении большими дозами через несколько часов — несколько недель, а при хроническом переоблучении сверх установленных норм (100 мр в неделю) через несколько недель — несколько лет.

Проверка знаний техники безопасности и медицинский осмотр проводятся не реже одного раза в год. Кроме того, дважды в год должен проводиться инструктаж по технике безопасности. Персонал лаборатории обязан иметь при себе индивидуальные контрольные дозиметры, ежемесячно сдаваемые на проверку. Степень радиационной опасности определяется экспозиционной мощностью дозы, энергией излучения, характером облучения работающих (местное, общее) и временем облучения.

Следует всегда помнить, что лучшая защита от рентгеновского излучения — «защита временем и расстоянием». Установки рентгеноструктурного анализа могут размещаться в специальных помещениях (аппаратных), снабженных приточно-вытяжной вентиляцией.

Проведение работ, непосредственно не связанных с эксплуатацией рентгеновских установок, в аппаратных не допускается.

Защита от рентгеновского излучения. Защита от рентгеновского излучения должна обеспечивать максимальное ослабление мощности излучения. Допустимый уровень на рабочем месте не должен превышать 100 мр в неделю (5 р в год).

Неиспользуемые окна рентгеновских трубок следует надежно закрывать свинцовыми заглушками толщиной не менее 1 мм. Места сочленения коллимационных систем рентгеновских камер с выходными окошками трубки закрываются самодельной свинцовой защитой с целью избежать рассеяния неиспользованной части пучка лучей от металла коллиматора и камеры. В отдельных случаях на расстоянии 5—10 см от места сочленения интенсивность излучения достигает нескольких десятков рентген в час.

В некоторых камерах для визуального наблюдения за юстировкой относительно пучка рентгеновских лучей имеются окна с люминесцирующими экранчиками. Эти окна должны закрываться свинцовым стеклом, толщиной не менее 5 мм, так как мощность дозы излучения за окном камеры может достигать несколько рентген в час. При отсутствии стационарной защиты экранчиков наблюдение должно вестись через подвижную ширму из свинцового стекла.

В гониометрических устройствах дифрактометров предусмотрена цилиндрическая защита из свинцовой резины, которая при работе должна плотно закрываться. Кроме того, гониометрическое устройство с трубкой рекомендуется окружать защитой из просвинцованной резины или стекла по периметру оперативного стола.

Юстировка камер и гониометрических устройств должна производиться при минимально возможных режимах работы трубки в наикратчайшее время. Одновременная юстировка нескольких камер у трубки запрещается. При необходимости одновременной работы на нескольких установках в одном помещении допускается включение только одной установки, на которой непосредственно ведутся установочные работы.

Дозиметрический контроль эффективности защиты проводится с помощью микрорентгенометра МРМ-2. При превышении предельно допустимых доз работа на установке категорически запрещается до устранения дефектов в защите, подтвержденного повторными дозиметрическими измерениями.

Защита от поражения электрическим током. Кроме радиационной опасности рентгеновские аппараты представляют опасность поражения электрическим током, которая грозит как от низковольтной части аппарата (127—220 в), так и особенно от высоковольтных цепей. Поэтому требуется соблюдение следующих правил.

1. Все установки должны быть надежно заземлены.

2. Токоведущие части аппаратуры тщательно закрываются и изолируются от возможности случайных прикосновений. Специальные блокировки исключают доступ к высоковольтным цепям при включенном высоком напряжении.

3. Снятие оградительных стенок и щитков пультов управления и оперативных столов при работающей установке категорически запрещается.

4. Не допускается наличие воды и незаземленных металлических предметов на полу.

5. Запрещается установка камер влажными руками.

6. При работе рентгеновской трубки запрещается приближаться ближе чем на 0,5 м к деталям, находящимся под высоким напряжением.

7. Устранение неисправностей и замена деталей должны производиться в обесточенном состоянии.

8. При смене кенотронов и рентгеновских трубок, несмотря на наличие падающих реле, снимающих заряды при выключении установки, обязательно проверяют полноту снятия заряда специальным разрядником, представляющим собой заземленный проводник на изолированной ручке.

9. Работы по ремонту, замене деталей и регулировке электрических цепей производятся квалифицированным персоналом, имеющим удостоверение на право работы с высоковольтными установками, и при наличии в помещении не менее двух человек.

10. Категорически запрещается применение самодельных приспособлений вместо предохранителей.

Правила внутреннего распорядка в лаборатории. Персоналу лаборатории категорически запрещается покидать лабораторию при включенных аппаратах. Ключи от рентгеновской лаборатории выдаются только персоналу лаборатории. Посторонние лица могут находиться в помещениях с рентгеновскими установками только в присутствии сотрудников лаборатории. Помещение лаборатории может использоваться только по ее прямому назначению. Проведение в помещениях, где установлены рентгеновские аппараты, каких-либо других работ, не связанных с эксплуатацией установок, не допускается.

Аппаратура должна содержаться в чистоте и в состоянии, обеспечивающем ее исправное функционирование. Все запасные и сменные принадлежности должны находиться в определенных местах и строго соответствовать данному аппарату.

При уходе из лаборатории по окончании работы персонал обязан проверить выключение воды, вентиляции и полностью обесточить помещение лаборатории.

Для учета работы на аппаратах ведут журнал, куда заносят все данные каждой съемки.

В лаборатории должны быть в наличии аптечка, сухой огнетушитель и инструкция по технике безопасности.

О возможных перебоях в снабжении водой и электроэнергией администрация заранее предупреждает персонал лаборатории.

Оказание первой помощи пострадавшему от поражения электрическим током. Немедленным отключением установки необходимо освободить пострадавшего от тока. Если быстро отключить установку

нельзя, следует отделить пострадавшего от токоведущих частей, пользуясь при этом сухой палкой, веревкой, одеждой или другими сухими изоляторами. Немедленно вызвать врача.

До прихода его делать пострадавшему искусственное дыхание и массаж сердца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Изд. 2. М., «Металлургия», 1970. 366 с.
2. Зевин Л. С., Хейкер Д. М. Рентгеновские методы исследования строительных материалов. М., Стройиздат, 1965. 361 с.
3. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., «Мир», 1972. 384 с.
4. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961. 863 с.
5. Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. М., «Металлургия», 1969. 496 с.
6. Хейкер Д. М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. Л., «Машиностроение», 1973. 255 с.
7. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М., Физматгиз, 1963. 380 с.
8. Инструкция по эксплуатации установок рентгеноструктурного анализа. М., 1964. 13 с. (М-во здравоохранения СССР).
9. Инструкция по технике безопасности и правилам работы в лабораториях Ленинградского государственного университета им. А. А. Жданова. Л., Изд-во ЛГУ, 1968. 64 с.

Метод порошка (Дебая — Шеррера) в фотографическом и дифрактометрическом вариантах позволяет определять химический состав и фазовое состояние кристаллов, измерять параметры их элементарных ячеек, изучать симметрию, степень окристаллизованности, а в простейших случаях расшифровывать кристаллическую структуру или уточнять ее отдельные характеристики. Все эти определения выполняются на малых количествах образца (несколько миллиграммов). Объектами рентгеновского исследования могут быть также мелкодисперсные (порядка микрометра) и непрозрачные кристаллические вещества и их смеси.

§ 2.1. ФОТОМЕТОД (СЪЕМКА И РАСЧЕТ ДЕБАЕГРАММЫ)

Принцип метода порошка

Дебаеграмму снимают на характеристическом излучении *K*-серии на цилиндрическую пленку, поскольку на ней фиксируется больше линий, чем на плоской. Схема получения порошковой рентгенограммы

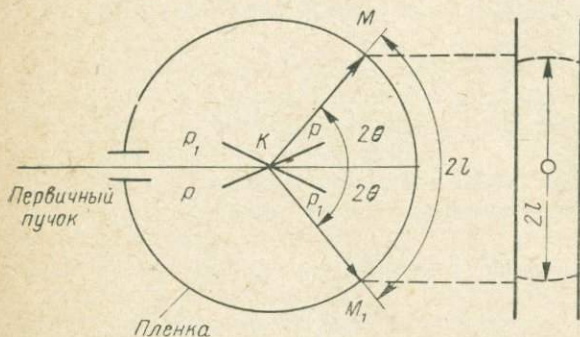


Рис. 2.1. Схема метода порошка.

показана на рис. 2.1. Первичный пучок рентгеновских лучей с длиной волны λ , попадая на образец, отражается от плоскости *PP*, удовлетворяющей уравнению Брэгга — Вульфа (вывод см. § 1.1)

$$n\lambda = \Delta = 2d_{hkl} \sin \theta, \tag{2.1}$$

и дает дифракционный луч KM . Так как в образце имеется множество плоских сеток с различной ориентировкой, то среди них найдется и такая, которая займет положение P_1P_1 , симметричное плоскости PP относительно первичного пучка, и, следовательно, даст дифракционный луч KM_1 . Дифракционные лучи от рассматриваемой системы плоскостей, образующих угол 2θ с первичным пучком, дают дифракционный конус лучей с углом раствора, равным 4θ . Общая картина дифракционных лучей от поликристаллического образца представляет собой систему коаксиальных конусов. Пересечение этими конусами цилиндрической пленки дает на дебаеграмме дифракционные кольца.

Как видно из рис. 2.1, угол 4θ соответствует на пленке расстоянию $2l$, а 360° — длине окружности $2\pi R$:

$$4\theta - 2l;$$

$$360^\circ - 2\pi R,$$

отсюда

$$\theta = \frac{360^\circ \cdot 2l}{4 \cdot 2\pi R} = K \cdot 2l, \quad (2.2)$$

где

$$K = \frac{360^\circ}{4 \cdot 2\pi R} = \frac{90^\circ}{2\pi R}. \quad (2.2')$$

Измерив расстояние $2l$ между симметричными дужками рентгенограммы, по формуле (2.2) найдем угол θ и по формуле (2.1) определим межплоскостное расстояние d для данной линии.

Съемка дебаеграммы

Камеры для съемки рентгенограмм порошка. Съемка дебаеграмм производится в специальных рентгеновских камерах типа РКД (рис. 2.2) и РКУ-114 (рис. 2.3) с расчетным диаметром 57,3 и 114 мм и др.

Камера типа РКД (рис. 2.2) состоит из металлического цилиндра 1, укрепленного на станине 5 с тремя установочными винтами 3 и плотно закрывающегося крышкой 4. В цилиндре имеются два отверстия: одно для ввода диафрагмы 2, которая служит для выделения тонкого параллельного пучка лучей, другое для антидиафрагмы — ловушки 6, через которую из камеры выходят дифрагированные рентгеновские лучи. Световые лучи, проникающие в камеру через диафрагму, задерживаются черной бумагой. В колпачок 7, закрывающий ловушку, вставлен флюоресцирующий экран. Он служит для улавливания первичного пучка при установке камеры перед рентгеновской трубкой и контроля за правильностью положения образца. Внутри цилиндра камеры укреплен магнит 8, поверхность которого перпендикулярна к оси вращения камеры. К магниту прикрепляется железный диск 9 с установленным на нем образцом исследуемого вещества. Винт 10 служит для центровки образца.

Приготовление препарата. Перед съемкой исследуемое вещество необходимо измельчить, так как кольца на дебаграмме зачернены

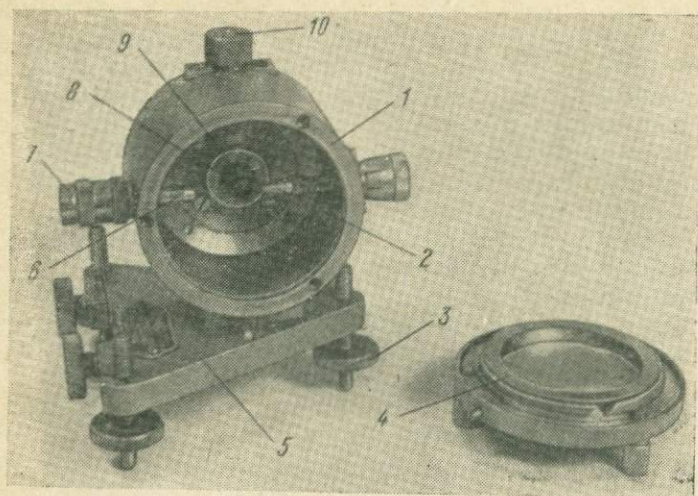


Рис. 2.2. Рентгеновская камера РКД для съемки дебаграмм.

равномерно только в том случае, когда кристаллики в исследуемом образце при беспорядочном их расположении имеют линейные размеры не более 20—40 мкм.

Когда препарат плохо растерт, линии на рентгенограмме получаются прерывистыми, что затрудняет их точное измерение. Если невозможно измельчить препарат до требуемых размеров, используют приспособление для вращения препарата в камере, так как при вращении увеличивается количество плоскостей, участвующих в отражении, в результате чего на дебаграмме получаются «непрерывные» линии.

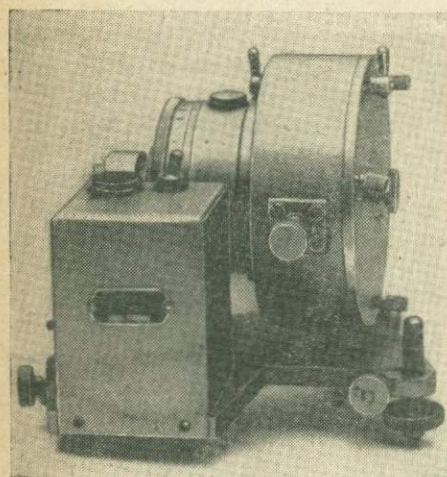


Рис. 2.3. Камера РКУ-114.

Если исследуемый образец по своей природе дисперсен (0,1—0,01 мкм), то линии на рентгенограмме расширяются. У некоторых веществ (например, слюды, глины, хлорита) при чрезмерном их

растирании совсем исчезает дифракционная картина [6] вследствие нарушения совершенства их кристаллической решетки.

Образец исследуемого вещества удобнее всего приготовить в форме цилиндра диаметром 0,3—0,5 мм при длине 4—5 мм. Для веществ, сильно поглощающих рентгеновские лучи, толщина должна быть минимальной.

Препарат изготавливается прессовкой порошка в капилляре или путем наполнения им целлулоидной трубочки * с очень тонкими стенками. В случае, когда материала для исследования очень мало, образец можно приготовить путем опыления порошком исследуемого вещества стеклянного волоска (желательно борлитиевого стекла), смоченного тонким слоем клеящего вещества, или приготовить шарик из смеси порошка образца и резинового клея.

В ряде случаев удобно использовать в виде препарата одно монокристалльное зерно. Съемку дебаеграмм от такого препарата выполняют в камерах, имеющих специальное приспособление для вращения кристалла вокруг двух осей, с целью придания ему практически всех возможных ориентаций [5, 23].

Нужную форму металлического образца можно получить протяжкой в проволоку.

Центрирование препарата в камере. Образец помещают в центре камеры, укрепляют перпендикулярно к железному диску воском или пластилином и центрируют относительно оси вращения камеры. Центрировка производится от руки или с помощью специального винта 10 (см. рис. 2.2) до тех пор, пока образец будет оставаться неподвижным при вращении держателя, на котором он находится. При плохой центрировке линии могут получаться размытыми.

Зарядка камеры. Рентгеновскую пленку требуемых размеров нарезают специальным резакром или вырезают по металлическому или картонному шаблону. Отверстие для выхода лучей пробивают в пленке специальным пробойником. Нарезку пленки и зарядку камер в зависимости от сорта пленки производят при красном или зеленом свете или в темноте. Пленку закладывают по внутреннему диаметру цилиндра и прижимают пружинами, имеющимися в цилиндре и крышке камеры.

Установка камеры у трубки. Камеру устанавливают при выключенном аппарате. Затем включают аппарат и находят положение камеры, при котором виден «зайчик» на экране, вставленном в антидиафрагму. Окончательно камеру у трубки устанавливают винтами 3 (см. рис. 2.2). Если камера установлена правильно, то на светлом флюоресцирующем экране видна тень от образца. Ее интенсивность зависит от степени поглощения веществом рентгеновских лучей. Начало экспозиции фиксируется со времени окончательной установки заряженной камеры у трубки.

* Она проще всего может быть изготовлена из чистого цапоп-лака (основа рентгеновской пленки, растворенная в ацетоне), которым покрывается проволока нужного диаметра, смазанная тонким слоем вазелина.

Выбор анода. При выборе анода необходимо обеспечить следующие условия.

1. Отсутствие вторичного характеристического излучения материалом образца, вуалирующего рентгенограмму. Интенсивное вторичное излучение возникает в том случае, если атомный номер вещества анода на 2—3 единицы больше атомного номера элементов исследуемого образца. Например, Fe ($Z = 26$) на излучении Cu-анода ($Z = 29$) дает интенсивное вторичное рентгеновское излучение, вуалирующее дифракционную картину.

2. Наличие достаточного количества линий.

3. Достаточную разреженность линий.

Условия 2 и 3 противоречивы. Чем меньше длина волны излучения, тем больше на рентгенограмме линий и хуже их разрешение.

В табл. 2.1 приведена характеристика линий K-серии для наиболее распространенных анодов.

ТАБЛИЦА 2.1

Некоторые характеристики линий K-серии для наиболее распространенных анодов

Характеристика	Линия	Мягкие лучи				Средние лучи	
		Cr (24)	Fe (26)	Co (27)	Ni (28)	Cu (29)	Mo (42)
Длина волны [3], Å	α_1	2,28962	1,93597	1,78892	1,65784	1,54051	0,70926
	α_2	2,29351	1,93991	1,79278	1,66169	1,54433	0,71354
	$\bar{\alpha}$	2,29092	1,93728	1,79021	1,65912	1,54178	0,71069
	β_1	2,08480	1,75653	1,62075	1,50010	1,39217	0,63225
Относительная интенсивность [8]	α_1	100	100	100	100	100	100
	α_2	50,6	49,1	53,2	47,6	46,0	50,6
	β_1	21,0	18,2	19,1	17,1	15,8	23,3
Напряжение возбуждения K-серии [8], кв	—	5,98	7,10	7,71	8,29	8,86	20,0
Оптимальное напряжение, кв	—	35	40	45	50	50	80
β -фильтры [8]							
Элемент	—	V (23)	Mn (25)	Fe (26)	Co (27)	Ni (28)	Zr (40)
Толщина фольги, мм	—	0,016	0,016	0,018	0,018	0,021	0,108
Оптимальная плотность порошкового фильтра г/см ²	—	0,009	0,012	0,014	0,015	0,019	0,069

Длина волны рентгеновского излучения измеряется в абсолютных единицах — ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$). Все данные о длинах волн или межплоскостных расстояниях в кристаллах, приводившиеся в литературе до 1947 г., обозначались ангстремами, но на самом деле это килоиксы. Килоикс (кХ) — это экспериментально найденная условная величина. $1 \text{ кХ} = 1,00202 \text{ \AA}$.

Наиболее яркие линии принадлежат К-серии, в состав которой входят линии K_{α_1} , K_{α_2} , K_{β_1} , K_{β_2} и др.

Линии K_{α_1} и K_{α_2} на рентгенограммах обычно сливаются. В камерах малого диаметра ($D_K = 57,3$) дублет α_1 и α_2 может разрешиться только при очень больших углах θ у достаточно хорошо окристаллизованного материала. Обычно в этом случае при расчете используют средневзвешенное значение длины волны $(2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2})/3$, которое обозначают просто $K_{\bar{\alpha}}$, что обусловлено соотношением $J_{K_{\alpha_1}} = 2J_{K_{\alpha_2}}$. При этом, измеряя расстояние между линиями на рентгенограмме, берут середину дужки. Кроме того, на рентгенограмме выявляются линии K_{β} , которые отвечают длине волны K_{β_1} . Остальные линии слабы и сливаются с общим фоном рентгенограммы. Кроме характеристического излучения имеется непрерывный спектр (спектр торможения), который дает дополнительное сплошное почернение на рентгенограмме (вуаль).

Рентгеновские фильтры. Для ослабления K_{β} -линий можно ставить фильтры из веществ на один атомный номер меньше номера вещества анода. Такой фильтр поглощает излучение K_{β} -серии гораздо сильнее, чем K_{α} -серии, так как его край полосы поглощения приходится между линиями K_{α} и K_{β} (см. рис. 1.1). Фильтр берут в виде тонкой фольги или в виде порошка, который смешивают с цапон-лаком и равномерно наносят на бумагу. При употреблении фильтра интенсивность K_{α} -излучения также ослабляется, поэтому время экспозиции должно быть увеличено в 2—3 раза.

В табл. 2.1 приведены данные о веществе и толщине слоя β -фильтра для разных анодов.

Расчет дебаеграммы

На полях полученной рентгенограммы исследуемого образца записывают основные условия съемки:

1. Номер образца	58
2. Рентгеновская трубка	БСВ-2
3. Излучение	FeK α (Mn-фильтр)
4. Экспозиция, ч	2
5. Напряжение, кв, и сила тока, ма	V=30, I=12
6. Номер камеры	275
7. Диаметр камеры D_K , мм	57,29
8. Диаметр столбика d_c , мм	0,5
9. Дата съемки	15.IX 1975 г.

Вид рентгенограммы зависит от химического состава и структуры вещества, поэтому различные кристаллические материалы дают

дебаграммы, различающиеся расположением, количеством и интенсивностью линий.

Расчет рентгенограммы состоит из нескольких этапов.

1. Определение межплоскостных расстояний d и интенсивностей J .
2. Определение индексов интерференции, типа трансляционной решетки и в некоторых случаях пространственной группы.
3. Определение параметров элементарной ячейки.

Первый этап может быть выполнен для любого вещества. При определении фазового состава образца этим можно ограничиться. Остальные этапы методом порошка выполняются только для наиболее высокосимметричных веществ (высшая и средняя категории сингонии).

Ход расчета дебаграммы различен при использовании разных методов съемки, которые различаются по способу закладки пленки (симметричный и асимметричный) и внесению поправок $\Delta\theta$ (по внутреннему эталону и без эталона). Рассмотрим следующие варианты этих методов: 1) симметричная съемка с внесением поправок на поглощение (съемка без эталона); 2) симметричная съемка с внесением поправок по эталонному веществу; 3) асимметричная съемка с внесением поправок на поглощение.

ТАБЛИЦА 2.2

Пример расчета дебаграммы α -железа, снятой симметричным методом без эталона

Обр. 199, $\text{FeK}_{\alpha+\beta}$, $V = 30$ кв, $I = 12$ ма, $D = 57,3$ мм, $d = 0,5$ мм

Номер линий	J	$2l$				$\theta_{\text{изм}}$	$\Delta\theta$	$\theta_{\text{испр}}$	d_{α}	d_{β}
		1	2	3	Сред- нее					
1	3	52,8	52,9	52,8	52,83	26,42	0,20	26,22	(2,192)	1,988
2	10	58,5	58,5	58,2	58,40	29,20	0,19	29,01	1,997	(1,811)
3	2	76,5	76,5	76,5	76,50	38,25	0,16	38,09	(1,570)	1,424
4	8	85,7	86,0	85,8	85,83	42,92	0,14	42,78	1,426	(1,293)
5	4	97,9	98,1	97,9	97,96	48,98	0,11	48,87	(1,286)	1,166
6	9	112,6	112,4	112,8	112,06	56,03	0,08	55,95	1,1691	(1,0600)
7	1	120,5	120,2	120,3	120,33	60,17	0,06	60,11	(1,1173)	1,0130
8	8	145,4	146,0	145,6	145,66	72,83	0,02	72,81	1,0139	(0,9193)

Съемка симметричным методом без эталона. Расчет дебаграммы, снятой симметричным методом (рис. 2.4) приведен в табл. 2.2.

1. В первый столбец таблицы вписывают номера пар симметричных линий, начиная от центра рентгенограммы.

2. Относительные интенсивности линий J , найденные визуально по 10-балльной шкале, — во втором столбце. Интенсивность самой яркой линии принимают за 10, самой слабой из пригодных для измерения — за 1. Интенсивность всех остальных линий находят путем сравнения с ними. Интенсивность очень слабых линий («призраков») обозначают знаком <1 .

Более точно интенсивности линий определяются на специальном приборе — микрофотометре, что необходимо при количественном фазовом анализе. При качественном анализе достаточно визуального определения.

3. Расстояние $2l$ между серединами двух симметричных линий на рентгенограмме записывают с точностью $\pm 0,1$ мм. $2l$ берется как среднее трех независимых измерений с двумя значащими цифрами после запятой.

4. Значения углов $\theta_{\text{изм}}$ определяют по формуле (2.2).

5. Вносим поправки на поглощение. Положение центра линии на рентгенограмме зависит от поглощения образцом рентгеновского излучения. Учет ошибки на поглощение затруднен тем, что она обусловлена большим количеством разных факторов (размером и формой образца, коэффициентом поглощения рентгеновского излучения

Рис. 2.4. Дебаеграмма, снятая симметричным методом без эталона.



в образце, расходимостью первичного пучка). Для идеализированных условий съемки (первичный пучок параллелен, вещество абсолютно поглощающее) поправку на поглощение можно рассчитать по формуле *

$$\Delta\theta = Kr \cos^2 \theta, \quad (2.3)$$

где K — постоянная камеры (2.2'), r — радиус столбика образца.

С увеличением угла θ поправка на поглощение уменьшается и при $\theta = 90^\circ$ равна нулю. По указанной выше формуле находят $\Delta\theta$ для нескольких значений $\theta_{\text{изм}}$ и по этим поправкам строят график (рис. 2.5). По графику находят поправки $\Delta\theta$ для всех углов $\theta_{\text{изм}}$, после чего определяют $\theta_{\text{испр}}$ по формуле

$$\theta_{\text{испр}} = \theta_{\text{изм}} - \Delta\theta.$$

На рис. 2.5 приведен график поправок $\Delta\theta$ при радиусе столбика образца $r = 0,25$ мм. При съемке с другими значениями r следует построить аналогичный график.

6. Если β -излучение не отфильтровано, то необходимо выделить на рентгенограмме β -линии. При этом учитывают, что интенсивность β -линий меньше, чем α -линий, на 3—5 баллов, что $\lambda_\beta < \lambda_\alpha$, следовательно, $\theta_\beta < \theta_\alpha$, а d_α и d_β должны иметь близкие или тождественные значения (см. табл. 2.2).

7. Величины межплоскостных расстояний d_α , набор которых характерен для вещества определенного состава и строения, определяют по формуле Брегга — Вульфа для данной длины волны λ и измеренных углов θ . Эти расчеты табулированы, поэтому обычно значения берут из соответствующих таблиц [3].

* Вывод формулы приведен Я. С. Уманским [16, с. 240].

Если необходимо определить только минерал или химическое соединение, то на этом расчет дебаеграммы заканчивают. О том, как осуществляется определение минерала, будет указано ниже.

Съемка образца с эталоном. Расчет дебаеграммы без эталона не дает достаточно точных данных, так как при этом не учитываются точное значение радиуса пленки и коэффициент поглощения исследуемого вещества. Поэтому применяют метод съемки образца с эталоном. В качестве эталона используют вещества, для которых надежно определены параметры решетки (германий, кремний, кварц

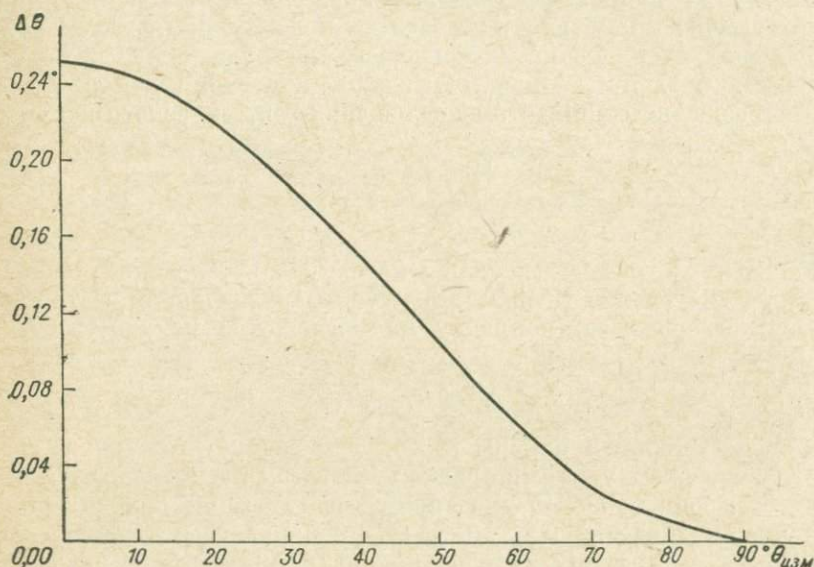


Рис. 2.5. График поправок на поглощение.

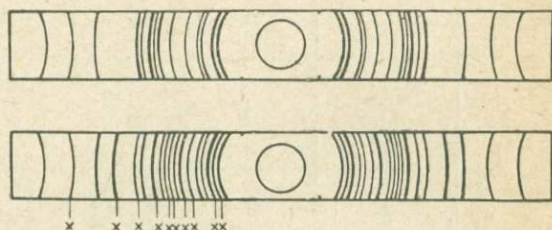
хлористый натрий и др.). Принцип подбора эталона приведен в § 2.2 и в гл. 4. Предварительно снимают рентгенограмму чистого образца для знакомства с его дифракционной картиной. Затем подбирают эталон, большинство линий которого не перекрывается с линиями исследуемого вещества. Количественное соотношение вещество : эталон берется в соответствии с их симметрией и рассеивающей способностью. Чем симметричнее и тяжелее фаза, тем меньше ее требуется. Приблизительно оценив необходимое количество эталона (1/10, 1/5, 1/3), порошки образца и эталона взвешивают, перемешивают в ступке и снимают пробную рентгенограмму. Если одна из фаз дает слишком слабую дифракционную картину, содержание ее в смеси увеличивают.

На рис. 2.6 показана рентгенограмма чистого образца и с примесью хлористого натрия. На рентгенограмме оказываются наложенными дифракционные картины образца и эталона. Для эталонирования используют лишь те линии эталона, которые не совпадают с линиями

образца. По ним определяют реперные точки $\Delta\theta = \theta_{\text{теор}} - \theta_{\text{изм}}$ (графа 6, табл. 2.3) и строят график поправок $\Delta\theta = f(\theta)$ (рис. 2.7). С графика снимают значения $\Delta\theta$ для линий образца и вносят их в ту же графу 6. Дальнейший расчет линий образца ведут по схеме: $\theta_{\text{изм}} \rightarrow \theta_{\text{испр}} \rightarrow d_{\alpha}$. Если некоторые линии образца и эталона совпали,

Рис. 2.6. Дебаеграммы, снятые симметричным методом с эталоном.

a — чистый образец; *b* — образец с примесью хлористого натрия (линии NaCl отмечены крестиками).



их положение определяют на рентгенограмме чистого образца, сопоставляя с положением уже измеренных линий образца на рентгенограмме смеси. Пример расчета дебаеграммы, снятой с эталоном, приведен в табл. 2.3.

Съемка асимметричным методом. Расчет дебаеграммы в этом случае дает возможность точнее определить действительную вели-

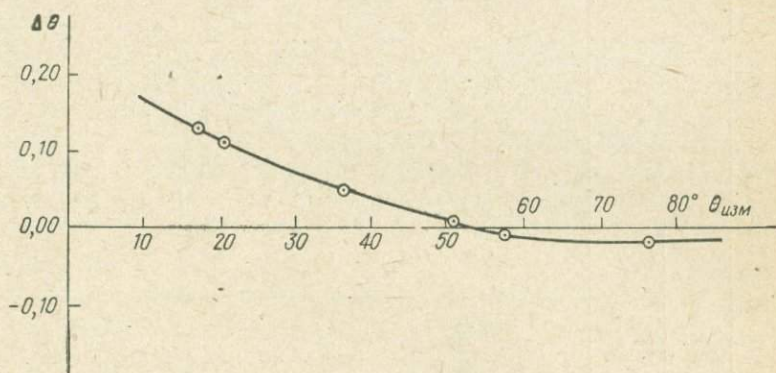


Рис. 2.7. График поправок $\Delta\theta = f(\theta)$.

чину диаметра пленки. На рис. 2.8 точка выхода первичного пучка M' отстоит от точки входа M'' по дуге на 180° . Все линии снимка расположены попарно симметрично относительно M' и M'' . От произвольного начала O (обычно одна из четких линий рентгенограммы, расположенная слева от точки M') измеряют расстояния S_n до всех дужек рентгенограммы. A, B — линии одного кольца дебаеграммы, расположенные справа и слева от M' . S_A и S_B — расстояние от этих линий до точки O . $S' = (S_A + S_B)/2$ и $S'' = (S_C + S_D)/2$ — расстояние от начала отсчета O до точек выхода M' и входа M'' лучей. Для более точного определения радиуса камеры значения S' и S''

Пример расчета дебаеграммы, снятой с эталоном

Обр. 35+NaCl, Fe $K_{\alpha+\beta}$, $V=30$ кв, $I=12$ ма, экспозиция 6 ч, $D_K=57,29$ мм, $d=0,5$ мм

Номер линии	$2l_{ср}$	J	$\theta_{нзм}$	NaCl		$\Delta\theta$	$\theta_{испр}$	d_{α}	d_{β}	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	$\frac{\sin^2 \theta_n}{\sin^2 \theta_1}$	N	hkl	α
				$\theta_{теор}$	J										
1	31,28	1	15,64			+0,13	15,78	3,56	(3,23)	0,2158	0,0465	0,25	2	110	
2	33,86	6	16,93			+0,13	17,06	(3,30)	(2,99)					111 β	
3	34,34	2	17,17	17,30	3	+0,13	17,30								
4	37,70	10	18,85			+0,12	18,97	2,98	(2,70)	0,2577	0,0664	0,36	3	111	
5	39,94	10	19,97	20,08	10	+0,11	20,08								
6	43,92	5	21,96			+0,10	22,06	2,58	(2,34)	0,2989	0,0888	0,49	4	200	
7	57,16	3	28,58			+0,08	28,66	(2,02)	(1,831)					220 β	
8	57,98	9	28,99	29,06	9	+0,07	29,06								
9	63,94	10	31,97			+0,06	32,03	1,826	(1,656)	0,4218	0,1779	1	8	220	
10	72,94	4	36,47	36,51	5	+0,04	36,51								
11	76,96	9	38,48			+0,04	38,52	1,555	(1,410)	0,4950	0,2450	1,33	11	311	
12	81,16	3	40,58			+0,03	40,61	1,488	(1,349)	0,5170	0,3673	1,50	12	222	
13	100,32	8	50,16	50,18	9	+0,02	50,18								
14	109,92	8	54,96			0,00	54,96	1,183	(1,073)	0,6508	0,4235	2,33	19	331	5,156
15	114,46	7	57,23			-0,01	57,22	1,152	(1,045)	0,6680	0,4462	-2,50	20	420	5,152
16	114,56	8	57,28	57,27	9	-0,01	57,27								
17	134,16	6	67,08			-0,02	67,06	1,051	(0,9536)	0,7316	0,5353	3,00	24	422	5,154
18	152,68	2	76,34	76,32	3	-0,02	76,32								
19	155,54	7	77,77			-0,02	77,75	0,9911	(0,8987)	0,7766	0,6031	3,33	27	333, 511	5,150

определяют по трем-четырем парам линий, расположенных по разные стороны от M' и M'' . Соответственно получают $S''_{cp} - S'_{cp} = \pi R_{cp}$.

Из пропорции

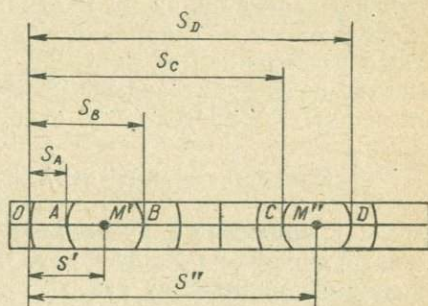
$$\frac{2\pi R - 360^\circ}{l - 2\theta}$$

определяют

$$\theta \approx \frac{90^\circ}{\pi R} l = Kl, \quad (2.4)$$

где $K = \frac{90^\circ}{\pi R}$.

Рис. 2.8. Дебаеграмма, снятая асимметричным методом.



В частности, при диаметре камеры 57,3 мм, $K \approx 1$. В соответствии с точностью измерения $\Delta l = 0,1$ мм константа K рассчитывается с тремя значащими цифрами после запятой. По формуле (2.4) определяют углы θ для всех линий рентгенограммы. Результаты измерения и расчета рентгенограммы помещают в табл. 2.4, где $\Delta\theta$ — поправки на поглощение, определенные по формуле (2.3) и графику, показанному на рис. 2.5.

ТАБЛИЦА 2.4

Форма расчета дебаеграммы, снятой асимметричным методом

Номер линии	J	S_n				$l = S_n - S'_{cp}$	$\theta_{изм}$	$\Delta\theta$	$\theta_{испр}$	d_α	d_β
		1	2	3	Среднее						

§ 2.2. ДИФРАКТОМЕТРИЯ (СЪЕМКА И РАСЧЕТ ДЕБАЕГРАММЫ)

Рентгеновские дифрактометры являются более точными, чувствительными и экспрессными приборами, чем аппаратура для фотометода, но более сложными и дорогостоящими. На стандартных дифрактометрах общего назначения съемку ведут по схеме Брегга —

Брентано (см. рис. 1.14). Снимают плоский препарат в расходящемся пучке рентгеновских лучей. Образец и счетчик вращают автоматически в горизонтальной плоскости вокруг общей вертикальной оси гониометра с соотношением скоростей $v_{сч} = 2v_{обр}$. При этом счетчик измеряет интенсивность дифракционной картины последовательно под разными углами отражения. Показания счетчика регистрируются на диаграммной ленте, которая движется синхронно с вращением счетчика. В результате на ленте фиксируется кривая зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения — *дифрактограмма*.

Типичная дифрактограмма поликристалла (см. рис. 2.13) представляет собой серию пиков на плавной линии фона. Каждый пик является отражением n -го порядка от серии плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d . Согласно уравнению Брегга — Вульфа его положение на дифрактограмме (угол θ) при съемке на излучении с длиной волны λ определяется отношением d/n :

$$\sin \theta = n\lambda/2d. \quad (2.5)$$

Рефлексы с близкими значениями d/n на дебаеграмме накладываются и затрудняют ее расшифровку. Число возможных наложений пропорционально количеству рефлексов. Оно минимально в случае высокосимметричных кристаллов с небольшой ячейкой.

На дифрактограмме аморфной фазы (см., например, рис. 5.8) максимумов мало, они широкие, «галлообразные». Возникают они за счет существования ближнего порядка в расположении атомов аморфной фазы. В простейшем случае (плотная упаковка сферических атомов элементов нулевой группы) положение первого такого максимума примерно соответствует кратчайшему межатомному расстоянию.

Приготовление препарата

В дифрактометрии поликристаллов используют плоский препарат. Обычно это либо порошок, тем или иным способом нанесенный на плоскость держателя, либо таблетка, спрессованная из порошка, либо срез (аншлиф) массивного поликристаллического агрегата, например металла. Оптимальный размер частиц в порошке ~ 10 мкм.

Идентификация фаз и измерение параметров ячейки. Препарат в этом случае готовят, например, на стекле прессованием. Стекланный кружок диаметром ~ 25 мм смазывают пленкой вазелина. Сверху равномерным слоем наносят порошок образца (≤ 100 мг) или его смеси со стандартом (рис. 2.9, а). На порошок накладывают стеклянную пластину и, слегка покачивая ее и постепенно увеличивая давление, разравнивают порошок и прессуют его (рис. 2.9, б). Полученный препарат крепят в стеклянной кювете на пластине и придавливают сверху стеклянной пластиной, для того чтобы поверхность образца оказалась параллельной каемке кюветы (рис. 2.9, в). Кювету привинчивают к держателю, в результате чего на отъю-

стированном гониометре поверхность образца совмещается с плоскостью фокусировки.

За счет прессования в препарате может возникнуть текстура по плоскостям спайности или граням кристаллитов. Текстура не является помехой при измерении положения пиков. Лишь в случае кристаллов с весьма совершенной спайностью текстурирование может оказаться настолько сильным, что с дебаеграммы исчезают практически все рефлексы, кроме отвечающих плоскостям спайности. При этом интенсивность последних возрастает и появляются их более высокие порядки отражения, которые можно использовать для более точного измерения данного межплоскостного расстояния.

Точное измерение интенсивности максимумов. При некоторых специальных исследованиях

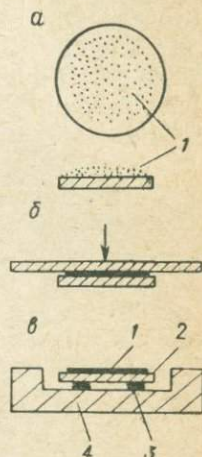


Рис. 2.9. Приготовление порошкового препарата для фазового анализа на дифрактометре.

1 — порошок образца; 2 — стеклянный кружок; 3 — пластилин; 4 — кювета.

(количественный фазовый анализ, структурный анализ) в стеклянную лунку диаметром 20 и глубиной 2 мм набивают и припрессовывают тщательно растертый порошок исследуемого вещества (рис. 2.10, а).

Указанные размеры лунки позволяют избежать потерь первичного пучка по площади (рис. 2.11, а) и глубине (рис. 2.11, б) препарата. Для контроля за потерями пучка можно использовать металлическую лунку, которая при съемке дает свою дифракционную картину в том случае, если пучок выходит за пределы препарата. Если используют стеклянную лунку, то контроль за пучком по площади препарата осуществляют люминесцирующим экраном, а для контроля по глубине препарата проводят пробную съемку, поместив на дно лунки (под образец)

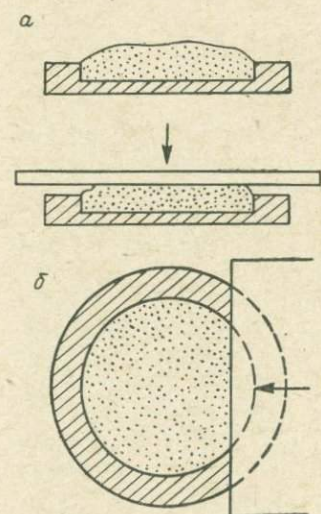


Рис. 2.10. Приготовление порошкового препарата для измерения интенсивности максимумов на дифрактометре без разбавителя (а) и с вазелином (б).

металлическую фольгу. Фольга даст дифракционную картину, если первичный пучок, пройдя сквозь образец, будет еще обладать достаточной для этого энергией. В таком случае следует увеличить толщину препарата.

Для устранения текстуры препарат готовят с разбавителем. Разбавитель должен быть рентгеноаморфным и упругим (древесные опилки и др.) или вязким (вазелин и др.). Для соединений с весьма совершенной спайностью (слюды, глинистые минералы) можно использовать более эффективную методику распыления материала с разбавителем. В любом случае предварительно записывают дифрактограмму чистого разбавителя, чтобы познакомиться с его дифракционной картиной и убедиться в отсутствии в нем кристаллической фазы.

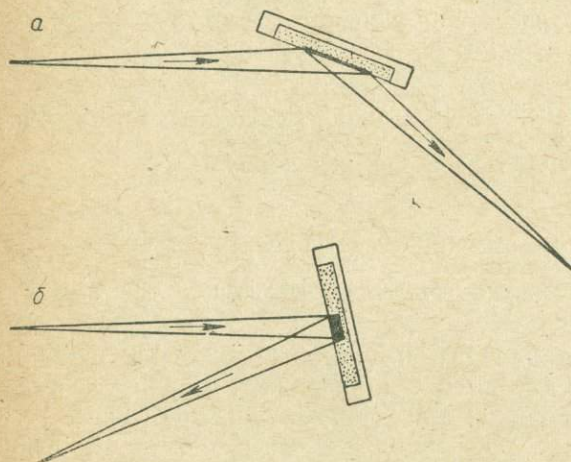


Рис. 2.11. Съемка плоского препарата по схеме Брегга — Брентано.

Приемлемой разориентацией частиц обладает препарат с вазелином. Образец и вазелин тщательно перемешивают в лунке до состояния густого «теста», избыток которого срезают в одно касание ребром пластины (рис. 2.10, б). Не следует приглаживать поверхность препарата, так как это приводит к текстурированию. В случае неудачного среза «тесто» снова перемешивают и операцию повторяют.

Разбавитель несколько ухудшает геометрию препарата и увеличивает интенсивность фона, что приводит к завышению статистической ошибки счета, особенно для слабых пиков. Поэтому следует стремиться использовать препарат без разбавителя, убедившись предварительно, что он не текстурирован. Такой препарат получают обычно из пудры химически приготовленного вещества или хорошо растертых кристаллов, обладающих несовершенной спайностью.

Полезно предварительно измерить в препаратах без разбавителя и с вазелином интенсивность десятка сильных рефлексов, включая рефлекс от предполагаемых плоскостей спайности и граней роста кристаллов. Препарат без разбавителя можно считать нетекстурированным и пригодным для дальнейшей работы, если от него получены те же относительные интенсивности рефлексов, что и от препарата с вазелином. Подробнее о методах приготовления препаратов для количественного фазового анализа рассказано в § 3.2.

Режим съемки

Основными параметрами съемки на дифрактометре являются тип рентгеновского дифрактометра и трубки, вещество анода и β -фильтра, высокое напряжение (в киловольтах) и ток (в миллиамперах) на трубке, тип счетчика, шкала скорости счета импульсов (в секунду), постоянная времени (в секундах), скорости движения счетчика (в градусах в минуту) и диаграммной ленты (в миллиметрах в час), интервал между штрихами отметчика (в градусах), размеры щелевых вертикальных диафрагм у трубки и счетчика (в миллиметрах), характеристика вертикальной расходимости щелей Соллера на первичном и дифрагированном пучках (в градусах) (см. § 1.2 и 1.3).

Идентификация фаз. Как правило, не требуется высокой точности измерений (достаточно сотых долей градуса $\Delta\theta$). Выводят идентификацию по набору межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов. Записывают дифрактограмму в широком интервале углов отражения. Чтобы самописец при записи не «сполз» за пределы диаграммной ленты, предварительно вручную выводят счетчик на минимум фона при $2\theta = 90^\circ$ (но не на пик!), устанавливают линию фона несколько выше нижнего края ленты и возвращают счетчик в исходное положение. Съемку можно вести с внешним эталонированием на шкалах 200—1000 имп./сек, скорость вращения счетчика 1—4 градус/мин при скорости движения ленты 1200 мм/ч, отметки через градус.

Зашкаливание нескольких интенсивных пиков не является существенной помехой при качественном фазовом анализе. Тем не менее эти пики или всю рентгенограмму желательно переснять на большей скорости счета, при которой все пики не зашкаливают. Интенсивность каждого пика измеряют на той ленте, где он удачнее записан. Приведение замеров к одному режиму описано ниже.

Средняя чувствительность метода к содержанию фазы в образце составляет несколько процентов. Для обнаружения меньших количеств примеси съемку ведут на чувствительных шкалах 50—100 имп./сек. Для повышения чувствительности аппарата проводят съемку без β -фильтра и щелей Соллера, увеличивают площадь препарата и сечение первичного пучка и т. д. Таким образом, порог чувствительности метода доводят до долей процента.

Измерение параметров ячейки. Снимают отдельные выбранные пики образца и стандарта 2—3 раза каждый. Оптимальная скорость вращения счетчика 0,5 градус/мин, отметки через $0,1^\circ$ (2θ), скорости счета импульсов подбирают с таким расчетом, чтобы регистрируемые пики занимали значительную часть ленты по высоте, но не зашкаливали. Зашкаливающие пики можно ослабить без изменения их положения, прикрывая шторку на счетчике или помещая на пути рентгеновского пучка ослабитель. Пики образца и стандарта записывают в одном режиме. Особенности съемки на дифрактометре при прецизионных определениях параметров ячейки рассмотрены в § 4.7 (см. также [17]).

Точное измерение интенсивности максимумов. Сначала проводят съемку на скорости движения счетчика 2—4 градус/мин и ленты 1200 мм/ч для знакомства с дебаграммой исследуемой фазы. Затем записывают каждый пик 2—3 раза на скорости 0,5 градус/мин. На этом режиме получают достаточно разрешенные широкие пики, удобные для измерения их площади.

Обычно хорошую запись на ленту пиков разной интенсивности получают на разных шкалах скорости счета. Впоследствии все замеры *приводят к одному режиму*. Примерное соотношение устанавливают по заводским характеристикам. Например, коэффициент перехода от шкалы 2000 к 500 имп./сек равен 4. Для уточнения коэффициента необходимо записать один пик на этих двух режимах. Если используют еще одну шкалу скорости счета, например 100 имп./сек, то таким же образом по другому пику устанавливают коэффициент перехода от 100 к 500 имп./сек. Увязка разных режимов записи вносит дополнительные погрешности в измеряемые интенсивности, поэтому используют минимальное число режимов (2—3).

Примерно через каждые четверть часа работы аппарата измеряют интенсивность контрольного рефлэкса. По этим данным на осях время (в часах) — интенсивность (в процентах) строят график поправок на *дрейф установки* (прогрев схемы, погрешности стабилизации напряжения и т. п.). В качестве контрольного берут один из интенсивных пиков. Снимают его всегда на одном режиме.

Если интенсивность измеряют суммирующим пересчетным устройством, то необходимо промерить *интенсивность фона* в 10—20 точках и построить график $J_{\phi} = f(2\theta)$. Интервал измерения фона в каждой точке берут равным 0,5 или 1°, а при введении поправок на фон его пересчитывают согласно интервалу записи пика. При съемке препарата с разбавителем линия фона осложняется одним-двумя галлообразными максимумами вещества разбавителя в области малых углов отражения.

При съемке плоского препарата по схеме Брегга — Брентано на создание каждого максимума идет постоянная доля энергии первичного пучка независимо от угла отражения. При переходе от малых углов отражения к большим уменьшение облучаемой площади образца компенсируется увеличением глубины облучения (см. рис. 2.11). Следствием этого является постоянство *поправок на поглощение* для всех углов отражения. В результате отпадает необходимость во введении этих поправок при измерении относительных интенсивностей максимумов.

Малые размеры частиц порошка и их хаотическая ориентация в препарате в значительной степени ослабляют эффекты первичной и вторичной *экстинкции*. *Мертвое время* сцинтилляционного (10^{-8} — 10^{-7} сек) и пропорционального (10^{-7} — 10^{-6} сек) счетчиков позволяет измерять без введения поправок интенсивности максимумов до 10 000 имп./сек. При работе со счетчиком Гейгера — Мюллера (10^{-4} сек) введение поправок на мертвое время счетчика необходимо.

Эталонирование съемки

Стандарт используют для устранения систематических ошибок $\Delta 2\theta$ из измеренных значений углов отражения. Источниками ошибок являются неточная юстировка прибора (неточная установка нулевого положения счетчика, смещение поверхности образца с оси гониометра), проникновение лучей в глубь образца, вертикальная расходимость первичного и дифрагированного пучков, преломление лучей, изменение спектрального распределения при прохождении лучей через фильтр, изменение множителя Лоренца по ширине дифракционного пика и др. [17] (см. § 4.7).

Введение поправок по стандарту наиболее обоснованно в том случае, когда стандарт вводят в порошковый препарат образца и вместе с ним экспонируют. Стандарт должен иметь тщательно измеренную ячейку. Наиболее просто это достигается для кубических (один параметр ячейки), тетрагональных и гексагональных (два параметра ячейки) кристаллов.

Добавление стандарта в препарат ослабляет интенсивность дифракционной картины образца. Поэтому предпочтительны стандарты, обладающие высокой рассеивающей способностью. К ним относятся тяжелые элементы и их простые соединения с высокосимметричной кристаллической структурой, высокой температурой плавления и, следовательно, малыми амплитудами тепловых колебаний атомов. При содержании в смеси 5—20% такого стандарта он создает достаточно интенсивную собственную дифракционную картину и лишь незначительно ослабляет картину образца.

Внутренний стандарт должен создавать немного равномерно распределенных по дифрактограмме рефлексов. Тогда при наложении дифрактограмм образца и стандарта вероятность наложения рефлексов будет минимальной. Этому условию удовлетворяют высокосимметричные кристаллы с небольшой ячейкой. Лишь при малоугловой съемке необходимы стандарты с большой ячейкой.

Перечисленным требованиям удовлетворяют, например, вольфрам, германий, кремний, платина, двуокись церия, кварц и т. д. Дебаеграммы некоторых стандартов приведены в табл. 4.8, 4.10, 4.14. При рядовых исследованиях эти данные можно использовать для указанных соединений чистоты не хуже 99,9%. При отсутствии химического анализа стандарта или его недостаточной чистоте, а также при прецизионных исследованиях необходимо предварительно эталонировать взятые в качестве стандарта кристаллы. Делают это по имеющемуся хорошему стандарту или одним из методов безэталонной съемки (см. § 4.4 и 4.5).

Рентгеновская лаборатория должна располагать набором стандартов. Наиболее подходящий из них в каждом случае выбирают при сопоставлении величин 2θ образца и стандартов. Предпочтение отдают тому, пики которого имеют минимальное число наложений на пики образца в исследуемой области дифрактограммы (см., например, рис. 2.13). Пики можно считать неналоженными, если расстояние

между ними больше $0,5^\circ$ (2θ). Наложённые пики образца и стандарта из расчетов исключают.

Количественное отношение образца и стандарта оценивают в долях (по массе). Порошки компонентов взвешивают и перемешивают в ступке. Пробная съёмка покажет, насколько удачно выбрана пропорция. Если пики стандарта слишком слабы или сильны, то пропорцию соответственно изменяют.

После записи и измерения положения пиков стандарта $2\theta_{\text{изм}}$ рассчитывают поправки $\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{изм}} - 2\theta_{\text{этл}}$ и строят график поправок $\Delta 2\theta$ в функции от 2θ по внутреннему стандарту (см., например, табл. 2.5 и рис. 2.14). Ход кривой графика поправок бывает различным, но всегда это плавная кривая второго порядка.

Измерение дифрактограммы

Рентгенограмму характеризуют положением и интенсивностью дифракционных максимумов. В частности, на дифрактограмме положение пика измеряют углом отражения 2θ , а интенсивность — его высотой или площадью.

Положение пика. Обычно съёмку на дифрактометре ведут с β -фильтром на K_α -излучении. При измерении положения α -пиков возникают трудности за счет существования α_1 - α_2 -дублета. Дублет разрешается тем лучше, чем больше угол 2θ , меньше скорость вращения счетчика и совершеннее и однороднее изучаемые кристаллы. В зависимости от степени разрешения дублета пик измеряют в разных точках, и измерения отвечают разным длинам волн: λ_{α_1} , λ_{α_2} и $\lambda_{\bar{\alpha}} = (2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2})/3$.

Разрешение α -дублета при записи на скорости 0,5 градус/мин иллюстрирует рис. 2.12. В малоугловой области ($2\theta < 40^\circ$) пики α_1 и α_2 сливаются настолько, что виден один практически симметричный пик $\bar{\alpha}$. Его положение измеряют на высоте $1/3$ — $1/2$ от основания. Выше — зона разрешения дублета.

Под большими углами отражения ($2\theta \approx 40 \div 60^\circ$) с левой стороны пика появляется «подпорка» — компонента α_2 . Но разрешение еще недостаточно для отдельного измерения пиков α_1 и α_2 . Измеряют, как и в предыдущем случае, значение $\bar{\alpha}$.

При дальнейшем увеличении угла отражения ($2\theta \approx 60 \div 80^\circ$) появляется возможность измерения пиков α_1 и $\bar{\alpha}$, а затем ($2\theta > 80^\circ$) — α_1 и α_2 . В последнем случае более точные результаты дает интенсивный пик α_1 , а измерение $\bar{\alpha}$ теряет смысл (середина между пиками α_1 и α_2 отвечает значению длины волны $\lambda = (\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2})/2$, а не принятому в таблицах межплоскостных расстояний значению $\lambda_{\bar{\alpha}} = (2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2})/3$).

В рассмотренном примере накладывались на дифрактограмме лучи разной длины волны, отраженные от одной серии плоских сеток. Могут также накладываться лучи одного излучения, отраженные от плоских сеток с близкими значениями d/n . Частичное

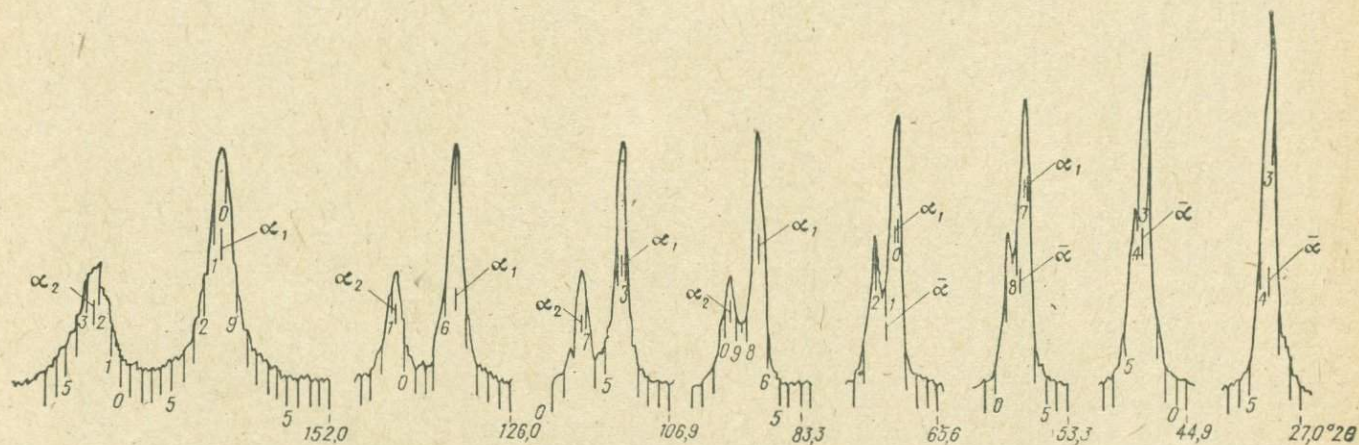


Рис. 2.12. Измерение положения шиков на дифрактограмме в зависимости от степени разрешения дублета α_1 — α_2 .

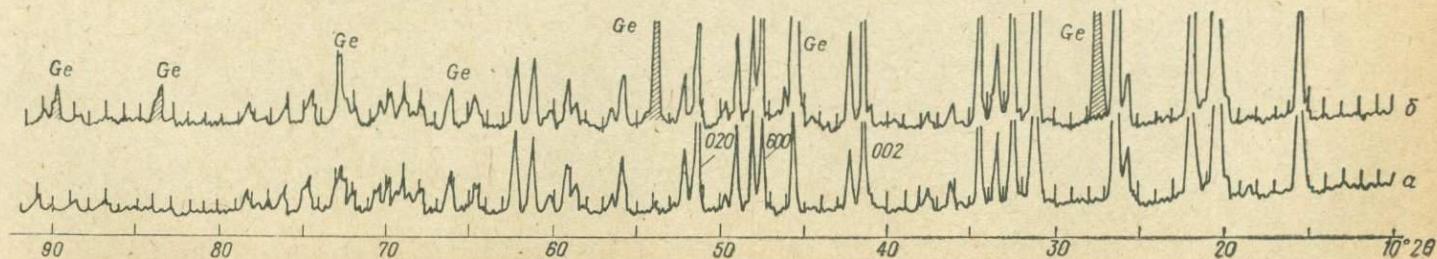


Рис. 2.13. Дифрактограммы ромбических кристаллов V_2O_5 (а) и смеси $10 V_2O_5 : 1 Ge$ (б).

перекрытие пиков изменяет их положение в сторону сближения. Из наложенных пиков смещение минимально для более интенсивного пика (например, пик α_1 в паре $\alpha_1 - \alpha_2$), и им часто можно пренебречь, и максимально для слабого пика, положение которого измеряют по вершине с завышенной погрешностью.

О величине сдвига пиков при их наложении можно судить по следующим примерам. Для одного из пиков, изображенных на рис. 2.12, получены следующие значения углов отражения (как среднее трех независимых записей и измерений): $2\theta_{\alpha_1} = 53,72^\circ$; $2\theta_{\alpha_2} = 53,84^\circ$; $2\theta_{\alpha_1} - 2\theta_{\alpha_2} = 0,12^\circ$ вместо теоретического значения $0,14^\circ$ (его нетрудно рассчитать, например, по таблицам межплоскостных расстояний). Следовательно, наложенные пики в данном случае сблизились на $0,02^\circ$, причем большую часть сдвига можно отнести на счет менее интенсивного пика α_2 .

Для другой пары пиков имеем $2\theta_{\alpha_2} - 2\theta_{\alpha_1} = 66,19_5 - 66,02 = 0,17_5$ вместо $0,18_5^\circ$. Для пиков с незначительным перекрытием $2\theta_{\alpha_2} - 2\theta_{\alpha_1} = 73,07_5 - 72,86_2 = 0,21_3$ вместо $0,21$ — смещение отсутствует.

Более строго положение пика определяют по его центру тяжести. Методы нахождения центра тяжести асимметричного пика изложены в § 4.7 (см. также [17]). В рядовых исследованиях удовлетворительные результаты дает аппроксимация пика треугольником, центр тяжести которого находится в точке пересечения его медиан. Для расчета межплоскостных расстояний по углам θ , соответствующим положению центра тяжести пика, используют значения λ для центра тяжести спектральной линии, которые несколько отличаются от значений λ , использованных в таблицах [3]. В рядовых исследованиях этим отличием можно пренебречь.

Положение пиков измеряют от одного из ближайших штрихов отметчика (рис. 2.12), а при записи отдельных пиков — и от начального прочерка.

Точность измерения положения пика зависит от режима его регистрации. При записи на скорости движения счетчика $0,5$ градус/мин и ленты 1200 мм/ч легко достигается точность $0,01^\circ$ (20). Примерно с такой же погрешностью вводятся поправки $\Delta 2\theta$ по внутреннему стандарту. В результате погрешность измерения положения пика составляет $\pm 0,02^\circ$ (20), что в случае рефлексов с $2\theta > 140^\circ$ соответствует достаточно высокой точности определения параметров ячейки (десятитысячные доли ангстрема).

Интенсивность пика. Измерения производят по его высоте лишь при идентификации фаз. При этом под пиком проводят плавную линию фона, от которой ведут измерение. В пределах одного пика линию фона можно считать прямой, а в большинстве случаев и горизонтальной (см. рис. 2.13).

Интенсивность самого яркого пика принимают за 100, интенсивность остальных пиков оценивают в долях от него. Следовательно, измеряют относительные интенсивности J/J_1 в объективной шкале.

Основным различием методов оценки интенсивности по дебаеграмме дифрактометрическим и фотографическим методами является не дробность шкалы (100 или 10), а необъективность фотографической шкалы, возникающая за счет

задания двух пределов: верхнего — 10 и нижнего — 1. Например, если на дебаеграмме самый яркий рефлекс имеет истинную интенсивность 100, а самый слабый 1, то по условию десятибалльной шкалы им приписывают интенсивность 10 и 1 соответственно и, следовательно, искажают отношение интенсивностей в 10 раз. Искажение в каждом случае индивидуально, поэтому перевод интенсивностей из 10-балльной в 100-балльную шкалу может быть осуществлен лишь приближенно.

Хорошо окристаллизованный и однородный по параметрам решетки материал дает узкие высокие дифракционные пики, плохо окристаллизованный неоднородный материал — широкие и низкие. Следовательно, высота пика неточно отражает его интенсивность. Более строгим является измерение интенсивности пиков по их площади. Делают это с помощью планиметра, а если его нет, то по сетке, нанесенной на прозрачную пленку (удобная цена деления 1 мм по горизонтали и 10 мм по вертикали), или путем взвешивания вырезанных из ленты пиков. Подробнее об измерении интенсивности максимумов рассказано в § 3.3.

Примеры

1. **Съемка без стандарта.** На рис. 2.13, а представлена дифрактограмма ромбической пятиокиси ванадия (V_2O_5), записанная на аппарате ДРОН-1 в Си $K\alpha$ -излучении на шкале 200 имп./сек при скоростях движения счетчика 1 градус/мин и ленты 1200 мм/ч с диафрагмами 0,5; 1,0 и 0,25 мм.

Измеряют угол 2θ для каждого пика от ближайшего штриха отметчика и рассчитывают по таблицам [3] набор межплоскостных расстояний d .

Результаты этого эксперимента являются приближенными, поскольку в нем не учтены систематические погрешности в положении пиков. Они могут быть как угодно велики в зависимости от степени разъюстировки аппарата.

2. **Съемка с внешним стандартом.** Сразу после (или до) съемки образца устанавливают на гониометр препарат стандарта (см., например, табл. 4.8, 4.10, 4.14) и в том же режиме записывают от него несколько дифракционных пиков по всей области исследуемых углов отражения. Измеряют их положение $2\theta_{изм}$, рассчитывают поправки $\Delta 2\theta = 2\theta_{изм} - 2\theta_{этал}$ и строят график поправок $\Delta 2\theta = f(2\theta)$ (аналогичный графику на рис. 2.14). С графика снимают поправки $\Delta 2\theta$ для всех измеренных пиков образца и рассчитывают углы $2\theta_{испр} = 2\theta_{изм} - \Delta 2\theta$.

Результаты получают более точные, чем в предыдущем случае. Но и они содержат погрешности, связанные главным образом с перезарядкой препарата, различием коэффициентов поглощения для образца и стандарта и, следовательно, с глубиной проникновения излучения в образец и стандарт. Погрешности за счет перезарядки препарата трудно поддаются оценке. Поэтому рекомендуется вести съемку с внутренним стандартом. Если это невозможно, например нежелательно загрязнять образец стандартом, то снимают дважды на воспроизводимость результатов как стандарт, так и образец с полной перезарядкой препарата в кювете и на гониометре.

3. **Съемка с внутренним стандартом.** Подбирают вещество стандарта путем сопоставления дебаеграммы образца, например V_2O_5 (см. табл. 7.2), с дебаеграммами имеющихся стандартов (например, табл. 4.8, 4.10, 4.14). Пусть остановивший выбор на германии. Смешивают порошок образца и стандарта в отношении 10 : 1 (по массе, например, 100 мг V_2O_5 + 10 мг Ge), готовят препарат и записывают дифрактограмму смеси (рис. 2.13, б).

На рисунке видно, что пики германия 111, 311, 422 и 511 (заштрихованы) не совпадают с пиками образца и равномерно покрывают область исследуемых углов отражения.

Измеряют положение пиков образца и стандарта. По последним строят график поправок (аналогичный графику на рис. 2.14), снимают с графика поправки для пиков образца и рассчитывают значения $2\theta_{\text{испр}} = 2\theta_{\text{изм}} - \Delta 2\theta$.

Полученные результаты практически лишены систематических погрешностей. Случайные же могут достигать значения $\pm 0,05^\circ$ (2θ) за счет того, что пики записаны на большой скорости вращения счетчика, в большом интервале углов отражения (в отметке может «набежать» небольшая погрешность), штрихи отметок расположены через 1° и не всегда удачно для измерения положения пиков (слишком низко), каждый пик записан один раз.

4. Съемка отдельных пиков с внутренним стандартом. От смеси образца с внутренним стандартом записывают по 2—4 раза каждый пик стандарта и образца при скорости движения счетчика 0,5 градус/мин с отметками через $0,1^\circ$

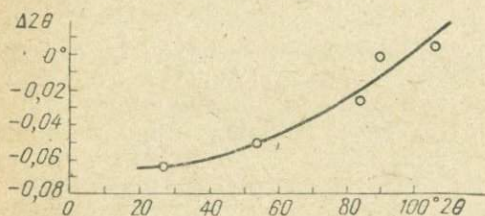


Рис. 2.14. График поправок $\Delta 2\theta = f(2\theta)$, построенный по внутреннему стандарту (германию).

на одной и той же шкале, например 200 имп./сек. Зашкаливающие пики можно ослабить без изменения их положения, прикрывая шторку на счетчике. Для записи слабых пиков используют более чувствительную шкалу скорости счета, например 50 имп./сек, причем обязательно эталонируют и этот режим, записав на нем пики стандарта и построив независимый график поправок.

Результаты съемки рефлексов стандарта (Ge) и выбранных для определения параметров ячейки рефлексов образца (V_2O_5) представлены в табл. 2.5 и на рис. 2.14. Погрешности 2θ здесь не превышают $\pm 0,02^\circ$. Рассчитанные значения параметров ячейки (см. § 2.4) $a = 11,510 \pm 0,005$; $b = 3,564 \pm 0,001_5$ и $c = 4,369 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

ТАБЛИЦА 2.5

Расчет параметров ромбической ячейки пятиоксида ванадия (V_2O_5) при съемке на дифрактометре с внутренним стандартом

hkl		Излучение CuK α	$2\theta_{\text{изм}}$ (средн)	$2\theta_{\text{этал}}$	$\Delta 2\theta$	$2\theta_{\text{испр}}$	$\theta \pm 0,01^\circ$	d, \AA
V_2O_5	Ge							
	111	α_1	27,37	27,306	-0,06 ₄			
002		α_1	41,39		-0,06	41,33	20,66 ₅	$2,1844 \pm 0,0011$
600		α_1	47,44 ₅		-0,05 ₅	47,39	23,69 ₅	$1,9183 \pm 0,0008$
020		α_1	51,31		-0,05	51,26	25,63	$1,7822 \pm 0,0006$
	311	α_1	53,79	53,740	-0,05			
	422	α_1	83,70 ₇	83,682	-0,02 ₅			
	511	α_1	90,07	90,070	0			
	531	α_1	107,32 ₅	107,330	+0,00 ₅			

5. Съемка с внутренним стандартом по точкам на пересчетном устройстве. При прецизионных определениях параметров ячейки профиль пика строит по данным о его интенсивности в различных точках, взятых с постоянным шагом 2θ . Интенсивности измеряют на пересчетном устройстве за определенное время (1; 10; 100 сек). Перемещение счетчика и образца от точки к точке (сканирование) на дифрактометре ДРОН-1 можно осуществлять автоматически с шагом 0,01; 0,1 и 1°, а результаты получают в записи на машинке. Достижимая точность измерения углов $2\theta \pm 0,00n^\circ$ (подробнее см. § 4.7).

§ 2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ (МИНЕРАЛА)

Каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную дифракционную картину, которая определяется положением линий и их интенсивностью. Рентгенограмма смеси нескольких фаз является результатом наложения рентгенограмм каждой из них. Поэтому определение одной фазы или смеси нескольких фаз может быть произведено путем сравнения дебаеграмм известных и исследуемого вещества. Рентгенометрическое определение минералов сводится к сопоставлению данных эксперимента d и J с теми же данными из справочника.

Рентгенометрический метод определения кристаллических веществ по дебаеграммам впервые был разработан в 1938 г. независимо друг от друга А. К. Болдыревым и В. И. Михеевым в СССР и Дж. Д. Ханавальтом, Х. В. Ринном и Л. К. Фревелем в США. Наиболее полной сводкой дебаеграмм является «Рентгенометрическая картотека» [18, 28—32], издаваемая до 1970 г. Американским обществом по испытанию материалов (ASTM). Последующие выпуски издаются Объединенным комитетом порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). В настоящее время картотека содержит 23 выпуска (секции), в которых насчитывается более 27 700 карточек с дифракционными данными для неорганических и органических соединений и минералов. На русском языке имеется «Рентгенометрический определитель минералов», составленный В. И. Михеевым и Э. П. Сальдау [9, 10]. Этот определитель содержит обширное введение; ключ для определения минералов по пяти наиболее интенсивным линиям; детальное описание дебаеграмм минералов; список литературы; указатель минералов и подробное оглавление, в котором дана классификация минералов, используемая в определителе. Кроме общих существуют специальные определители для отдельных групп минералов [7, 11, 12, 13, 22, 24, 33]. При анализе минералов или соединений определенного класса пользоваться ими удобнее, чем крупными определителями общего характера.

Рентгенометрические определители имеют указатели по названиям минералов и химическим формулам, где приведены межплоскостные расстояния для трех, пяти или восьми интенсивных линий.

Если требуется найти рентгеновские данные для известного минерала (соединения), удобно пользоваться указателем, составленным по алфавитному, минералогическому или химическому признаку. В случае, когда химический состав исследуемого образца не известен, можно воспользоваться ключом, который позволяет по межплоскостным расстояниям нескольких наиболее интенсивных линий

определить минерал или соединение. При этом предпочтение отдается линиям малоугловой области, поскольку их мало и они более однозначно характеризуют данный минерал. Для изоморфных смесей положение исследуемого образца в изоморфном ряду можно определить лишь по точным значениям межплоскостных расстояний.

Значения d и J в определителе и полученные из опыта могут заметно различаться в связи с переменным составом многих минералов и погрешностями опыта. Поэтому следует обращать внимание на сходство всего мотива рентгенограммы. Значениям d и J , полученным из расчета дебаеграммы, обычно отвечают несколько веществ в ключе. Для них находят соответствующие карточки справочника с полными данными и сравнивают их с экспериментальными. Если после определения одного минерала на рентгенограмме выявляются дополнительные линии, то из них выбирают также несколько наиболее интенсивных, по которым определяют второй минерал, входящий в образец.

Например, в результате расчета рентгенограммы получены значения d и J , помещенные в табл. 2.6, состав вещества не известен. Наиболее интенсивными линиями являются 2, 4, 6 и 8-я. Среди них выбирают линию с наибольшим значением d (1,997) и по ключу определителя [9, с. 198—199] просматривают все значения d , близкие к 1,997 ($\pm 0,05$) в первой графе таблицы. Может оказаться, что первая яркая линия с большим значением d на дебаеграмме не выявилась или имеет малую интенсивность. В связи с этим вход к ключу определителя дан для пяти интенсивных линий. Если по первой линии определить вещество не удалось, просматривают в ключе значения d для следующей яркой линии 1,426 и т. д. В приведенном примере выбранные линии наиболее близко соответствуют данным определителя для α -железа. Находят в определителе соответствующую таблицу (табл. 16, с. 244) и проверяют все линии рентгенограммы образца, после чего приходят к окончательному заключению.

ТАБЛИЦА 2.6

Сравнение интенсивностей и межплоскостных расстояний, рассчитанных из рентгенограммы, с данными из определителя

Номер линий	Из рентгенограммы		Из определителя [9]	
	J	d	J	d
1	3	(2,192)	3	(2,233)
2	10	1,997	9	2,022
3	2	(1,570)	3	(1,578)
4	8	1,426	7	1,430
5	4	(1,286)	4	(1,289)
6	9	1,1691	10	1,168
7	1	(1,1173)	2	(1,117)
8	8	1,0139	7	1,012

При идентификации химических соединений и смесей целесообразно пользоваться «Рентгенометрической картотекой» [18, 28—32], где представлен более широкий круг соединений, чем в других определителях. Картотека снабжена указателями, составленными в форме книги. В указателе Дж. Д. Ханавальта приведены значения d и относительные интенсивности трех самых интенсивных отражений в трех циклических перестановках. Значения d разбиты на группы, названные группами Ханавальта, путем деления всего интервала межплоскостных расстояний от 10 до 1 Å на 87 отрезков. Количества троек самых интенсивных линий в последовательных интервалах приблизительно одинаковы. В указателе Дж. Д. Ханавальта приведена также химическая формула вещества и номер карточки в картотеке.

Расширение картотеки и охват ею новых областей привели к созданию нового указателя, названного указателем В. Л. Финка. В нем даны межплоскостные расстояния для восьми самых интенсивных отражений каждой рентгенограммы. Индекс к значениям d указывает на относительную интенсивность этих отражений по 10-балльной шкале. Восемь величин d даны в восьми различных местах указателя. В первой записи величины d расположены в порядке уменьшения их численных значений. Достоинством указателя является то, что и вторые линии расположены по убыванию значений d .

Совокупности значений межплоскостных расстояний разбиты на группы. Включение в группу определяется величиной первого слева d . Порядок внутри группы зависит от значения второго слева d . Далее в строчке указано химическое или минералогическое название вещества, химическая формула и номер карточки. Указатель В. Л. Финка стал основным в настоящее время. При отсутствии самой картотеки он может быть использован для идентификации веществ. Кроме того, к картотеке прилагается указатель химических соединений и минералов, с помощью которого можно найти карточку известного соединения. Все вещества в указателе расположены в алфавитном порядке их химических названий на английском языке и приведены несколько раз в соответствии с различными наименованиями соединения. Для каждого вещества в этом указателе дано название, химическая формула, значение d для трех наиболее интенсивных линий и номер карточки.

В 1973 г. Объединенный комитет порошковых дифракционных стандартов выпустил три книги-указателя [28, 29, 30], содержащие данные из предыдущих выпусков и дополненные новыми. Один из этих указателей составлен по методу Ханавальта, второй — по методу Финка, третий представляет алфавитный указатель. В 1974 г. был опубликован сборник порошковых дифракционных данных для минералов [31, 32]. Он содержит около 2600 дебаеграмм, характеризующих 1900 минералов. Этот сборник состоит из двух частей (книг): в первой собраны карточки, извлеченные из двадцати трех выпусков «Рентгенометрической картотеки», во второй содержатся ключевые

таблицы для определения минералов по дифракционным порошковым данным по системе Ханавальта (восемь линий, из которых первые три самые интенсивные), а также перечень всех представленных минералов по минералогическим и химическим названиям. Оба перечня сопровождаются данными по трем наиболее интенсивным линиям дебаеграммы и ссылкой на соответствующую карточку.

Образец карточки из американской «Рентгенометрической картотеки» приведен в табл. 2.7. Слева над рамкой указан номер карточки, справа (в рамке) — химическая формула и название соединения. В левом верхнем углу приведены значения d для трех наиболее интенсивных линий в порядке уменьшения их интенсивностей и самое большое межплоскостное расстояние для данного вещества. Под этими значениями d помещены соответствующие им относительные интенсивности J/J_1 . Ниже в левой части карточки указаны условия съемки и ссылка на оригинальную работу. Далее приведены полученные рентгеновским методом кристаллографические данные: сингония, пространственная группа, параметры элементарной ячейки, отношение осей $A = a_0/b_0$ и $C = c_0/b_0$, число формульных единиц Z , плотность D_x ; оптические данные — показатели преломления, оптический знак, $2V$; экспериментальное значение плотности D ; цвет. В последней графе имеются дополнительные сведения: результаты химического или спектрального анализов, способ получения или обработки образца и т. д. В правой части карточки приведены значения d , J/J_1 и hkl для всех линий рентгенограммы.

Для идентификации неизвестного вещества с помощью «Рентгенометрической картотеки» необходимо выделить из его порошковой рентгенограммы межплоскостные расстояния восьми наиболее интенсивных линий, расположить их в порядке уменьшения значений d и по наибольшему из этих значений выбрать группу Финка. Затем по межплоскостному расстоянию следующей по интенсивности линии находят соответствующий набор d , приведенный в этой группе, и проводят систематическое определение. Если определить вещество не удалось, выбирают за первое другое значение d и проводят новый поиск. Указанную последовательность операций повторяют до тех пор, пока вещество не будет идентифицировано.

Определение фазового состава смесей минералов осложняется тем, что одна и та же линия на рентгенограмме может принадлежать одновременно нескольким фазам. Причем наиболее четко проявляются линии тех компонентов смеси, которые составляют ее основную массу. Поэтому определение фазового состава смеси начинают с идентификации основной фазы. Для этого на рентгенограмме выделяют самую интенсивную линию. По значению d для нее в указателе В. Л. Финка находят соответствующую группу, в которой последовательно проводят поиск по этому d в сочетании с каждым из d для наиболее интенсивных линий рентгенограммы смеси. При совпадении выбранных по рентгенограмме значений d для самых интенсивных линий со значениями d , приведенными в указателе, детально сопоставляют d и J отобранных карточек и рентгенограммы и опре-

ТАБЛИЦА 2.7

Образец карточки из «Рентгенометрической картотеки»

12—531

<i>d</i>	2,79	1,73	1,96	3,59	FeCO ₃						
<i>J/J₁</i>	100	45	30	25	IRON CARBONATE (SIDERITE)						
Rad. Fe K α	λ 1,9373	Filter Mn		Dia		<i>d</i> , Å	<i>J/J₁</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>J/J₁</i>	<i>hkl</i>
Cut off	<i>J/J₁</i>	Diffractometer		1/8° MIN							
Ref. SHARP,	Am. MIN. 45,	241,	(1960)			3,59	25	012			
Sys. Hexagonal *	S. G. R $\bar{3}c$ (167)					2,789	100	104			
<i>a</i> ₀ 4,690	<i>b</i> ₀	<i>c</i> ₀ 15,370	S. G.	R $\bar{3}c$ (167)		2,341	20	110			
α	β	γ	A	C 3,277		2,131	25	113			
Ref. Ibid.			Z 6	D _x 3,941		1,962	30	202			
$\epsilon\alpha$ 1,633	$n\omega\beta$ 1,875	$\epsilon\gamma$	Sign. —			1,794	16	024			
2V	D 3,96	mp	Color Yellowish			1,735	35	018			
Ref. D ₇			brown to brown			1,730	45	116			
						1,505	20	122			
						1,425	16	214			
						1,395	8	208			
						1,353	20	122			
						1,199	18	128			
						1,086	18	2.1.10			
						1,081	25	134			
						1,066	18	226			

* Rhombohedral lattice $a_0 = 5,795$, $\alpha = 47^\circ 45'$

деляют один из компонентов смеси. Определив главную фазу, из оставшихся отражений выбирают самое интенсивное и проводят идентификацию аналогичным образом. При определении второй фазы целесообразно пересчитать интенсивности оставшихся отражений, приняв интенсивность самого сильного из них за 100. Определение второстепенных компонентов смеси затрудняется тем, что на рентгенограмме проявляются иногда лишь 2—3 линии компонента с малым содержанием, что недостаточно для однозначной диагностики. Поэтому при рентгеновском фазовом анализе смесей желательно учитывать минералогические характеристики вещества: парагенетические ассоциации, спайность, твердость, цвет, плотность и др.

§ 2.4. ИНДИЦИРОВАНИЕ ДЕБАЕГРАММЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЯЧЕЙКИ И ТИПА РЕШЕТКИ БРАВЭ

Индицирование заключается в определении символов дифракционных максимумов, т. е. троек чисел, пропорциональных индексам отражающих плоскостей (hkl): hn , kn , ln , где n — порядок отражения. Эти числа называют индексами интерференции и пишут без скобок. Например, индексы интерференции 633 означают отражение третьего порядка от плоскости (211).

Индицирование необходимо для определения параметров элементарной ячейки кристаллов, их сингонии, типа трансляционной решетки и дифракционной группы симметрии, уточнения межплоскостных расстояний (теоретический расчет дебаеграммы), установления мономинеральности исследуемого образца или выявления примесей в нем и т. д.

Осуществляют индицирование по квадратичным формам, связывающим индексы интерференции h , k , l , межплоскостные расстояния d и параметры элементарной ячейки a , b , c , α , β , γ (табл. 2.8). Чем ниже симметрия кристалла, тем больше независимых параметров в его ячейке и сложнее задача индицирования.

Приступая к индицированию дебаеграммы, желательно сделать предположение о сингонии исследуемых кристаллов на основании их физических свойств, морфологии, кристаллохимических соображений и т. д. Вид рентгенограммы упрощает эту задачу. На дебаеграмме кубического кристалла линий мало. С понижением симметрии количество линий резко возрастает. В процессе индицирования вопрос о сингонии кристалла уточняется. Можно начинать с попытки индицирования по квадратичной форме кубической сингонии, затем — по формам средней категории и т. д.

Дебаеграммы кристаллов кубической, тетрагональной и гексагональной сингонии индицируют аналитически и графически. Для низкосимметричных кристаллов графические методы непригодны из-за увеличения числа независимых параметров элементарной ячейки, а аналитические методы, например метод Т. Ито и др. [1], трудоемки и требуют высокой точности измерения межплоскостных расстояний. Имеются программы для индицирования дебаеграмм на ЭВМ.

ТАБЛИЦА 2.8

Квадратичные формы для разных сингоний

Сингония	Квадратичная форма
Кубическая	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Тетрагональная	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Гексагональная и тригональная	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Тригональная (ромбоэдрическая установка)	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$
Ромбическая	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Моноклинная (при установке кристалла $\beta > 90^\circ$)	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Триклинная	$\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2hk}{ab} \times$ $\times (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) +$ $+ \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$ $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\quad}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$

Индексирование дифракционных максимумов по дебаеграмме — вынужденная мера. К ней прибегают в случае отсутствия монокристаллов или невозможности их исследования. Наиболее просто индексирование осуществляется при рентгенометрическом исследовании монокристаллов. Полученные здесь данные о параметрах ячейки значительно упрощают задачу индексирования дебаеграммы.

Кубическая сингония

Графическое индцирование. Из квадратичной формы для кубической ячейки следует, что a и d связаны линейной зависимостью

$$a = d\sqrt{N}, \quad (2.6)$$

где $N = h^2 + k^2 + l^2$ — целые числа.

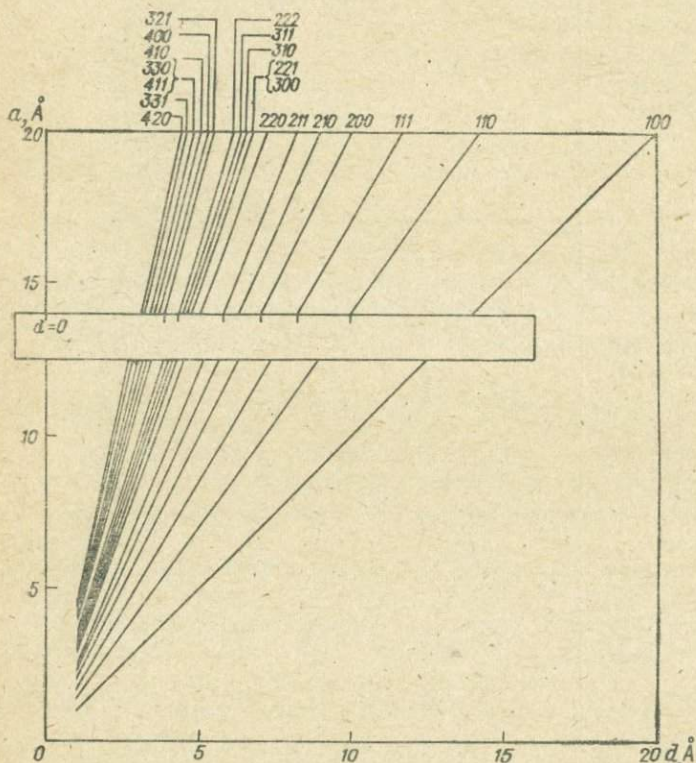


Рис. 2.15. Диаграмма для индцирования дебаэграмм веществ кубической сингонии [1].

Если по горизонтали отложить величины межплоскостных расстояний, а по вертикали — значения параметра ячейки, то для каждого N зависимость между a и d выразится прямой линией. Придавая N все целочисленные значения, которые разбиваются на сумму трех квадратов чисел, получают веерообразно расходящиеся прямые (рис. 2.15).

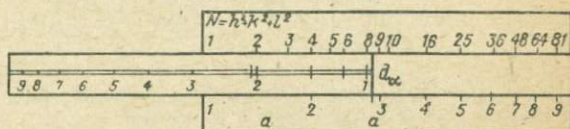
Пользуясь горизонтальной шкалой, на полоске бумаги откладывают в масштабе графика экспериментальные значения d . Перемещают полоску параллельно горизонтальной оси так, чтобы нулевое значение d находилось на вертикальной оси. Добиваются, чтобы все штрихи полоски одновременно легли в пределах погрешностей

измерения на прямые диаграммы. При этом отрезок по вертикальной оси будет соответствовать величине a исследуемого вещества. Индекс для каждой линии дебаграммы определяют по соответствующим прямым на диаграмме.

Часто не все штрихи ложатся на прямые диаграммы. Это может быть связано с принадлежностью исследуемых кристаллов к другой сингонии, наличием в них механической примеси, присутствием неисключенных β -линий и т. п.

Индицирование с помощью логарифмической линейки. Если известен параметр элементарной ячейки, то начало отсчета движка логарифмической линейки совмещают со значением a на основной шкале (рис. 2.16). По обратной шкале движка откладывают экспериментальные значения межплоскостных расстояний. Сумму квад-

Рис. 2.16. Индицирование дебаграммы α -железа по логарифмической линейке.



ратов индексов N прочитывают на шкале квадратов чисел линейки против соответствующего значения d .

Если параметр ячейки неизвестен, то на обратной шкале движка простым мягким карандашом наносят штрихи, отвечающие значениям d_α дебаграммы. Первый штрих с наибольшим значением d_α совмещают последовательно с целыми числами 1, 2, 3 ... на шкале квадратов линейки до тех пор, пока все штрихи не совпадут с целыми числами, что позволит всем им приписать индексы по условию $N = h^2 + k^2 + l^2$. В момент совпадения начало отсчета движка линейки указывает приближенное значение параметра a на основной шкале. На рис. 2.16 показан пример индицирования дебаграммы α -железа (см. табл. 2.2) при помощи логарифмической линейки.

Аналитическое индицирование. Точность графика и логарифмической линейки часто недостаточна для индицирования линий, лежащих в области больших углов отражения. В таких случаях переходят к аналитическому индицированию.

Из квадратичной формы кубических кристаллов и уравнений Брегга — Вульфа следует соотношение $\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \sin^2 \theta_3 : \dots : \sin^2 \theta_n = N_1 : N_2 : N_3 : \dots : N_n$, где $N = h^2 + k^2 + l^2$ — целые числа (см. табл. 2.9). В случае примитивной решетки Бравэ отношения величин $\sin^2 \theta$ дают следующий ряд чисел:

$P - 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 : 9 : 10 : 11 : 12 : 13 : 14 : 16 \dots$ В случае центрированных решеток отдельные отражения выпадают (гаснут). Вследствие этого для них получаются иные ряды чисел:

$I - 2 : 4 : 6 : 8 : 10 : 12 : 14 : 16 : 18 : 20 \dots$

$F - 3 : 4 : 8 : 11 : 12 : 16 : 19 : 20 : 24 : 27 \dots$

По данным рентгенограммы рассчитывают ряд значений $\sin^2 \theta$. За единицу принимают $\sin^2 \theta_1$ первой линии α -излучения. Если

первая линия не яркая и, следовательно, измерена недостаточно точно, то за единицу принимают $\sin^2 \theta_1$ первой наиболее четкой и интенсивной линии. Вычисляют ряд отношений $\sin^2 \theta_n / \sin^2 \theta_1$ для всех линий рентгенограммы. Если числа полученного ряда дробные, то их умножают на такой коэффициент, который перевел бы их в целые N . Разлагая значения N согласно данным табл. 2.9, получают индексы интерференции (пример см. в табл. 2.3).

Определение типа трансляционной решетки. В табл. 2.9 приведены значения N и символы максимумов для трех решеток Бравэ, возможных в кубических кристаллах. Для примитивной решетки возможны все hkl , для объемноцентрированной — только такие, у которых $N = 2n$, для гранецентрированной — с индексами одинаковой четности.

Проиндексировав дебаеграмму одним из описанных методов, определяют по табл. 2.9 тип трансляционной решетки кристалла.

ТАБЛИЦА 2.9

Числа $N = h^2 + k^2 + l^2$ и символы отражений для разных типов решеток Бравэ в кубической сингонии

N	Решетка	hkl	N	Решетка	hkl
1	<i>P</i>	100	30	<i>PI</i>	521
2	<i>PI</i>	110	31	—	—
3	<i>PF</i>	111	32	<i>PIF</i>	440
4	<i>PIF</i>	200	33	<i>P</i>	522, 441
5	<i>P</i>	210	34	<i>PI</i>	530, 433
6	<i>PI</i>	211	35	<i>PF</i>	531
7	—	—	36	<i>PIF</i>	600, 442
8	<i>PIF</i>	220	37	<i>P</i>	610
9	<i>P</i>	300, 221	38	<i>PI</i>	611, 532
10	<i>PI</i>	310	39	—	—
11	<i>PF</i>	311	40	<i>PIF</i>	620
12	<i>PIF</i>	222	41	<i>P</i>	621, 540, 443
13	<i>P</i>	320	42	<i>PI</i>	541
14	<i>PI</i>	321	43	<i>PF</i>	533
15	—	—	44	<i>PIF</i>	622
16	<i>PIF</i>	400	45	<i>P</i>	630, 542
17	<i>P</i>	410, 322	46	<i>PI</i>	631
18	<i>PI</i>	411, 330	47	—	—
19	<i>PF</i>	331	48	<i>PIF</i>	444
20	<i>PIF</i>	420	49	<i>P</i>	700, 632
21	<i>P</i>	421	50	<i>PI</i>	710, 550, 543
22	<i>PI</i>	332	51	<i>PF</i>	711, 551
23	—	—	52	<i>PIF</i>	640
24	<i>PIF</i>	422	53	<i>P</i>	720, 641
25	<i>P</i>	500, 430	54	<i>PI</i>	721, 633, 552
26	<i>PI</i>	510, 431	55	—	—
27	<i>PF</i>	511, 333	56	<i>PIF</i>	642
28	—	—	57	<i>P</i>	722, 544
29	<i>P</i>	520, 432	58	<i>PI</i>	730
			59	<i>PF</i>	731, 553

Параметр элементарной ячейки. Расчет a ведут согласно формуле (2.6) по нескольким четким линиям с $\theta \gtrsim 70^\circ$. Погрешность определения параметра ячейки оценивают по формуле

$$|\Delta a| = |a \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta|. \quad (2.7)$$

Здесь погрешность $\Delta \theta$ выражают в радианах. Оценить Δa можно также по таблицам межплоскостных расстояний следующим образом. Значению $\Delta \theta$ в данной области углов отражения θ соответствует погрешность Δd . Из квадратичной формы следует, что для кубических кристаллов $\Delta a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \Delta d$.

Погрешность измерения угла отражения $\Delta \theta$ упрощенно можно рассматривать как сумму погрешностей единичного измерения и эталонирования съемки. В фотометоде при съемке с внутренним стандартом или при асимметричной закладке пленки приблизительно $\Delta \theta = K \Delta l$, где Δl — точность измерения расстояний на рентгенограмме, K — константа камеры. В частности, при визуальном измерении пленки, снятой в камере РКД-57,3, $\Delta l \approx 0,1$ мм и $\Delta \theta \approx 0,1^\circ$. В дифрактометрии при рядовых исследованиях со стандартом погрешность $\Delta \theta$ колеблется в пределах $0,0n^\circ$. Подробнее оценка погрешности $\Delta \theta$ рассмотрена в § 4.1.

Пример расчета параметра элементарной ячейки кубического кристалла приведен в табл. 2.3. Воспользовавшись справочником [21], по параметру ячейки можно определить исследуемое вещество.

Плотность вещества. Расчет выполняют по формуле

$$D_x = ZMm/V. \quad (2.8)$$

где Z — число (целое) формульных единиц в ячейке; M — атомная или молекулярная масса исследуемого вещества; m — масса протона, равная $1,672 \cdot 10^{-24}$ г, V — объем элементарной ячейки, равный в случае кубической ячейки a^3 ($\text{Å}^3 = 10^{-24}$ см³).

Если неизвестно число формульных единиц Z в ячейке, то его находят из выражения (2.8), используя экспериментальное значение плотности D вещества.

Тетрагональная и гексагональная сингонии

Графическое индцирование. Отношение межплоскостных расстояний в кристаллах средней категории сингоний зависит лишь от отношения c/a . В тетрагональной сингонии

$$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2 = (1/a^2 + 1/c^2) [h^2 + k^2 - (h^2 + k^2 - l^2)/(c^2/a^2 + 1)].$$

После логарифмирования и перегруппировки

$$\lg d = -1/2 \lg (1/a^2 + 1/c^2) - 1/2 \lg [h^2 + k^2 - (h^2 + k^2 - l^2)/(c^2/a^2 + 1)].$$

Для пары рефлексов

$$\lg d_1 - \lg d_2 = -1/2 \lg [h_1^2 + k_1^2 - (h_1^2 + k_1^2 - l_1^2)/(c^2/a^2 + 1)] + \\ + 1/2 \lg [h_2^2 + k_2^2 - (h_2^2 + k_2^2 - l_2^2)/(c^2/a^2 + 1)] = -1/2 P_1 + 1/2 P_2.$$

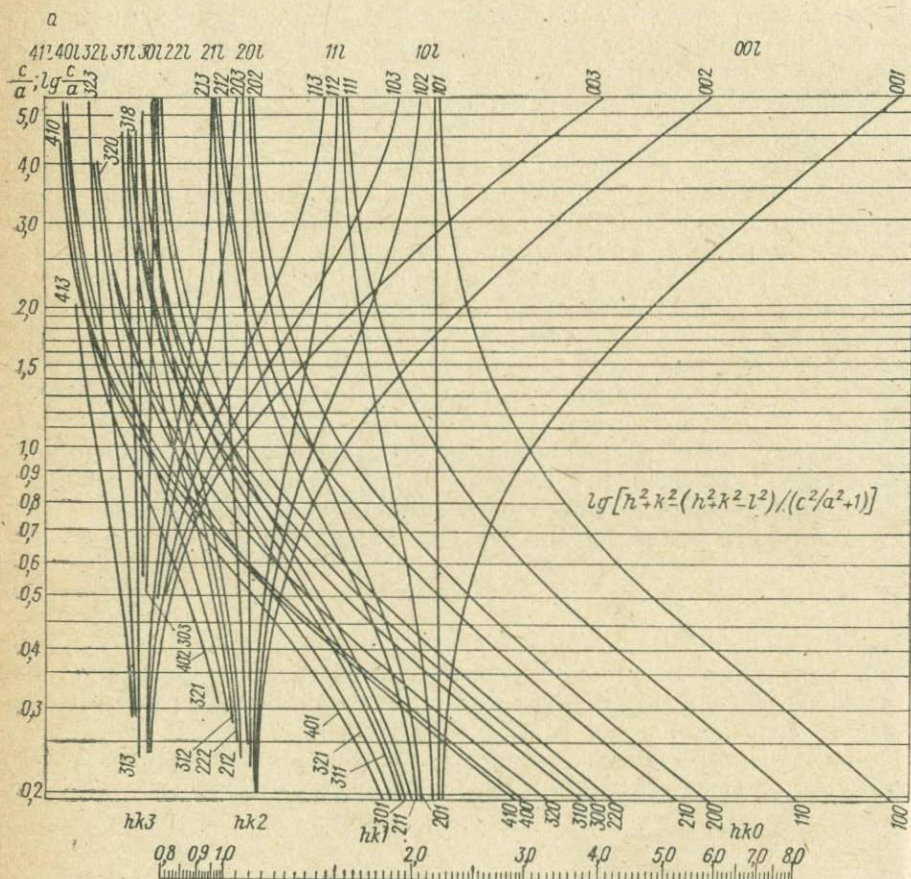


Рис. 2.17. Графики Т. Бьерстрема для индирования дебаграмм веществ. Решетка: а — тетрагональная; б — гексагональная.

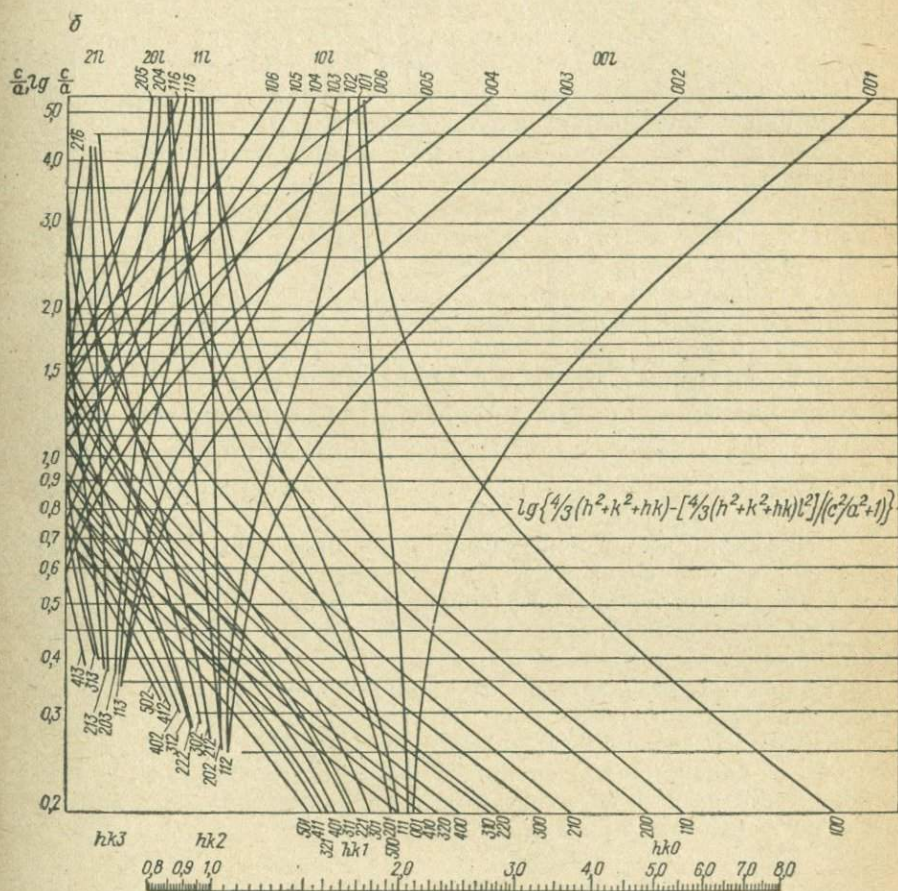
Следовательно, если отложить межплоскостные расстояния в некотором логарифмическом масштабе, то расстояния между ними будут зависеть только от отношения c/a .

Т. Бьерстром [14, 20] построил кривые (рис. 2.17, а) для графического индирования рентгенограмм, где по вертикали отложены значения $\lg c/a$, а по горизонтали — логарифмы межплоскостных расстояний, выраженных через индексы интерференции в виде приведенной выше функции P .

Аналогично выводим для гексагональных (и тригональных) кристаллов

$$P = -\lg \left\{ \frac{1}{3}(h^2 + k^2 + hk) - \left[\frac{1}{3}(h^2 + k^2 + hk) - l^2 \right] / (c^2/a^2 + 1) \right\}.$$

Соответствующие кривые приведены на рис. 2.17, б.



средних сингоний [16].

Для работы с графиками Т. Бьерстрема предварительно делают предположение о сингонии исследуемых кристаллов и выбирают соответствующий график. Экспериментальные значения d наносят на полоску бумаги вертикальными штрихами в логарифмическом масштабе, приложенном к графику. Полоску совмещают с верхней горизонталью графика так, чтобы штрих, отвечающий наибольшему значению d , лег на кривую с минимальными индексами 001. Затем полоску перемещают вниз параллельно горизонтальной оси,

передвигая первый штрих по кривой 001. Если в некоторый момент все штрихи лягут в пределах погрешностей измерения на кривые графика, значения hkl можно прочесть на каждой кривой, а приближенное значение c/a найти на вертикальной оси. В противном случае операцию повторяют, перемещая первый штрих по кривым 002, 003 ... Если и в этих случаях не будет достигнуто совпадения, проводят аналогичную процедуру, накладывая полосу на нижнюю горизонталь графика и передвигая первый штрих по кривым 100, 110 ... Несовпадение некоторых штрихов с кривыми графика может быть связано с неверным предположением о сингонии кристаллов, присутствием в них посторонних фаз, наличием неисключенных β -линий и т. п.

Параметры элементарной ячейки. Для тетрагональных и гексагональных кристаллов a и c рассчитывают по двум рефлексам, условия выбора которых рассмотрены в § 4.1 и 4.2. Кратко они состоят в следующем. Выбирают рефлексы с большими углами отражения θ_i , малой ошибкой их измерения $\Delta\theta_i$ и удачным сочетанием индексов интерференции $h_i k_i l_i$. Последнее условие означает, что из двух выбранных рефлексов один должен быть наиболее чувствителен к параметру a : $(h_1^2 + k_1^2)/a^2 \gg l_1^2/c^2$ (идеально $hk0$), а второй — к c : $(h_2^2 + k_2^2)/a^2 \ll l_2^2/c^2$ (идеально $00l$) для тетрагональных кристаллов. Для гексагональных соответственно $(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1)/a^2 \gg l_1^2/c^2$ и $(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2)/a^2 \ll l_2^2/c^2$.

В случае низкосимметричных кристаллов количество независимых параметров ячейки возрастает. Для их определения выбирают до шести (триклинная ячейка) рефлексов, из которых каждый должен быть чувствительным главным образом к своему одному параметру (см. табл. 4.3).

Погрешность определения параметра некубической ячейки при его вычислении из одного рефлекса (частные случаи $hk0$, $00l$ — тетрагональных и гексагональных кристаллов; $h00$, $0k0$, $00l$ — ромбических; $0k0$ — моноклинных) оценивают, как и для кубических кристаллов, а при расчете параметров из нескольких рефлексов общего типа — по формулам, приведенным в § 4.2.

Проверка и уточнение индицирования дебаеграммы

Графические методы индицирования дебаеграммы позволяют в лучшем случае определить символы дифракционных максимумов начальной области рентгенограммы и по ним приближенно оценить величину параметров ячейки. Дальнейшее индицирование рационально вести более точными аналитическими методами. Делать это рекомендуется всякий раз, когда исследователь приступает к измерению параметров ячейки фазы, для которой имеются некоторые сведения об индексах рефлексов, нуждающиеся в проверке и уточнении.

Схема метода одинакова для кристаллов любой симметрии. Индицирование уточняют в несколько этапов, продвигаясь от малоугло-

вых рефлексов к высокоугловым. Работу ведут в двух направлениях: 1) с максимально возможной точностью измеряют значения $1/d_{изм}^2$ 2) по приближенным значениям параметров ячейки рассчитывают величины $1/d_{расч}^2 (hkl)$. Сопоставляя эти два набора величин $1/d^2$, приписывают индексы некоторым ранее не проиндексированным рефлексам в области больших углов отражения. По этим рефлексам уточняют параметры ячейки, по ним рассчитывают новый набор величин $1/d_{расч}^2$ и вновь сопоставляют с набором $1/d_{изм}^2$ и т. д. Не исключено, что первый же просчет индексов полностью подтвердит исходные данные и не дополнит их. Тем увереннее можно использовать их в дальнейшей работе.

Пример. Рассмотрим проверку индексирования дебаеграммы пятиокиси ванадия (см. табл. 7.2 и рис. 5.7). Удачными для измерения параметров ячейки здесь являются рефлексы 600 и 601 для параметра a , 020 для b , 002 и 102 для c . Записываем обзорную дифрактограмму на скорости движения счетчика 1 градус/мин, убеждаемся в однофазности материала и подбираем для него внутренний стандарт — германий (ASTM, 4-0545), оцениваем пропорции смеси как $10V_2O_5 : 1Ge$ (по массе), смешиваем компоненты в ступке и снимаем вторую обзорную дифрактограмму со стандартом. Если стандарт подобран удачно, то приступаем к тщательному измерению положения всех рефлексов на скорости движения счетчика 0,5 градус/мин и одной из средних шкал скоростей счета, например 200—500 имп./сек для сильных рефлексов и самой чувствительной шкале 50—100 имп./сек — для слабых. Рефлексы стандарта записываем 2—3 раза на каждом режиме. Затем измеряем положение рефлексов $2\theta_{K\alpha}$ или $2\theta_{K\alpha_1}$ в зависимости от степени разрешения дублета с точностью $\pm 0,01^\circ$ или лучше и строим график поправок $\Delta 2\theta = f(2\theta)$. Дальнейший расчет ведем по схеме $2\theta_{изм} \rightarrow 2\theta_{испр} \rightarrow \theta \rightarrow d \rightarrow 1/d^2$ (таблицы величин $1/d^2$ приведены в работах [1, 8]).

Рефлексы, выбранные для расчета параметров ячейки, измеряем многократно. По квадратичной форме ромбической ячейки $1/d^2 (hkl) = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$ рассчитываем ее параметры, по методике, изложенной в § 4.2, оцениваем погрешности их определения $a = 11,510 \pm 0,005$; $b = 3,564 \pm \pm 0,001_5$; $c = 4,369 \pm 0,002$ Å и вычислим квадраты обратных величин (точность таблиц величин $1/d^2$ [1, 8] может оказаться недостаточной): $1/a^2 = 0,007548$; $1/b^2 = 0,07873$; $1/c^2 = 0,05239$. Затем рассчитываем значения $1/d_{расч}^2$ для рефлексов частного типа:

h	h^2	h^2/a^2	k	k^2	k^2/b^2	l	l^2	l^2/c^2
1	1	0,00755	1	1	0,07873	1	1	0,05239
2	4	0,03019	2	4	0,31491	2	4	0,20956
3	9	0,06793	3	9	0,70854	3	9	0,47150

Суммируя значения этих трех столбцов между собой в разных комбинациях, получаем величины $1/d^2$ рефлексов $h10$, $h20$, $h30$, ..., $h01$, $h02$ и т. д. Например, $1/d^2 (213) = 0,03019 + 0,07873 + 0,47150 = 0,58042 \approx 0,5804$. Полученный набор величин $1/d_{расч}^2 (hkl)$ выстраиваем по возрастанию, сопоставляем с набором $1/d_{изм}^2$ и приписываем последним индексы отражения (табл. 2.10). Из таблицы видно, что проверка подтвердила, за редким исключением, данные ASTM, 9-387.

Существенную помощь в индексировании дебаеграммы может оказать *высокотемпературная дифрактометрия*. На рис. 5.7, например, видно, что все рефлексы, зависящие от параметра c , при нагревании

ТАБЛИЦА 2.10

Результаты проверки индцирования дебаграммы пятиокиси ванадия

$1/d_{изм}^2$	$1/d_{расч}^2$	hkl	hkl по [ASTM, 9-387]	$1/d_{изм}^2$	$1/d_{расч}^2$	hkl	hkl по [ASTM, 9-387]
0,0302	0,0303	200	200	0,1612	0,1613	211	211
0,0524	0,0524	001	001	0,1729	0,1732	401	401
0,0600	0,0599	101	101	0,1988	0,1990	311	
0,0827	0,0826	201	201	0,2095	0,2096	002	002
0,0863	0,0863	110	110				
0,1206	0,1203	301	} 400	0,8215	0,8210	902	
	0,1208	400		0,8220	613		
0,1311	0,1311	011	011				
0,1386	0,1387	111	111	0,9196	0,9181	032	
0,1467	0,1467	310	310		0,9201	713	

резко сдвигаются в сторону малых углов отражения, в то время как рефлексы с большим вкладом параметра b остаются на месте.

Для более однозначного индцирования дебаграммы привлекают сведения об *интенсивности рефлексов* из монокристалльной съемки. Совпадающие рефлексы имеют одинаковый угол отражения и, следовательно, одинаковые угловые множители интенсивности PLG и усредненный тепловой множитель T . Различаются интенсивности таких рефлексов величинами структурных амплитуд F и факторов повторяемости n .

На дебаграмме пятиокиси ванадия (табл. 2.10) совпали рефлексы 400 и 301, 902 и 613, 032 и 713. Модули структурных амплитуд для них берем из работы по расшифровке структуры пятиокиси ванадия, а факторы повторяемости для ромбопирамидального вида симметрии, например, из работы [8, с. 392]. Отношение произведений F^2n для совпавших рефлексов дает отношение их интенсивностей * (табл. 2.11). Из таблицы видно, что вторую пару наложенных рефлексов практически можно индцировать однозначно как 613.

ТАБЛИЦА 2.11

Сведения об интенсивности рефлексов, совпавших на дебаграмме пятиокиси ванадия

hkl	F	F^2	n	$J \approx F^2n$	J_1/J_2
400	76,4	5840	2	11 680	} $\sim 1:1$
301	50,4	2540	4	10 160	
902	21,2	449	4	1 796	} $\sim 1:4$
613	28,4	807	8	6 456	
032	35,1	1230	4	4 920	} $\sim 2:1$
713	17,7	313	8	2 504	

* Относительные интенсивности рефлексов могут быть искажены в текстурованном препарате.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М., ИЛ, 1961. 363 с.
2. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. М., Изд-во МГУ, 1964. 489 с.
3. Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М., «Недра», 1966. Т. 1, 364 с.; т. 2, 359 с.
4. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М., «Металлургия», 1970. 366 с., прил. 106 с.
5. Заславский А. И. Приспособление для получения рентгенограммы порошка от монокристаллического обломка в камере РКУ-114. — «Аппаратура и методы рентген. анализа», 1971, вып. 8, с. 39.
6. Ковалев В. А. Влияние сухого растирания вещества на характер его дробаграммы. — «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1957, сер. 2, ч. 86, вып. 3, с. 401—403.
7. Кондратьева В. В. Рентгенометрический определитель боратов. Л., «Недра», 1969. 246 с.
8. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961. 863 с.
9. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Т. 1. М., Гостеолтехиздат, 1957. 867 с.
10. Михеев В. И., Сальдау Э. П. Рентгенометрический определитель минералов. Т. 2. Л., «Недра», 1965. 362 с.
11. Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глини. Под ред. Бридли. М., ИЛ, 1955. 402 с.
12. Седлецкий И. Д. Рентгенографические таблицы для определения коллоидных минералов почв. М., Изд-во АН СССР, 1941. 42 с.
13. Сидоренко Г. А. Рентгенометрический определитель урановых и урансодержащих минералов. М., Гостеолтехиздат, 1960. 115 с.
14. Строганов Е. В., Толкачев С. С. О графическом индизировании кристаллов высшей и средней сингоний. — «Уч. зап. Ленингр. ун-та», 1957, сер. хим., вып. 15, № 211, с. 230—234.
15. Толкачев С. С. Таблицы межплоскостных расстояний. Л., Изд-во ЛГУ, 1955. 144 с.
16. Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. М., «Металлургия», 1969. 496 с.
17. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М., Физматгиз, 1963. 380 с.
18. ASTM. Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. Philadelphia, 1946—1969.
19. Berry L. G., Thompson R. M. X-ray powder data for ore minerals. The Peacock Atlas. — The Geol. Soc. Amer. Mem., 1962, 85.
20. Björstrom T. B. Graphische Methoden zum Aufsuchen der quadratischen Form aus röntgenographischen Pulverphotogrammen. — Z. Phys., 1931, 69, S. 346—355.
21. Donnay J. D. H., Ondik H. M. Crystal data. Determinative tables. UCPDS. USA, 1972. 719 p.
22. Frondel Cl., Risker D., Frondel G. X-ray powder data for uranium and thorium minerals. — U.S. Geol. Surv. Bull., Wash., 1956. 1036 p.
23. Gandolfi G. Discussion upon methods to obtain X-ray «powder patterns» from a single crystal. — Miner. Petrog. Acta, 1967, 13, p. 67—74.
24. Harcourt G. A. Tables for the identification of ore minerals by X-ray patterns. — Amer. Miner. 1942, 27, № 2, p. 63—113.
25. Hesse R. Indexing powder photographs of tetragonal, hexagonal and orthorhombic crystals. — Acta Cryst., 1948, 1, p. 200—207.

26. Hull A. W., Datey W. P. Graphical determination of hexagonal and tetragonal crystal structures from X-ray data. — Phys. Rev., 1921, 17, № 5, p. 549—570.

27. Lipson H. Indexing powder photographs of orthorhombic crystals. — Acta Cryst., 1949, 2, pt. 1, p. 43—45.

28. Powder diffraction file. Search Manual (Hanawalt method). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). USA, 1973. 875 p.

29. Powder diffraction file. Search Manual (Fink method). JCPDS. USA, 1973. 1402 p.

30. Powder diffraction file. Search Manual (Alphabetical listing). JCPDS. USA, 1973. 663 p.

31. Powder diffraction file. Search Manual Minerals. JCPDS. USA, 1974. 262 p.

32. Selected powder diffraction data for minerals. JCPDS. USA, 1974. 833 p.

33. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Ed. G. Broun. — Miner. Soc., 1961. 544 p.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

§ 3.1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

При исследовании минерального сырья, горных пород и почв возникает потребность в оценке концентраций минералов, составляющих анализируемое вещество. Решение этой проблемы достигается различными методами, среди которых рентгенографические получили заметное развитие благодаря относительной простоте, высокой точности и объективности анализа.

Данные количественного фазового анализа тонкодисперсных образцов используются для детального расчленения геологических разрезов (в том числе и немых толщ), позволяют судить об изменении условий осадконакопления (в том числе и в однообразных по фазовому составу породах), помогают оценивать перспективность отложений для накопления и сохранения нефти и газа.

В связи с широко развернувшимися в последнее время экспериментальными исследованиями по моделированию процессов минералообразования возможность количественной оценки продуктов гидротермального синтеза приобретает особую ценность, позволяя проследить динамику фазовых превращений, повышая точность определения границ фазового преобразования, фиксируя начало изменения концентрации той или иной кристаллической фазы (минерала). В совокупности с химическим анализом количественный фазовый анализ повышает достоверность кристаллохимических формул минералов при невозможности их выделения из состава породы.

Определение количественного содержания кристаллических фаз (минералов), входящих в состав исследуемого образца породы, может быть проведено путем сравнительной оценки интенсивностей дифракционных максимумов на порошковой рентгенограмме (дебаеграмме, дифрактограмме). Возможность решения такой задачи основывается на существовании зависимости интенсивности дифракционного максимума от концентрации каждой кристаллической фазы, входящей в состав пробы. В общем случае эта зависимость не является линейной, так как помимо концентрации данной фазы на интенсивность дифракционного максимума влияет коэффициент поглощения образца, зависящий от концентрации всех фаз.

Убыль энергии первичного пучка из-за поглощением в пробе дается выражением

$$J = J_0 e^{-\mu t}, \quad (3.1)$$

где J_0 — интенсивность первичного пучка; J — интенсивность первичного пучка после прохождения слоя вещества толщиной t ; μ — линейный коэффициент поглощения, см^{-1} .

Введем также массовый коэффициент поглощения

$$\mu^* = \mu / \rho, \quad (3.2)$$

где ρ — плотность вещества пробы, г/см^3 .

Массовый коэффициент поглощения не зависит от агрегатного состояния вещества.

Выражение (3.1) справедливо для строго монохроматизированного излучения [так как $\mu = f(\lambda)$, где λ — длина волны излучения] и однородного вещества пробы. Дальнейшее изложение вопросов, связанных с поглощением в пробе, будет дано в § 3.2 (раздел «Прямые методы»).

В основе всех методов количественного фазового анализа лежит следующее фундаментальное уравнение [25]:

$$J_i = K_i \frac{x_i}{\rho_i \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^*}, \quad (3.3)$$

где J_i — интенсивность некоторого выбранного рефлекса фазы i ; K_i — экспериментальная постоянная, зависящая от энергии первичного пучка, от структуры анализируемой фазы, индексов (hkl) и условий съемки; μ_i^* — массовый коэффициент поглощения фазы i ; x_i — содержание фазы i в пробе, %; ρ_i — плотность фазы i .

При выводе формулы (3.3) предполагалось, что дифракция происходит от поверхности плоского образца (съемка на отражение), составленного однородной смесью n компонентов, причем толщина образца бесконечна [18].

Уравнение (3.3) в представленной форме обычно не используется для определения концентраций фаз i в поликомпонентной системе (пробе). Описываемые ниже методы количественного фазового анализа основаны на аналитических зависимостях, полученных при преобразовании формулы (3.3); конкретные приемы этих преобразований и их результаты рассматриваются для каждого метода.

§ 3.2. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В зависимости от конкретной задачи, сложности пробы и резерва времени для получения результатов могут быть использованы различные методы количественного фазового анализа.

Метод внутреннего стандарта [25]. Рассмотрим многофазную систему (пробу), в составе которой n кристаллических составляющих (минералов) с массовыми коэффициентами поглощения μ_{i1}^* ($i = 1, 2, \dots, n$). Прямой анализ поликомпонентной системы с различными μ_i^* выполняется методом внутреннего эталона. Сущность метода состоит в определении концентрации искомой фазы x_1 по отношению

интенсивностей аналитических линий этой фазы и добавляемой в анализируемую пробу в постоянной концентрации фазы внутреннего эталона ($x_3 = \text{const}$).

Интенсивность отражения фазы x_1 в смеси с внутренним эталоном согласно уравнению (3.3)

$$J_1 = K_1 \frac{x_1}{\rho_1 \mu^*}. \quad (3.4)$$

Для внутреннего эталона

$$J_3 = K_3 \frac{x_3}{\rho_3 \mu^*}. \quad (3.5)$$

Для отношения интенсивностей получим

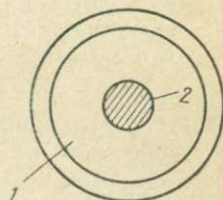
$$\frac{J_1}{J_3} = \frac{K_1}{K_3} \cdot \frac{\rho_3}{\rho_1} \cdot \frac{\mu^*}{\mu^*} \cdot \frac{x_1}{x_3} \quad (3.6)$$

или

$$\frac{J_1}{J_3} = \text{const} \cdot x_1; \quad \text{const} = \frac{K_1}{K_3} \cdot \frac{\rho_3}{\rho_1} \cdot \frac{1}{x_3}. \quad (3.7)$$

Уравнение (3.7) означает, что при добавлении в пробу внутреннего эталона в постоянной концентрации x_3 содержание искомой фазы x_1 пропорционально отношению интенсивностей J_1/J_3 . Выявленная здесь прямолинейная зависимость устанавливается по трем искусственным смесям различной концентрации [35].

Рис. 3.1. Держатель образца в методе внешнего эталона.



Метод внешнего эталона. Попытки избежать необходимости добавления в каждую пробу определенного количества внутреннего эталона и исключение процесса взвешивания и перемешивания пробы и эталона привели к разработке методов, частично или полностью исключаящих эту процедуру. В методе используется специальный держатель образца, представляющий собой круглое углубление 1 в плексиглазе, заполняемое порошком пробы, в центре которого запрессован металлический стержень 2 (рис. 3.1). Его торцевая поверхность совпадает с плоскостью образца. При облучении пробы рентгеновским пучком этот стержень дает несколько интенсивных линий и таким образом является эталоном, внешним по отношению к пробе. Предварительная калибровка и получение графических зависимостей проводятся так же, как в методе внутреннего эталона. За счет исключения процедуры взвешивания и перемешивания веществ пробы и эталона сокращается время на анализ каждого образца.

К недостаткам метода относятся ограниченный выбор веществ-эталонов, необходимость переделки стандартного держателя образца, возможность изменения отражающей способности торцевой части эталона при окислении, децентрировке или механических повреждениях. Примерное отношение облучаемых поверхностей эталона и анализируемой пробы равно 1 : 10 [3]. На рис. 3.2 изображена зависимость (калибровочный график) концентрации халькопирита от отношения интенсивностей аналитических линий тетрагонального халькопирита и внешнего эталона, которым служил стержень из алюминия. Абсолютная погрешность определения концентраций отдельных фаз рассматриваемым методом 2—3%.

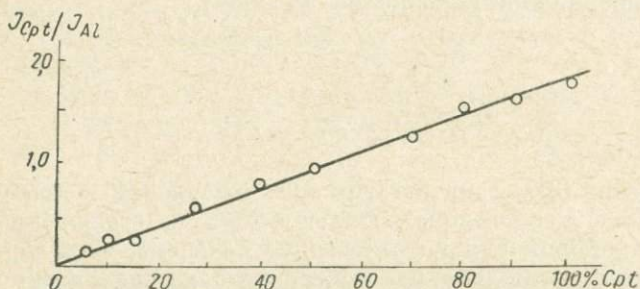


Рис. 3.2. График для определения количества тетрагонального халькопирита по отношению интенсивностей аналитических линий (112) халькопирита ($d = 3,03 \text{ \AA}$) и (200) алюминия ($d = 2,03 \text{ \AA}$) [3].

Методы внутреннего и внешнего эталонов при наличии калибровочных графиков позволяют проводить как полное определение состава поликомпонентных систем, так и выборочный анализ отдельных фаз. Они используются наиболее часто благодаря простоте, точности и сравнительной быстроте.

Метод добавления определяемой фазы. При анализе проб с малым содержанием определяемых фаз добавочное разбавление их концентрации нежелательно. Увеличение концентрации может быть достигнуто путем их добавки в пробу. Л. Коуплэндом и Р. Брэггом [30] проведена аналитическая обработка основного уравнения (3.3) для случая, когда добавкой в систему служит одна из фаз, входящих в ее состав. В исходной пробе отношение интенсивностей аналитических линий искомой фазы i к фазе l

$$\left(\frac{J_i}{J_l}\right)_0 = K_{il} \frac{x_i}{x_l}; \quad K_{il} = \frac{K_i}{K_l} \cdot \frac{\rho_l}{\rho_i}. \quad (3.8)$$

После добавления в пробу фазы i в количестве ξ_i величина отношения тех же рефлексов станет

$$\left(\frac{J_i}{J_l}\right)_1 = K_{il} \frac{x_i + \xi_i}{1 + \xi_i} \cdot \frac{1 + \xi_l}{x_l} = K_{il} \frac{x_i + \xi_i}{x_l}. \quad (3.9)$$

Обозначим

$$\left(\frac{J_i}{J_l}\right)_0 = A_0, \quad \left(\frac{J_i}{J_l}\right)_1 = A_1.$$

После деления уравнения (3.9) на (3.8) получим

$$\frac{A_1}{A_0} = \frac{x_i + \xi_i}{x_i} = 1 + \frac{\xi_i}{x_i} \quad (3.10)$$

или окончательно

$$x_i = \xi_i \frac{A_0}{A_1 - A_0}, \quad (3.11)$$

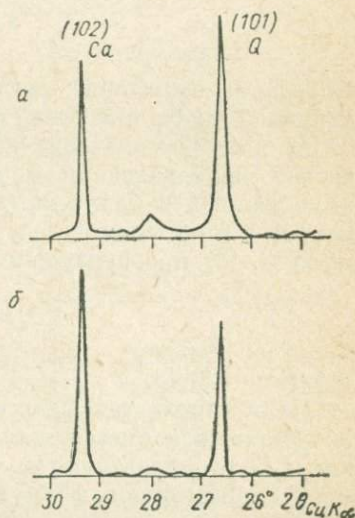
где ξ_i — величина добавки в граммах на 1 г пробы.

Для вычисления концентрации фазы i по уравнению (3.11) необходимо измерить отношение интенсивностей аналитических линий фаз i и l до и после добавки определяемой фазы. Величину добавки ξ_i находят путем взвешивания.

Достоинства метода: 1) увеличивается концентрация фазы, содержание которой малó, и тем самым создаются более благоприятные условия для ее измерения и оценки; 2) не возникает новых рефлексов на дифракционной картине, а следовательно, и новых перекрытий рефлексов. Одна добавка и два измерения отношений интенсивностей до и после нее решают проблему определения концентрации фазы i .

Эта методика может быть использована при выборочном анализе отдельных фаз, содержание которых малó.

Рис. 3.3. К методу добавления определяемой фазы.
а — исходная проба; б — проба после добавки 20% кальцита.



Пример. Рассмотрим определение содержания кальцита в породе (рис. 3.3). За аналитическую линию выберем рефлекс 102 кальцита, который сопоставим с близко расположенным рефлексом 101 кварца. В исходной пробе соотношение интенсивностей этих рефлексов

$$A_0 = \left(\frac{J(102)}{J(101)}\right)_0 = 87 : 100 = 0,87.$$

После добавления в пробу 20% кальцита это соотношение стало

$$A_1 = \left(\frac{J(102)}{J(101)}\right)_1 = 100 : 71 = 1,41.$$

По формуле (3.11) определим содержание кальцита в исходной пробе:

$$x = \frac{20}{100 - 20} \cdot \frac{0,87 \cdot 100}{1,41 - 0,87} = 40,5\%.$$

При добавках 25 и 30% получены значения концентраций 42,1 и 41,8%. Среднее значение концентрации 41,1%. Относительная погрешность определения не более 3%. Время на анализ одной пробы 30—45 мин. Диапазон оптимальных добавок 10—25%.

Прямые методы. Предложены методы, не требующие введения эталонов в анализируемые пробы. Формула (3.3) для 100%-ного содержания фазы ($x_i = 1$) имеет вид

$$(J_i)_0 = \frac{K_i}{\rho_i \mu_i^*} \quad (3.12)$$

Из отношения формул (3.3) к (3.12) получим

$$\frac{J_i}{(J_i)_0} = \frac{K_i x_i}{K_i \rho_i} \cdot \frac{\rho_i \mu_i^*}{\mu^* \cdot 1} \quad (3.13)$$

и окончательно

$$x_i = \frac{J_i}{(J_i)_0} \cdot \frac{\mu^*}{\mu_i^*} \quad (3.14)$$

Определив отношение массовых коэффициентов поглощения анализируемой пробы и искомой фазы в смеси и в чистом виде, по формуле (3.14) получим значение концентрации фазы. Однако при практическом использовании формулы (3.14) наблюдалось несовпадение вычисленных и полученных экспериментально результатов. Например, при определении содержания кварца в различных смесях формула (3.14) преобразуется к виду

$$x_i = \frac{J_i}{(J_i)_0} \left(\frac{\mu^*}{\mu_i^*} \right)^{-C}, \quad (3.15)$$

где $C = -0,78$.

Конкретный тип зависимости может быть найден с помощью искусственных смесей, для которых известны x_i , μ_i^* , μ^* ; значения же $J_i/(J_i)_0$ определяются экспериментально. Для нахождения C прологарифмируем формулу (3.15):

$$\lg x_i = \lg [J_i/(J_i)_0] - C \lg \left(\frac{\mu^*}{\mu_i^*} \right).$$

Отсюда

$$C = \frac{\lg [J_i/(J_i)_0] - \lg x_i}{\lg \left(\frac{\mu^*}{\mu_i^*} \right)}. \quad (3.16)$$

Установленная экспериментально зависимость (3.15) становится понятной, если учесть поглощение в достаточно крупных зернах пробы. При выводе формулы (3.3) предполагалось в частности, что проба составлена достаточно тонкими зернами, чтобы пренебречь явлением экстинкции. На практике же размеры зерен пробы могут находиться в пределах 5—50 мкм и поглощение внутри них за счет первичной экстинкции может достигнуть заметной величины.

Представление о соотношении потерь энергии рентгеновского излучения за счет экстинкции и обычного поглощения может быть дано на следующем примере [8]. Для отражения 002 (излучение $Mo K_{\alpha}$) от плоскости галита после прохождения 2000 плоских сеток (толщины 0,56 мкм) интенсивность излучения уменьшилась вдвое за счет экстинкции. Потери же интенсивности за счет обычного поглощения при этом меньше 1%. Г. В. Бриндли [28] предложил следующее деление проб, исходя из размеров частиц D и линейного коэффициента поглощения μ : тонкие $\mu D < 0,01$, средние $0,01 < \mu D < 0,1$ и грубые $0,1 < \mu D < 1,0$. Рассмотрим, каким размерам частиц соответствуют тонкие фракции с различными коэффициентами поглощения на примере кварца и гематита.

Взяв значение μ^* из табл. 3.1 и ρ из любого справочника по минералогии, получим для медного и железного излучений соответственно:

Анод	$\mu^* \rho, \text{ см}^{-1}$	$D, \text{ мкм}$
Cu	$\mu(\text{SiO}_2) = 34,9 \cdot 2,65 =$ $= 92,5$	$< 1,1$
	$\mu(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 223,5 \cdot 5 =$ $= 1120$	$< 0,09$
Fe	$\mu(\text{SiO}_2) = 68 \cdot 2,65 = 180$	$< 0,55$
	$\mu(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 60 \cdot 5 = 300$	$< 0,33$

Как следует из приведенных расчетов, анализ содержания кварца предпочтительнее производить на медном излучении, а магнетита — на железном.

Для количественных исследований очень важно установить пределы годности формулы (3.3). Из данных по количественному анализу полевых шпатов, карбонатов, алюмоиттриевых гранатов, глинистых минералов и кварца устанавливается неравенство, при котором выполняется формула (3.3):

$$\mu D < 0,05. \quad (3.17)$$

При больших значениях μD следует использовать иные аналитические зависимости [12, 42]. Измерения J_i и $(J_i)_0$ необходимо проводить в строго идентичных условиях. Методы экспериментального определения массовых коэффициентов поглощения описаны в работах [11, 16, 17, 33, 37]. Использование рассмотренного метода затруднительно для веществ с большими коэффициентами поглощения. В табл. 3.1 приведены вычисленные автором значения массовых коэффициентов поглощения для некоторых минералов и веществ.

Методы постоянных коэффициентов. Формула (3.3) не дает возможности прямого определения концентраций всех фаз непосредственно по набору экспериментальных интенсивностей. Практически более важными явились бы формулы, дающие зависимость типа

$$x_i = f_i(J_1, J_2, \dots, J_n) \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3.18)$$

ТАБЛИЦА 3.1

Массовые коэффициенты поглощения для некоторых групп минералов
(классификация минералов по [22])

Минерал	Формула	Коэффициент μ^*
Окислы		
Периклаз	MgO	29,4
Корунд	Al ₂ O ₃	31,7
Гематит	Fe ₂ O ₃	230,5
Кварц	SiO ₂	35,0
Рутил	TiO ₂	127,5
Касситерит	SnO ₂	215
Пирролюзит	MnO ₂	185
Шпинель	MgAl ₂ O ₄	31,0
Магнетит	Fe ²⁺ Fe ³⁺ O ₄	223,5
Перовскит	CaTiO ₃	127,0
Ильменит	FeTiO ₃	188
Гидроокислы		
Брусит	Mg(OH) ₂	23,0
Гидраргиллит	Al(OH) ₃	24,8
Бемит	AlO · OH	28,7
Диаспор	AlO · OH	28,7
Гетит	FeO · OH	208,4
Лешдокрокит	FeO · OH	208,4
Лимонит	FeO · OH · nH ₂ O	~200
Опал	SiO ₂ · nH ₂ O	30—35
Силикаты с изолированными тетраэдрами		
Оливин	(Mg, Fe) ₂ [SiO ₄]	~165
Альмандин	Fe ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃	130,5
Пироп	Mg ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃	32,5
Андрадит	Ca ₃ Fe ₂ [SiO ₄] ₃	126,5
Циркон	Zr[SiO ₄]	57,0
Алюмоиттриевые гранаты		
—	Y ₂ O ₃	107,0
—	Y ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃	81,5
—	2Y ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃	91,0
—	3Y ₂ O ₃ · 5Al ₂ O ₃	72,5
Пироксены		
Энстатит	Mg ₂ [Si ₂ O ₆]	32,5
Гиперстен	[Mg, Fe] · [Si ₂ O ₆]	102,5
Диопсид	(Ca, Mg) · [Si ₂ O ₆]	46,5
Авгит	Ca(Mg, Fe) · [Si ₂ O ₆]	90,5
Эгирин	NaFe ³⁺ [Si ₂ O ₆]	95,0

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 3.1

Минерал	Формула	Коэффициент μ^*
Полевые шпаты		
Альбит	Na[AlSi ₃ O ₈]	33,5
Анортит	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	53,0
Микроклин	K[AlSi ₃ O ₈]	49,0
Цельзиан	Ba[Al ₂ Si ₂ O ₈]	151,0
Галлоидные соединения		
Галит	NaCl	73,2
Сильвин	KCl	124,0
Флюорит	CaF ₂	96,0
Карналлит	KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O	67,5
Криолит	Na ₃ AlF ₆	26,0
Кераргирит	AgCl	194,0
Карбонаты и нитраты		
Кальцит	CaCO ₃	75,7
Доломит	CaCO ₃ · MgCO ₃	48,7
Магnezит	MgCO ₃	25,0
Сидерит	FeCO ₃	162,0
Смитсонит	ZnCO ₃	39,5
Арагонит	CaCO ₃	75,7
Витерит	BaCO ₃	253,5
Малахит	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	34,5
Селитра	NaNO ₃	17,5
Сульфаты		
Барит	BaSO ₄	221
Целестин	SrSO ₄	76,0
Англезит	PbSO ₄	177
Ангидрит	CaSO ₄	78,5
Гипс	CaSO ₄ · H ₂ O	70,0
Мирабилит	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	22,5
Алуниг	KAl ₃ [SO ₄] ₂ · (OH) ₆	44,0
Цинкозит	ZnSO ₄	47,0
Сульфиды		
Сурьмяный блеск (антимонит)	Sb ₂ S ₃	230
Висмутовый блеск	Bi ₂ S ₃	223
Молибденовый блеск (молибденит)	MoS ₂	133,0
Свищцовый блеск (галенит)	PbS	219,2
Цинковая обманка (сфалерит)	ZnS	70,0
Пирротин	Fe _{n-1} S _n	~300
Кинноварь	HgS	213,5
Пирит	FeS ₂	201
Марказит	FeS ₂	201
Арсенопирит	FeAsS	167,5
Медный колчедан	CuFeS ₂	150,0

Предложены различные приемы получения такой зависимости [4, 9, 20, 26, 30, 40]. Взяв отношение аналитических линий [10] фазы i к фазе $i + 1$, исключим массовый коэффициент поглощения анализируемой пробы:

$$\left. \begin{aligned} \frac{J_1}{J_2} &= \frac{\frac{K_1 x_1}{\rho_1 \mu^*}}{\frac{K_2 x_2}{\rho_2 \mu^*}} = K_{12} \frac{x_1}{x_2}; \\ \dots \dots \dots \\ \frac{J_{n-1}}{J_n} &= \frac{\frac{K_{n-1} x_{n-1}}{\rho_{n-1} \mu^*}}{\frac{K_n x_n}{\rho_n \mu^*}} = K_{n-1, n} \frac{x_{n-1}}{x_n}, \end{aligned} \right\} \quad (3.19)$$

где $K_{i, i+1} = K_i / K_{i+1} \cdot \rho_{i+1} / \rho_i$.

Если определить на искусственных бинарных смесях значения $K_{i, i+1}$, то при учете условия нормировки $\sum_{i=1}^n x_i = 1,00$ получим полную систему n уравнений с n неизвестными. Недостаток предложенного способа состоит в том, что при наличии в образце аморфной составляющей или фаз, не выявляющихся на рентгенограмме из-за малого содержания, можно определить лишь отношение концентраций.

Пример. Рассмотрим [10] анализ трехфазной системы, компонентами которой служат PbS—ZnS—ZnO. За аналитические линии выбраны: $(d/n)_{\text{PbS}} = 3,03$; $(d/n)_{\text{ZnS}} = 2,91$; $(d/n)_{\text{ZnO}} = 2,81 \text{ \AA}$. По рентгенограмме двух смесей PbS—ZnS и ZnS—ZnO с концентрацией каждой фазы 50% определены значения постоянных коэффициентов.

$K_{\text{PbS}}/K_{\text{ZnS}} = 1,82$ и $K_{\text{ZnS}}/K_{\text{ZnO}} = 1,05$. Были проанализированы три пробы с различным содержанием входящих в них минералов. Из экспериментально определенного отношения интенсивностей аналитических линий с помощью уравнений (3.19) определены концентрации всех фаз. Абсолютная погрешность определения не превышает 2—3%.

Если в системе уравнений (3.19) взять отношение аналитических линий фаз i и s (фазу s выберем за стандартную), то придем к общему решению, полученному А. Безьяком [26]:

$$x_i = \frac{K_{is} \frac{J_i}{J_s}}{1 + \sum_{i \neq s} K_{is} \frac{J_i}{J_s}}, \quad (3.20)$$

где x_i — концентрация определяемой фазы, %; $K_{is} = K_i / K_s \cdot \rho_s / \rho_i$ — экспериментальная постоянная, определяемая на бинарных искусственных смесях; J_i / J_s — отношение интенсивностей аналитических линий фазы i и стандартной фазы s .

Суммирование проводится по всем индексам от 1 до n , за исключением индекса $i = s$.

Измерив отношение интенсивностей аналитических линий каждой фазы и фазы, выбранной за стандартную, и определив постоянные величины K_{is} на искусственных бинарных смесях, по формуле (3.20) можно определить концентрацию всех кристаллических фаз системы.

Пример. Определение концентрации основных составляющих бокситов [27]. Основными составляющими югославских бокситов являются гиббсит, бемит, гетит и гематит. За стандартную компоненту выбран гиббсит, который присутствует во всех анализируемых пробах. Для вычисления коэффициентов K_{is} преобразуем формулу (3.20). Напишем отношение концентраций фаз i и s :

$$\frac{x_i}{x_s} = \frac{K_{is}}{K_{ss}} \cdot \frac{J_i/J_s}{J_s/J_s} = K_{is} \frac{J_i}{J_s}$$

или

$$K_{is} = \frac{x_i}{x_s} \cdot \frac{J_s}{J_i} \quad (i=2, 3, 4). \quad (3.21)$$

Зная состав бинарных искусственных смесей (фаз i и s) и измерив отношение интенсивностей аналитических линий этих фаз на дифрактограмме, определим коэффициенты K_{is} , для чего достаточно 5—7 искусственных смесей. Порядок обозначения фаз, аналитические линии и экспериментальные значения коэффициентов приведены в табл. 3.2.

ТАБЛИЦА 3.2

Структура и обозначения экспериментальных величин при использовании метода постоянных коэффициентов (по [27])

Номер фазы	Минерал	Формула	Аналитические линии		K_{is}	Символ
			hkl	$d, \text{Å}$		
1	Гиббсит	$\text{Al}(\text{OH})_3$	002	4,83	1,00	K_{11}
2	Бемит	$\gamma\text{AlO} \cdot \text{OH}$	020	6,23	0,98	K_{21}
3	Гетит	$\text{FeO} \cdot \text{OH}$	110	4,15	1,31	K_{31}
4	Гематит	Fe_2O_3	101	3,67	1,91	K_{41}

Экспериментальные значения интенсивностей аналитических линий в обозначениях табл. 3.2 равны: $J_1 = 1,00$; $J_2 = 0,95$; $J_3 = 0,70$; $J_4 = 0,55$. Формула (3.20) примет вид

$$x_i = \frac{K_{i1} \frac{J_i}{J_1}}{1 + \sum_{i=2}^4 K_{i1} \frac{J_i}{J_1}} \quad (i=2, 3, 4). \quad (3.22)$$

Отдельно подсчитаем знаменатель выражения (3.22), который обозначим символом ψ :

$$\psi = 1 + 0,98 \cdot 0,95 + 1,31 \cdot 0,7 + 1,91 \cdot 0,7 = 3,90.$$

$$\begin{aligned} x_1 \text{ (гиббсит)} &= 100 \cdot 1,1/\psi &= 25,6\%; \\ x_2 \text{ (бемит)} &= 100 \cdot 0,98 \cdot 0,95/\psi &= 23,8\%; \\ x_3 \text{ (гетит)} &= 100 \cdot 1,31 \cdot 0,7/\psi &= 23,5\%; \\ x_4 \text{ (гематит)} &= 100 \cdot 0,55 \cdot 1,91/\psi &= 27,2\% \end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^4 x_i \qquad \qquad \qquad 100,1\%$$

Точность определения концентрации бокситов, по данным авторов [27], находится в пределах 3%.

Формула (3.20) может быть написана более компактно. Сделаем замену $1 = K_{ss} J_s/J_s$ и внесем этот член под знак суммы:

$$x_i = \frac{K_{is}J_i/J_s}{\sum_{i=1}^n K_{is}J_i/J_s} = \frac{K_{is}J_i/J_s}{\frac{1}{J_s} \sum_{i=1}^n K_{is}J_i} = \frac{K_{is}J_i}{\sum_{i=1}^n K_{is}J_i} = \frac{K_iJ_i}{\sum_{i=1}^n K_iJ_i}, \quad (3.23)$$

где $K_{is} = K_i$ (коэффициент стандартной фазы принимается равным 1,00). Уравнение в форме (3.23) получено Е. Петер и А. Кальманом [40].

Экспрессный количественный фазовый анализ поликомпонентной системы. Аналитические зависимости (3.20) и (3.23) дают возможность анализа концентраций фаз (минералов) поликомпонентной системы непосредственно по дифрактограмме, полученной при съемке анализируемой пробы. Установлено на практике, что экспериментальное определение величин K_i целесообразно проводить после дифрактометрического исследования всех проб, подлежащих анализу. Такая последовательность обосновывается следующим: 1) точно устанавливается фазовый состав всех проб; 2) выявляется стандартная фаза (минерал); 3) определяются ориентировочно пределы концентрации каждой фазы, тем самым уточняется как количество искусственных смесей, так и диапазон концентраций каждого минерала в них; 4) отмечаются мономинеральные или обогащенные отдельными минералами пробы; 5) уточняются специфические особенности отдельных кристаллических фаз (минералов), входящих в состав различных проб, например степень кристалличности, способность к ориентации, степень изоморфизма, влияющие на интенсивность аналитических линий. При наличии подобных факторов выявляются графические или аналитические зависимости K_i от этих факторов.

При учете всех поправок и стандартизации экспериментальной процедуры точность определения концентраций кристаллических фаз поликомпонентной системы методом постоянных коэффициентов 1—3% [13, 27]. Таким образом, высокая точность анализа дости-

гается за счет значительных затрат на определение и уточнение величин K_i .

Экспрессный анализ концентраций кристаллических составляющих поликомпонентной системой, дающей удовлетворительную точность, становится возможным при откладе от учета изменений в величине K_i и при унификации значений K_i , т. е. привязке интенсивностей аналитических линий различных минералов к интенсивности аналитических линий универсального эталона (MgO). Определенные экспериментально величины K_i ($K_{MgO} = 1$) сведены в картотеку (табл. 3.3). При этом предполагается, что отражающие способности всех гидрослюдов, хлоритов, разновидностей кальцитов и других минералов идентичны для каждой минеральной разновидности, и поэтому определение концентраций подобным приемом следует рассматривать как полуколичественный метод анализа.

ТАБЛИЦА 3.3

Дифрактометрические константы для ряда минералов [2, 38, 39]

Минерал	2θ	hkl	$d, \text{Å}$	K_i
Альбит	27,94°	(040)	3,191	1,23
Ректорит	7,11	(002)	12,43	1,20
Алунит	29,90	(2243)	2,984	1,52
Доломит	30,92	(112)	2,896	0,90
Иллит	8,83	(002)	10,0	1,50
Кальцит	23,96	(112)	3,035	0,85
Кварц	26,66	(101)	3,343	0,85
Каолинит	12,37	(001)	7,15	1,50
Кристобалит	21,97	(101)	4,043	0,65
Са-монтмориллонит	7,16	(001)	12,34	0,40
На-монтмориллонит	5,89	(001)	15,00	0,55
Ортоклаз	27,56	(121)	3,235	1,23
Пеннин (хлорит)	12,30	(002)	7,19	1,50
Корунд	43,36	(102)	2,085	2,90
Окись кадмия	33,03	(111)	2,71	0,46
Сильвин	28,31	(200)	3,15	0,57
Фтористый литий	45,08	(200)	2,01	1,70
Нашатырь	32,66	(110)	2,74	0,50
Цинкит	36,20	(1011)	2,764	0,60
Периклаз	42,82	(200)	2,106	1,00

Удобно составить подобную картотеку для конкретных разновидностей минералов данного разреза, данного региона.

При наличии в составе проб аморфной фазы или фаз, не выявляющихся рентгенографически из-за малого содержания, знаменатель формулы (3.23) будет занижен на неопределенную величину и могут быть получены только относительные концентрации. Для получения абсолютных содержаний всех фаз необходимо определить абсолютную концентрацию хотя бы одной из них. Предложены различные приемы получения абсолютных концентраций с одновременной

оценкой аморфной фазы. Проще всего концентрацию фазы i найти по методу добавления определяемой фазы [30]. Абсолютное содержание фазы i может быть получено при введении в пробу 10% MgO [39]:

$$x_i = \frac{K_i J_i}{K_3 J_3} \cdot \frac{x_3}{100 - x_3} \quad (3.24)$$

(индекс «э» относится к эталону — MgO). После определения абсолютного содержания всех фаз концентрация аморфной фазы вычисляется по разности. Уравнения (3.20) и (3.23) всегда приводят к выполнению условий нормировки в пределах погрешностей опыта, и поэтому

$$\sum_{i=1}^n x_i = \frac{K_1 J_1 + K_2 J_2 + \dots + K_n J_n}{\sum_{i=1}^n K_i J_i} = 1. \quad (3.25)$$

Для сохранения экспрессности метода постоянных коэффициентов целесообразно проводить разбиение всех проб на две группы, привлекая все доступные виды анализа: 1) без аморфной фазы, анализируется по уравнению (3.23); 2) содержащих аморфные составляющие или кристаллические фазы, не фиксируемые рентгенографически из-за малого содержания, анализируются по уравнению (3.24) или по методу добавления анализируемой фазы.

Безэталонный анализ бинарной системы. Если анализируемые кристаллические фазы (минералы) не могут быть выделены в чистом виде, то невозможно приготовить калибровочные смеси. Для случая двухфазной системы, достаточно частой на практике, предлагается безэталонный метод анализа концентраций [5, 6]. Полученные аналитические зависимости для этого случая выведены при следующих ограничениях на пробу: 1) в анализируемых пробах отсутствует аморфная составляющая или фазы, не фиксируемые рентгенографически из-за малого содержания; 2) имеется возможность точно измерить отношение интенсивностей аналитических линий фаз 1 и 2; 3) среди проб, подлежащих анализу, имеются такие, в которых отношение интенсивностей аналитических линий фаз 1 и 2 заметно отличается.

Определение концентраций фаз 1 и 2 в анализируемых пробах может быть выполнено по уравнениям

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= A_1 \frac{A_1 + A_2 - 2A_3}{(A_2 - A_1)(A_3 - A_1)}; & x_2 &= 1 - x_1; \\ x_3 &= A_2 \frac{A_1 + A_2 - 2A_3}{(A_2 - A_1)(A_2 - A_3)}; & x_4 &= 1 - x_3; \\ \text{const} &= - \frac{A_2(A_1 - A_3) + A_1(A_2 - A_3)}{(A_1 - A_3) + (A_2 - A_3)}, \end{aligned} \right\} \quad (3.26)$$

где x_1, x_2 — концентрации фаз 1 и 2 в пробе 1; x_3, x_4 — то же для пробы 2; $A_i = (J_1/J_2)_i$ ($i = 1, 2, 3$), индекс 1 относится к пробе 1, индекс 2 — к пробе 2, индекс 3 — к пробе 3 — их искусственной

смеси 1 : 1; $\text{const} = K_{12}$ (использованы обозначения метода постоянных коэффициентов).

Помимо определения концентраций фаз 1 и 2 в пробах 1 и 2 уравнения (3.26) позволяют проводить определение коэффициентов K_{12} на иной основе, чем в ранее рассмотренных методах. При этом нет необходимости определять концентрации фаз 1 и 2.

При использовании метода мы не располагаем эталонами, позволяющими проводить объективный контроль достоверности определения концентраций и коэффициента K_{12} . Контроль правильности полученных величин проводится путем сопоставления значения концентрации фазы 1 или 3 по парам определений, выполненных для данной пробы по пробе 2, 3, 4 и др. Полученные значения x_1 сопоставляются друг с другом; если разброс невелик, определение выполнено правильно. Одновременно определяются и уточняются K_{12} .

Величина относительной погрешности определения концентраций зависит от многих факторов; достаточно плавная

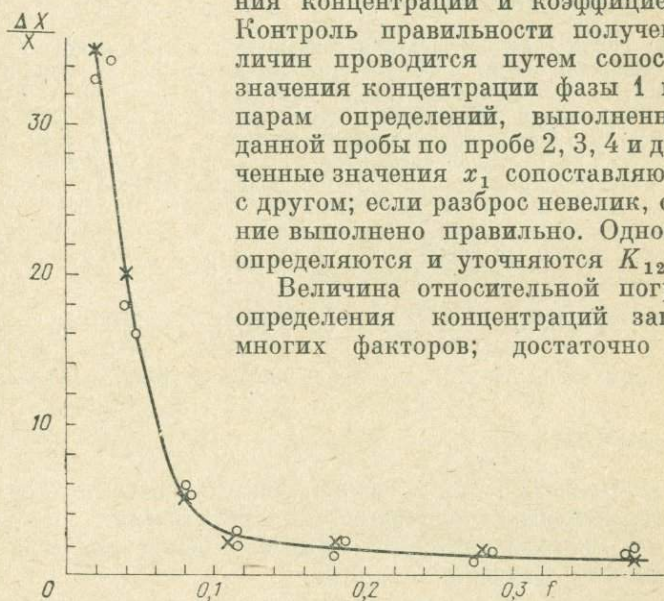


Рис. 3.4. Зависимость относительной погрешности определения концентрации фазы x_1 от значения $f = A_1 + A_2 - 2A_3$.

зависимость получена при использовании в качестве аргумента величины $f = A_1 + A_2 - 2A_3$. Кривая погрешностей, полученная экспериментально, может быть выражена гиперболическим законом (рис. 3.4)

$$y = \frac{m}{x} \quad \text{при } m = (0,3 \div 0,5). \quad (3.27)$$

Исходя из этой графической зависимости, можно более конкретно сформулировать требования к различиям в величинах A_1, A_2, A_3 . Необходимо подбирать пробы так, чтобы выполнялось неравенство

$$f = A_1 + A_2 - 2A_3 > 0,15. \quad (3.28)$$

При этом величина относительной погрешности определения концентраций, при прочих равных условиях, находится в пределах 2—3%.

Если при всех значениях A_1, A_2, A_3 величина f равна нулю, (близка к нему), то это означает, что равны другу другу массовые коэффициенты поглощения обеих фаз. Уравнения (3.26) теряют силу, анализ же концентраций возможен прямым методом, так как интенсивность аналитических линий обеих фаз пропорциональна концентрации этих фаз. Таким образом, выражение $f = A_1 + A_2 - 2A_3$ контролирует величины массовых коэффициентов поглощения фаз 1 и 2 и дает возможность устанавливать их равенство без дополнительных измерений и эталонов.

Пример. Рассмотрим определение содержания кварца и алюмоиттриевого граната в бинарной смеси. Аналитические линии кварца и алюмоиттриевого граната (АИГ) соответственно с $d(101) = 3,34$ и $d(321) = 3,22$ Å. Были составлены искусственные смеси с содержанием кварца 20, 30 и 40% (для АИГ соответственно 80, 70 и 60%). В наших обозначениях $x_1 = 20, x_3 = 40$. Их искусственная смесь 1 : 1 (проба 3) содержала 30% кварца и 70% АИГ. Получены следующие отношения аналитических линий кварца и АИГ: $A_1 = 28,8 : 13,8 = 2,10, A_2 = 24,6 : 4,6 = 5,35; A_3 = 24 : 6,9 = 3,50$.

$$x_1 = 2,10 \frac{7,45 - 7,00}{3,25 \cdot 1,40} \cdot 100 = 20,8; \quad x_2 = 79,2;$$

$$x_3 = 5,35 \frac{7,45 - 7,00}{3,25 \cdot 1,85} \cdot 100 = 40,1; \quad x_4 = 59,9\%.$$

Полученные концентрации достаточно близки к истинным значениям.

§ 3.3. ЭКСПЕРИМЕНТ

Рассмотрим требования к экспериментальной процедуре, связанной с определением концентраций кристаллических составляющих минералов в многофазной системе (пробе), общие для всех методов количественного фазового анализа.

Выбор эталона. Вещества, используемые в качестве эталонов, должны удовлетворять ряду требований: 1) внутренний эталон должен давать небольшое количество интенсивных максимумов, без перекрытий с исследуемой фазой; этому требованию отвечают вещества высокой симметрии и сравнительно простого состава; 2) линии эталона должны располагаться достаточно близко к линиям анализируемой фазы, выбранным в качестве аналитических, причем их интенсивности должны быть сопоставимы; 3) массовый коэффициент поглощения внутреннего эталона должен быть сопоставим со средним массовым коэффициентом поглощения исследуемой пробы (исходя из сходства состава и структуры); 4) внутренний эталон должен допускать истирание до размеров < 5 мкм и свободное перемешивание с анализируемой пробой; 5) вещество эталона не должно разлагаться и вступать в химические реакции с компонентами пробы.

Для облегчения выбора эталонного вещества предлагается табл. 3.4, которая составлена следующим образом. По картотеке ASTM подобраны наиболее простые по составу минералы и вещества, для которых даны дифракционные данные J и d , позволяющие выбрать аналитические линии, вычисленные автором значения массовых

ТАБЛИЦА 3.4

Массовые коэффициенты поглощения и дифракционные характеристики ряда соединений (для излучения $\text{Cu } K_{\alpha}$)

№ п/п	Минерал, формула	Дифракционные данные			μ^*	Номер карточки ASTM	Диапазон μ^*
		J	d/n	hkl			
1	Броммелит, BeO	91	2,337	100	8,6	4-0843	<25
		61	2,189	002			
		100	2,061	101			
		22	1,598	102			
2	Аммоний, NH_4NO_3	1	3,66	110	12,5	8-0452	
		100	3,087	111			
		10	2,879	002			
		75	2,722	020			
		10	2,485	102			
3	Фтористый литий, LiF	95	2,325	111	13,0	4-0857	
		100	2,013	200			
		48	1,424	220			
4	Брусит, $\text{Mg}(\text{OH})_2$	90	4,77	001	23,0	7-0239	
		6	2,725	100			
		100	2,365	101			
		56	1,794	402			
5	Гидраргиллит, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	100	4,82	002	24,8	12-0460	
		40	4,34	110			
		20	4,30	200			
6	Виллимит, NaF	3	2,680	111	25,5	4-0793	25—50
		100	2,319	200			
		60	1,639	220			
		2	1,399	311			
7	Селлаит, MgF_2	100	3,265	110	26,5	6-0290	
		22	2,545	101			
		1	2,310	200			
		96	2,231	111			
		34	2,067	210			
8	Алюминий трехфтористый, AlF_3	100	3,52	110	27,7	9-0138	
		3	2,51	211			
		20	2,119	210			
9	Бемит, $\gamma\text{-AlO}\cdot\text{OH}$	100	6,10	020	28,7	17-0940	
		60	3,16	120			
		55	2,340	040			
		6	1,966	131			
10	Диаспор, $\text{AlO}\cdot\text{OH}$	13	4,71	020	28,7	5-0355	
		100	3,99	110			
		10	3,214	120			

№ п/п	Минерал, формула	Дифракционные данные			μ*	Номер карточки ASTM	Диапазон μ*
		J	d/n	hkl			
11	Леонгардит, MgSO ₄ ·4H ₂ O	25	4,71	101	29,0	14-0632	
		100	4,48	120			
		60	3,96	002			
		8	3,60	130			
12	Периклаз, MgO	10	2,431	111	29,4	4-0829	
		100	2,106	200			
		52	1,489	220			
		4	1,270	311			
13	Корунд, γ-Al ₂ O ₃	50	2,28	222	31,0	10-0425	
		100	1,977	400			
		30	1,520	511			
		100	1,395	440			
		20	1,140	444			
14	Метасиликат магния, MgSiO ₃	10	3,23	211	33,0	3-0523	
		100	3,16	220			
		20	2,97	—			
15	Кварц, α-SiO ₂	35	4,26	100	35,0	5-049	
		100	3,343	101			
		12	2,458	110			
16	Кристобалит, β-SiO ₂	60	4,43	100	35,0	7-0346	
		100	3,42	101			
		60	2,55	110			
		60	2,05	201			
		90	1,85	112			
		40	1,71	202			
		80	1,57	121			
17	Тридимит, SiO ₂	65	4,31	200	35,0	16-0152	
		4	4,26	115			
		100	4,10	0010			
		50	3,81	205			
		2	3,65	117			
18	Смятсонит, ZnCO ₃	49	3,55	012	39,0	8-0449	
		100	2,750	104			
		25	2,327	110			
19	Бунзенит, NiO	91	2,410	111	41,5	4-0835	
		100	2,088	200			
		57	1,476	220			
20	Фтористый цинк, ZnF ₂	100	3,38	110	44,0	7-0214	
		95	2,608	101			
		17	2,356	200			
		10	2,108	210			
		80	1,748	211			
		27	1,667	220			

№ п/п	Минерал, формула	Дифракционные данные			μ*	Номер карточки ASTM	Диапазон μ*
		J	d/n	hkl			
21	Сульфат меди, CuSO ₄	75	4,187	011	44,5	15-0775	
		6	3,921	101			
		100	3,549	111			
		4	3,346	200			
22	Цинкозит, ZnSO ₄	48	3,616	210	47,0	8-0491	
		100	3,543	111			
		6	3,371	020			
23	Куприт, Cu ₂ O	9	3,020	110	48,2	5-0667	
		100	2,465	111			
		37	2,135	200			
		1	1,743	211			
24	Цинкит, ZnO	56	2,602	002	50,0	5-0664	
		100	2,476	101			
		29	1,911	102			
		40	1,626	110			
25	Арсенат меди, Cu ₃ As	20	2,25	100	56,5	6-0429	50—100
		40	2,11	002			
		100	1,989	101			
		10	1,537	102			
26	Клаудетит, As ₂ O ₃	18	3,328	101	60,5	15-0778	
		100	3,245	040			
		6	3,129	031			
27	Халькозин, Cu ₂ S	10	2,06	275	60,5	9-0328	
		80	1,969	600			
		5	1,937	580			
		100	1,870	346			
		5	1,787	366			
28	Калиевая селитра, KNO ₃	11	4,58	020	62,5	5-0377	
		100	3,78	111			
		56	3,73	021			
		5	3,215	002			
29	Ковеллин, CuS	67	3,048	102	65,6	6-0464	
		100	2,813	103			
		56	2,724	006			
		25	1,902	107			
30	Нантоцит, CuCl	100	3,127	111	68,5	6-0344	
		8	2,710	200			
		55	1,915	220			
		32	1,633	311			
31	Вюрцит, ZnS	2	3,16	101	69,5	12-0688	
		100	3,12	008			
		4	3,09	103			

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 3.4

№ п/п	Минерал, формула	Дифракционные данные			μ*	Номер карточки ASTM	Диапазон μ*
		J	d/n	hkl			
32	Нашатырь, NH ₄ Cl	23	3,87	100	71,0	7-7	
		100	2,740	110			
		4	2,238	111			
33	Ваэсит, NiS ₂	20	3,27	111	71,0	11-99	
		100	2,83	200			
		40	2,54	210			
34	Галит, NaCl	13	3,258	111	73,5	5-0628	
		100	2,821	200			
		55	1,994	220			
		2	1,701	311			
35	Кальцит, CaCO ₃	12	3,86	101	75,7	5-0586	
		100	3,035	102			
		3	2,845	006			
36	Целестин, SrSO ₄	98	3,295	210	76,0	5-0593	
		59	3,177	102			
		100	2,972	211			
		63	2,731	112			
37	Ангидрит, CaSO ₄	6	3,87	111	78,5	6-0226	
		100	3,498	002			
		3	3,118	200			
38	Циркон, ZrSO ₄	45	4,434	101	85,0	6-0266	
		100	3,302	200			
		7	2,650	211			
39	Хлорид лития, LiCl	100	2,967	111	86,0	4-0664	
		86	2,570	200			
		58	1,817	220			
		29	1,550	311			
40	Флюорит, CaF ₂	95	3,153	111	96,0	4-0814	
		100	1,931	220			
		35	1,647	311			
41	Портландит, Ca(OH) ₂	74	4,90	001	99,0	4-0733	
		100	2,628	101			
		42	1,927	102			
42	Магнезит, MgCl ₂	57	2,96	012	100	3-0854	100—150
		100	2,56	102			
		1	2,35	015			
		9	1,98	107			
		63	1,82	110			
		100	1,74	113			
43	Фтористый калий, KF	100	2,671	200	102,0	4-0726	
		63	1,890	220			

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 3.4

№ п/п	Минерал, формула	Дифракционные данные			μ*	Номер карточки ASTM	Диапазон μ*
		J	d/n	hkl			
44	Оксид иттрия, Y ₂ O ₃	16	4,34	211	107,0	5-0574	
		100	3,060	222			
		30	2,652	400			
		7	2,500	411			
45	Бадделит, ZrO ₂	14	3,630	110	109,5	13-0307	
		100	3,157	111			
		65	2,834	111			
		20	2,617	002			
46	Известь, CaO	34	2,778	111	126,5	4-0777	
		100	2,405	200			
		45	1,701	220			
		10	1,451	311			
47	Сильвин, KCl	100	3,146	200	127,0	4-0587	
		59	2,224	220			
		23	1,816	222			
48	Анализ, TiO ₂	100	3,51	101	127,5	4-0477	
		9	2,435	103			
		22	2,379	004			
49	Рутил, TiO ₂	100	3,245	110	127,5	4-0551	
		41	2,489	101			
		7	2,297	200			
50	Хлорид кальция, CaCl ₂	100	4,49	110	128,0	1-0338	
		16	3,46	101			
		80	3,05	111			
		32	2,85	120			
		60	2,33	211			
		16	2,24	220			
51	Аназовит, Ti ₃ O ₅	60	4,78	020	135,5	9-0809	
		100	3,46	110			
		100	2,70	023			
		10	2,42	130			
52	Фтористый кадмий, CdF ₂	100	3,105	111	179,5	5-0567	150—200
		23	2,689	200			
		59	1,901	220			
		47	1,622	311			
		7	1,555	222			
53	Селенид железа, FeSe	100	3,125	101	182,5	3-0533	
		20	2,771	002			
		20	1,673	110			
		60	2,411	111			
		100	1,923	112			
		80	1,889	200			

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 3.4

№ п/п	Минерал, формула	Дифракционные данные			μ*	Номер карточки ASTM	Диапазон μ*
		J	d/n	hkl			
54	Пирролюзит, MnO ₂	40	3,48	—	185,0	12-0716	
		100	3,44	110			
		50	2,41	101			
		50	1,63	211			
		25	1,56	220			
55	Кераргирит, AgCl	49	3,203	111	194,0	6-0480	
		100	2,774	200			
		50	1,962	220			
		15	1,673	311			
56	Пирит, FeS ₂	40	1,915	220	210	6-0710	>200
		100	1,633	311			
		14	1,564	222			
57	Марказит, FeS ₂	40	3,44	110	201	3-0799	
		100	2,71	020			
		25	2,41	111			
58	Гринокит, CdS	75	3,583	100	202	6-0314	
		59	3,357	002			
		100	3,160	101			
		25	2,450	102			
59	Каломель, HgCl	97	4,141	101	213,5	4-0581	
		100	3,164	110			
		9	2,824	103			
60	Алабандит, α-MnS	13	3,015	111	213,5	6-0518	
		100	2,612	200			
		48	1,847	220			
		6	1,575	311			
61	Касситерит, SnO ₂	100	3,351	110	215,0	5-0467	
		81	2,644	101			
		24	2,369	200			
62	Галенит, PbS	84	3,429	111	219,0	5-0592	
		100	2,969	200			
		57	2,099	220			
63	Монтрондит, HgO	3	3,101	101	220	9-381	
		100	2,967	011			
		80	2,834	210			
		60	2,759	020			
64	Барит, BaSO ₄	31	3,576	002	221	5-0448	
		100	3,442	210			
		67	3,317	102			
		97	3,101	211			
		53	2,834	112			

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 3.4

№ п/п	Минерал, формула	Дифракционные данные			μ*	Номер карточки ASTM	Диапазон μ*
		J	d/n	hkl			
65	Манганозит, MnO	62	2,568	111	223	7-0230	
		100	2,225	200			
		58	1,571	220			
		21	1,340	311			
66	Гематит, α-Fe ₂ O ₃	25	3,66	012	230,5	15-0534	
		100	2,69	104			
		50	2,51	110			
		3	2,285	006			
67	Окись кадмия, CdO	100	2,712	111	231,5	5-0640	
		88	2,349	200			
		43	1,661	220			
		28	1,416	311			
68	Парателлуриг, TeO ₂	13	4,068	101	233,5	11-0693	
		85	3,404	110			
		13	3,107	111			
		100	2,988	102			
		1	2,536	112			
69	Троилит, FeS	33	2,65	101	239,0	1-1247	
		100	2,06	102			
		33	1,71	110			
70	Сенармонтит, Sb ₂ O ₃	12	6,44	111	240,0	5-0534	
		100	3,218	222			
		40	2,788	400			
71	Вюстит, FeO	80	2,486	111	254,0	6-0615	
		100	2,153	200			
		60	1,523	220			
72	Алтаит, PbTe	10	3,74	111	259,0	8-28	
		100	3,23	200			
		80	2,28	220			
		10	1,932	311			
73	Иодирит, AgI	60	3,98	100	272,0	9-0374	
		100	3,75	002			
		40	3,51	101			

ТАБЛИЦА 3.5

Возможные внутренние эталоны при анализе содержания кварца в смесях

№ п/п	$d, \text{Å}$	hkl	μ^*	Формула вещества	Номер карточки ASTM
1	3,265	110	26,5	MgF_2	6-0290
2	3,52	110	27,7	AlF_3	9-0138
3	3,16	220	33,0	MgSiO_3	3-0523
4	3,127	111	68,5	CuCl	6-0344
5	3,12	008	69,5	ZnS	12-6888
6	3,035	102	75,5	CaCO_3	5-0586
7	3,498	002	78,5	CaSO_4	6-0266
8	3,153	111	96,0	CaF_2	4-0814
9	3,060	222	107,0	Y_2O_3	5-0574
	2,652	400	107,0	Y_2O_3	5-0574

коэффициентов поглощения и номер карточки ASTM. Диапазон d охватывает интервал наиболее интенсивных линий, полные же дифракционные характеристики эталонов легко могут быть получены по номеру карточки ASTM, который приведен для каждого эталона. Табл. 3.4 расширяет выбор эталонов при использовании методов количественного анализа, требующих эталонных веществ. Так, например, при определении содержания кварца в различных смесях (в зави-

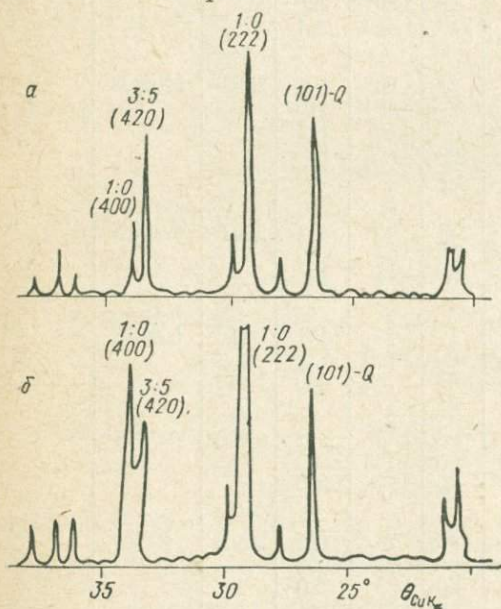


Рис. 3.5. Дифрактограмма от пробы, содержащей 10 (а) и 30% (б) (фаза 1 : 0).

За аналитическую линию принят рефлекс 222 (а) и 400 (б) фазы (1 : 0); внутренний эталон — кварц, рефлекс 101.

симости от величины μ^* смеси) могут быть использованы вещества, приведенные в табл. 3.5.

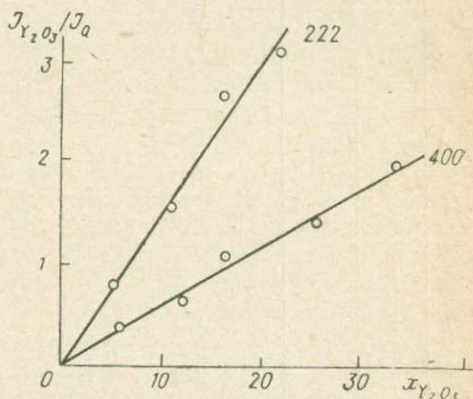
Выбор аналитических линий. Назовем аналитическими линиями дифракционные максимумы каждой фазы поликомпонентной системы, выбранные для сопоставления интенсивностей отдельных фаз друг с другом или с эталонным веществом. Как правило, за аналити-

ческие линии принимаются наиболее интенсивные рефлекссы каждой фазы, что диктуется необходимостью повышения чувствительности.

В зависимости от концентрации фаз и их отражающей способности за аналитические могут быть приняты также линии средней интенсивности. Если заранее не известен диапазон концентраций, удобно построить калибровочные графики для нескольких линий.

Рассмотрим две дифрактограммы (рис. 3.5), полученные при определении концентрации фазы Y_2O_3 (фазы 1 : 0) в смеси с фазой $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ (фазы 3 : 5), в качестве внутреннего эталона используется кварц Q . В верхней части рис. 3.5 рефлекс 222 фазы (1 : 0) сопоставим по интенсивности с рефлексом 101 эталона. В анализируемой пробе, содержащей 10% фазы (1 : 0), линия 222 может быть выбрана как аналитическая. При 30%-ном содержании фазы (1 : 0) целесообразно за аналитическую линию

Рис. 3.6. Калибровочные графики для фазы Y_2O_3 для двух аналитических линий 222 и 400. Внутренний эталон — кварц, аналитическая линия 101.



выбрать другой рефлекс этой же фазы, сопоставимый по величине с рефлексом эталона, например рефлекс 400 фазы (1 : 0).

На рис. 3.6 приведены калибровочные графики для фазы Y_2O_3 (фазы 1 : 0) для двух аналитических линий 222 и 400. Внутренний эталон — кварц, рефлекс 101.

Выбор разбавителей. Для получения калибровочных графиков необходимо составлять искусственные смеси с заданной концентрацией фазы i . Помимо фазы i и эталонного вещества в искусственную смесь вводят разбавитель, с помощью которого фазовый состав пробы доводят до 100%. В качестве разбавителей могут использоваться как кристаллические, так и аморфные вещества, причем последние, хотя и не вводят новых перекрытий дифракционных максимумов, увеличивают уровень фона, понижая тем самым чувствительность регистрации. Требования 3—5, предъявляемые к выбору внутреннего эталона, сохраняются и для разбавителя. В случае использования кристаллических веществ в качестве разбавителя должно выполняться и требование 1. Лучшим вариантом искусственных смесей следует считать тот, при котором моделируется реальный состав анализируемых проб.

В табл. 3.6, составленной по литературным данным, приведено несколько примеров практического использования метода внутреннего эталона. Для каждой определяемой фазы даны аналитические линии, внутренний эталон и разбавитель.

124 ТАБЛИЦА 3.6
Анализируемые фазы, их аналитические линии, внутренний эталон и разбавитель

№ п/п	Анализируемые вещества	Аналитические линии			Внутренний эталон				Разбавитель	Источник	
		$d, \text{Å}$	hkl	$2\theta \text{ CuK}\alpha$	Вещество	$d, \text{Å}$	hkl	2θ			
1	Кальцит	3,03	114	29,30	Флюорит	3,16	111	28,25	Аморфный и кристаллический кальцит	[7]	
	Арагонит	3,39	111	26,3	Фтористый кадмий	3,11	111	28,7			
	Кварц	3,34	101	26,6							
2	Кварц (в породе)	3,34	101	26,6	Флюорит	3,16	111	28,25	Кальцит	[31]	
3	Хлористый свинец	3,58	111	24,9							
	Хлористый калий	3,14	200	28,4	Рутил	3,24	110	27,5	Галит	[25]	
4	Ильменит	1,717	321	53,3							
5	Алюмоиттриевые граматы				Касситерит	1,75	211	52,3	Al ₂ O ₃ или одна из фаз системы	[1] [6]	
				Кварц							3,34
		3 Y ₂ O ₃ · 5Al ₂ O ₃	3,22		321	27,8					
		2 Y ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃	2,91		320	30,7					
		Y ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃	2,610			34,3					
	Y ₂ O ₃	3,06	222	29,2							
6	Кварц	4,26	101	20,85	Бемит	6,15	020	14,5	Аморфное вещество	[35]	
7	Каолинит	3,52	002	25,2	Фтористый кальций литий	1,931	220	47,02	Каолинит		
	Хлорит	3,58	004	24,85							
	Монтмориллонит	17,0	001	5,2							
	Кварц	1,817	112	50,16							
	Каолинит	1,484	060	62,54							
					1,424	220	65,5	Кварц	[41]		

Перекрытие дифракционных максимумов. При частичном или полном перекрытии дифракционных максимумов анализируемой фазы и эталона суммарная интегральная интенсивность перекрытых рефлексов относится к интенсивности хорошо разрешенного пика эталона [27, 30], как

$$\frac{J_{ij} + J_{kl}}{J_{1l}} = \alpha_i \frac{K_{ij}}{K_{1l}} \cdot \frac{x_i}{x_l} + \beta \quad (3.29)$$

или

$$\frac{J_{ij} + J_{kl}}{J_{1l}} = \alpha'_i x_i + \beta, \quad (3.30)$$

где J_{ij} — интенсивность j -го рефлекса аналитической линии фазы i ; J_{kl} — интенсивность аналитической линии эталона, перекрывающей аналитическую линию фазы i ; J_{1l} — интенсивность хорошо изолированной линии эталона; $\alpha'_i = \alpha_i (K_{ij}/K_{1l}) \cdot 1/x_{1l}$ — экспериментальная постоянная; $\beta = J_{kl}/J_{1l}$, определяется по диффрактограмме эталона (отношение рефлексов k и l).

Уравнение (3.30) представляет прямую линию, смещенную из начала координат на отрезок β по оси y (x — ось концентраций). Постоянная α'_i определяется с помощью искусственных смесей. После построения калибровочной кривой определение концентраций искоемых фаз аналогично случаю неперекрывающихся рефлексов.

Расчет *массового коэффициента поглощения* рассмотрим на примере волластонита CaSiO_3 (излучение медное). Формула для вычисления массовых коэффициентов поглощения химических соединений имеет вид [20, 29]

$$\mu^* = \sum_{i=1}^n \mu_i^* p_i, \quad (3.31)$$

где p_i — доля атомов (по массе) сорта i в соединении; μ_i^* — их массовые коэффициенты поглощения.

Используя данные по атомным весам и табличные значения μ_i^* [20], приходим к очевидному соотношению $(\mu/\rho)_{\text{CaSiO}_3} = (34,5 \times 172 + 24,1 \cdot 60,3 + 41,4 \cdot 12,7) \cdot 0,01 = 72,9 \text{ см}^2/\text{г}$. Аналогичный расчет для молибденового излучения дает величину массового коэффициента поглощения для волластонита всего лишь $9,0 \text{ см}^2/\text{г}$.

Методы регистрации диффракционной интенсивности. К достоинствам фоторегистрации следует отнести простоту и надежность аппаратуры, полноту дифракционной картины и ее независимость от флуктуаций режима рентгеновской трубки. На фотопленке легко обнаружить ориентированную текстуру или пятна, образованные паразитным рассеянием, и тем или иным способом учесть их влияние на интенсивность или исключить их при выборе аналитических линий. При диффрактометрической регистрации те же эффекты не обнаруживаются так непосредственно, следствием чего может быть неверная оценка интенсивности определенных рефлексов.

К недостаткам фоторегистрации относятся трудоемкость оценки интенсивностей (микрофотометрирование), относительно высокий

уровень фона, малая разрешающая способность по углам. Ниже приводятся некоторые характеристики пленок [24]: нижний порог регистрации 10^4 квант/мм², верхний порог регистрации 10^7 квант/мм², точность измерения интенсивностей $\pm 5\%$, эффективность для $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения 22% .

Методы рентгеновской дифрактометрии находят все более широкое использование в практике количественного фазового анализа. Достоинства ионизационного метода регистрации — простота и точность измерений интенсивности, экспрессность, в особенности если требуется измерить небольшие угловые интервалы, большой диапазон измерений интенсивности, малый уровень фона, автоматическая регистрация кривой интенсивности. Однако техника дифрактометрии сложнее, чем фоторегистрация, и требует более квалифицированного обслуживания. Более подробно возможности дифрактометрии в измерении интенсивностей дифракционных максимумов изложены в § 1.1.

Особенности точного измерения интенсивности от порошкового препарата [14, 19, 36]. Выявление концентраций определяемых фаз требует оценки интенсивностей их аналитических линий. Поток квантов, генерируемых анодом рентгеновской трубки, носит статистический характер.

Интенсивность рентгеновского излучения определяется скоростью счета импульсов, регистрируемых счетным устройством в единицу времени, поэтому измерениям интенсивности будет свойственна погрешность, величина которой зависит от числа зарегистрированных импульсов.

Для событий, беспорядочно распределенных во времени, в соответствии с общими положениями статистической теории вероятное относительное квадратичное отклонение дается формулой [21, 23]

$$\varepsilon_{\text{в}} = \frac{0,675 \sqrt{N}}{N} = \frac{0,675}{\sqrt{N}}, \quad (3.32)$$

где N — число импульсов в единицу времени.

Из формулы (3.32) следует, что для точных измерений необходимо зарегистрировать большое число импульсов. Для достижения требуемой точности в оценке пиков различной интенсивности необходимо выполнить измерения с накоплением постоянного числа импульсов. Интенсивность пиков определяется по формулам

$$J_1 = \frac{N}{T_1}; \quad J_2 = \frac{N}{T_2}, \quad (3.33)$$

индексы 1 и 2 относятся к пикам 1 и 2 соответственно.

При наличии заметного фона достижение той же точности в измерении интенсивности дифракционного пика связано с более длительными затратами времени на счет импульсов.

Пример [36]. Допустим, что общее число импульсов в максимуме дифракционного пика $n_{\Sigma} = 9112$, за тот же период времени интенсивность фона $n_{\text{ф}} = 4556$ импульсов. Относительная погрешность в оценке интенсивности пика

$\varepsilon_{\Sigma} = 67,5/\sqrt{9112} = 0,71\%$, для фона $\varepsilon_{\Phi} = 67,5/\sqrt{4556} = 1,00\%$. Для случай статистически независимых измерений, которыми и являются в рассматриваемом примере измерения интенсивностей фона и дифракционного максимума, суммарная погрешность определяется формулой

$$\varepsilon' = \sqrt{\varepsilon_{\Phi}^2 + \varepsilon_{\Sigma}^2}. \quad (3.34)$$

Абсолютные погрешности измерений равны соответственно $\sigma_{\Sigma} = 0,675 \sqrt{9112} = 64,4$ имп.; $\sigma_{\Phi} = 0,675 \sqrt{4556} = 45,6$ имп. Общая абсолютная погрешность в оценке интенсивности дифракционного пика, следовательно, будет $\sigma'_{\Sigma} = \sqrt{(64,4)^2 + (45,6)^2} = 78,9$ имп., что приводит к следующему значению вероятной погрешности в оценке интенсивности пика: $\varepsilon_{\Sigma} = 78,9 \cdot 100/(9112 - 4556) = 1,73\%$. В знаменателе данного выражения стоит разность, которая дает величину дифракционного пика за вычетом фона, т. е. истинную величину пика.

Именно высокий фон является причиной понижения точности измерения интенсивности дифракционного максимума. При регистрации общего числа импульсов $n_{\Sigma} = n_{\Delta} + n_{\Phi} = (9112 + 4556) = 13\,668$ имп. была достигнута точность только 1,7%. При отсутствии фона точность измерения интенсивности дифракционного максимума при подсчете такого числа импульсов была бы не хуже чем 0,6%. В связи с этим проблема понижения уровня фона — одна из важнейших в рентгеновской дифрактометрии.

В общем случае [24], если R — отношение скорости счета в дифракционном максимуме к скорости счета фона ($R = n_{\Sigma}/n_{\Phi}$), то величина относительной вероятной погрешности (%) дается выражением

или
$$100\varepsilon_{\text{в}} = \frac{67,5}{R-1} \sqrt{\frac{R(R+1)}{n_{\Sigma}}} \quad (3.35)$$

$$100\varepsilon_{\text{р}} = 67,5 \frac{\sqrt{n_{\Sigma} + n_{\Phi}}}{n_{\Sigma} - n_{\Phi}}. \quad (3.36)$$

На рис. 3.7 аналитическое выражение (3.35) представлено графически. С помощью графиков можно быстро определить число импульсов, которое необходимо сосчитать для достижения заданной точности измерения интенсивности дифракционного пика при различных значениях R .

Эти же самые условия желательно использовать при оценке статистической ошибки при измерении площадей дифракционных максимумов, т. е. интегральных интенсивностей. Иллюстрацией служит рис. 3.8. Величина погрешности может быть определена из измерений общей интенсивности пика, включая фон — область BC , и симметрично расположенных областей AB и CD фона; для надежного измерения интенсивности фона под пиком необходимо взять по угловому интервалу равной протяженности: $AB + CD = BC$, т. е. $1^{\circ} + 1^{\circ} = 2^{\circ}$.

Из уравнения (3.35) при $R = 3,0$, $n_{\Sigma} = 6000$ имп. общая относительная погрешность в измерении площади пика при учете влияния фона будет даваться выражением

$$100\varepsilon_{\text{в}} = \frac{67,5}{2} \sqrt{\frac{3(3+1)}{6\,000}} = 1,51\%.$$

Точность измерения интенсивности в режиме непрерывной регистрации ниже, чем в режиме дискретной, поточечной регистрации, что

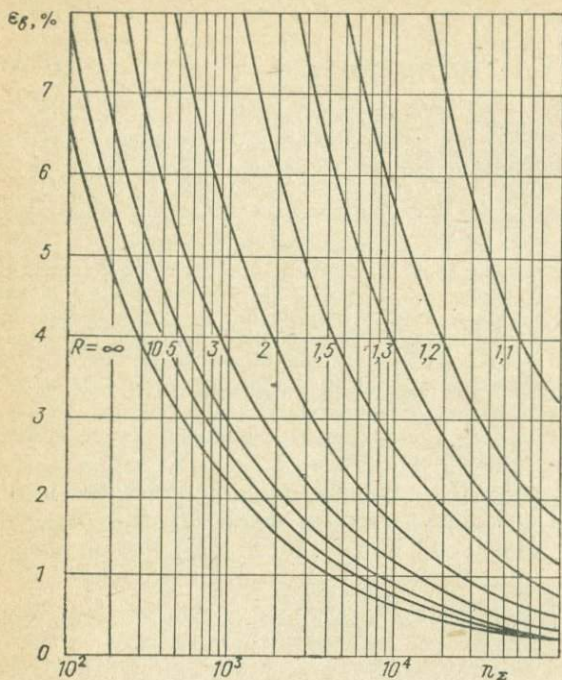


Рис. 3.7. Число импульсов, необходимое для достижения заданной точности измерения дифракционного максимума в присутствии фона.

$R = n_{\Sigma}/n_{\Phi}$, при низком фоне используется кривая $R = \infty$.

вызвано, по крайней мере, двумя обстоятельствами: 1) малым временем накопления импульсов движущимся счетчиком при последовательном прохождении избранного углового интервала, 2) помимо статистической флуктуации в числе генерируемых импульсов (см. выше) следует учитывать также статистические флуктуации, связанные с прохождением импульсов через реостатно-емкостную цепочку (постоян-

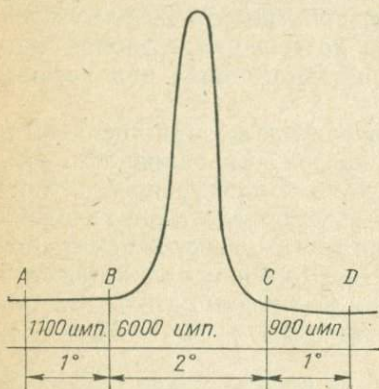


Рис. 3.8. Пример подсчета статистической ошибки измерения интегральной интенсивности пика при наличии фона.

ная времени $\tau = RC$), которая является входным элементом для интенсиметра.

Предложены оптимальные экспериментальные условия режима непрерывной регистрации с использованием самописцев [36].

Выбор постоянной времени может быть сделан по формуле

$$RC = \frac{1}{2} \cdot 60 \frac{v}{\omega}, \quad (3.37)$$

где RC — постоянная времени, сек; ω — угловая скорость движения счетчика, градус/мин; v — угловая ширина щели счетчика, градус.

Перевод угловой ширины щели в сантиметры, в которых и маркируются щели, может быть выполнен по формуле

$$h = 2R \operatorname{tg} \frac{v}{2}, \quad (3.38)$$

где h — ширина щели, см; R — радиус дифрактометра, см.

Все необходимые для расчетов величины могут быть получены из паспортных данных дифрактометра.

Относительная погрешность измерения интенсивности дифракционных максимумов при непрерывной (диаграммной) регистрации оценивается по формуле [36]

$$\epsilon_B = \operatorname{const} \sqrt{\frac{\omega}{\gamma v}}, \quad (3.39)$$

где γ — горизонтальная расходимость рентгеновского пучка (определяется геометрическими размерами фокуса трубки, ограничивающих щелей и радиусом дифрактометра); const — постоянная опыта.

Для уменьшения ϵ_B необходимо брать малые значения ω и большие γv . Конкретные значения всех этих факторов и ожидаемые величины относительных ошибок даны в табл. 3.7.

ТАБЛИЦА 3.7

Оптимальные условия регистрации относительных интенсивностей в режиме непрерывной записи [36]

Операция	γ	v	ω , град/мин	RC_{\max} , сек	$\sqrt{\frac{\omega}{\gamma v}}$, %
Измерение относительных интенсивностей нескольких острых пиков	4°	0,05°	1/8	12	0,79
	4	0,10	1/4	12	0,79
	2	0,05	1/8	12	1,12
	2	0,10	1/4	12	1,12
То же, но широких пиков	4	0,10	1/4	12	0,79
	2	0,20	1/2	12	1,12

Подводя итог, кратко сформулируем условия достижения высокой точности при регистрации относительных интенсивностей. В обоих режимах (дискретном и непрерывном) должны быть использованы: 1) широко расходящийся пучок, омывающий образец; 2) высокая и относительно широкая щель счетчика. При непрерывной

регистрации, кроме того: 3) большие постоянные времени; 4) малые скорости движения счетчика.

Приготовление пробы для количественного фазового анализа осуществляется в несколько этапов.

1. Проба измельчается до тонкого порошка, размер частиц которого не должен превышать некоторых оптимальных величин, зависящих от массового коэффициента поглощения (см. § 3.2, раздел «Прямые методы»), помимо экстинкции в крупных зернах порошка большой статистический разброс в измеренных интенсивностях может возникать из-за флуктуаций в числе кристаллитов, попадающих в отражающее положение при съемке пробы. Установлено, что быстрое вращение образца в собственной плоскости эквивалентно уменьшению размеров кристаллитов в 2,5 раза [24]. Для силикатов ($\mu \approx \approx 100$) при размере частиц 5 мкм величина погрешности по вышеуказанной причине 0,18%, при размере же 40 мкм — 4,13%. Для проб с большими коэффициентами поглощения размеры частиц надо уменьшать. Следует избегать и длительных растираний, при которых может происходить аморфизация части пробы (кварц, глинистые минералы, гидроокислы железа [7, 15]). Для слабоокристаллизованных и имеющих тенденцию к аморфизации веществ рекомендуется делать растирание в жидкой среде — дистиллированной воде, спирте, ксилоле и др.

2. Тщательное перемешивание пробы и эталона достигается их совместным растиранием, просеиванием через сита, длительным перемешиванием в специальных мешалках.

3. Размеры пробы должны обеспечивать сохранение облучаемого объема при всех углах (см. § 2.2). Если это условие нарушается (малое количество вещества, малый коэффициент поглощения пробы), то погрешность определения концентраций будет наименьшей при однообразном приготовлении исследуемых проб.

4. Способность проб к преимущественной ориентации необходимо учитывать при упаковке вещества пробы в держатель образца (см. § 2.2). Избежать прессования можно при нанесении пробы в виде суспензии на подложку держателя образца [7], при припудривании слоя порошка на подложку с тонким слоем вазелина. Значительная разориентация пробы достигается при приготовлении кашицы — порошка пробы в спирте, быстрое улетучивание которого препятствует возникновению ориентации.

Предложены методы приготовления препарата, практически полностью исключающие ориентацию порошкового образца [11, 32, 33]. Модифицированный держатель образца (рис. 3.9) загружается с торцевой части, причем порошок пробы смешивается с мелкотертой пробкой, соотношение масс пробки и порошка устанавливается на опыте. На время упаковки стеклянная пластинка, прижатая жгутом, препятствует высыпанию порошка из держателя. После прессования порошка пластинка убирается, и порошок пробы удерживается за счет трения. Ориентация в поверхностном слое исключается и без использования разбавителя в виде пробки, если перед стеклом

поместить наждачную бумагу, обращенную грубой поверхностью к пробе.

Использование pulverизатора [34] позволяет получить пробу, свободную от преимущественной ориентации. Порошок (1 г) засыпается в небольшую емкость (10 см³), наполненную раствором полистирола (3—4%) в бензоле. Эта емкость привинчивается

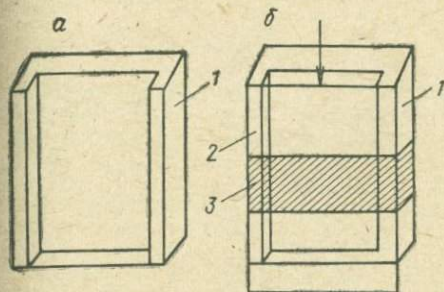


Рис. 3.9. Держатель образца для торцевой загрузки пробы.

а — общий вид; б — упаковка пробы (направление упаковки показано стрелкой). 1 — тело держателя; 2 — прижимное стекло; 3 — резиновый жгут.

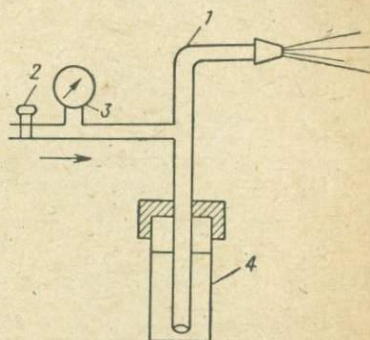


Рис. 3.10. Распылитель Флорке — Заалфельда для полной дезориентации пробы.

1 — pulverизатор; 2 — вентиль для перекрытия сжатого воздуха; 3 — манометр; 4 — емкость с пробой, растворенной в бензоле с загустителем (полистиролом).

к pulverизатору, и через систему продувается сжатый воздух (азот), причем давление регулируется в пределах 1—2 кгс/см². Струя направляется в ящик, находящийся на некотором расстоянии. После загустевания капельки собираются и крепятся в держателе образца (путем припудривания). На рис. 3.10 показана схема распылителя О. Флорке и Х. Заалфельда.

При выполнении изложенных требований к экспериментальной процедуре анализ концентраций в поликомпонентной системе методами количественного фазового анализа может быть выполнен с точностью 1—3%. Время на анализ одной пробы — 10—60 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М., ИЛ, 1961. 364 с.
2. Бардоши Д. Метод количественного минералогического анализа бокситов и латеритов с помощью рентгеновского дифрактометра. — «Литология и полезн. ископ.», 1968, № 6, с. 125—139.
3. Будько И. А. Методика рентгеновского количественного анализа халькопирита в медно-никелевых рудах. — «Обогащение руд», 1966, № 3, с. 39—42.
4. Герасимов В. Н., Лебедева Г. В., Франк-Каме-нецкий В. А. О возможности использования дифракции рентгеновских лучей для количественного анализа глинистых поликомпонентных систем. — В кн.: Вопр. минералогии осадочн. образований, кн. 7. Львов, 1966, с. 32—47.

5. Герасимов В. Н. К количественному анализу поликомпонентных систем. — «Уч. зап. Науч.-исслед. ин-та геологии Арктики», 1967, вып. 10, с. 223—226.

6. Герасимов В. Н. Возможности и ограничения безэталонового метода анализа бинарной системы. — «Аппаратура и методы рентген. анализа», 1970, вып. 7, с. 146—149.

7. Горбунова З. Н. Рентген-дифрактометрический метод определения карбонатов, кварца и других минералов осадка. — «Литология и полезн. ископ.», 1969, № 2, с. 125—130.

8. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., ИЛ, 1950. 572 с.

9. Дриц В. А. К методике количественного рентгеноструктурного фазового анализа. — «Зав. лаб.», 1958, № 5, с. 565—569.

10. Дриц В. А. О количественном фазовом рентгеновском анализе глинистых минералов. — «Кристаллография», 1961, № 6, вып. 4, с. 530—535.

11. Дьяконов Ю. С. О возможности количественного рентгенографического определения каолинита, гидрослюд и монтмориллонитов. — «Рентгенография минеральн. сырья», 1963, вып. 3, с. 85—106.

12. Завьялова Л. Л., Ивойлов А. С. Влияние размера частиц на результаты количественного рентгеновского фазового анализа. — «Зав. лаб.», 1965, 31, № 8, с. 986—989.

13. Завьялова Л. Л., Ивойлов А. С., Шаронова А. В. К методике прямого дифракционного метода количественного фазового анализа алюмокремниевых сплавов. — «Зав. лаб.», 1967, 33, № 3, с. 303—306.

14. Зевин Л. В., Хейкер Д. М. Рентгеновские методы исследования строительных материалов. М., ИЛ, 1965. 362 с.

15. Зеленова А. Ф., Герасимов В. Н. К методике изучения коллоидных осадков. — В кн.: Нов. методы изучения рассеян. органич. вещества. Л., 1971, с. 51—55.

16. Ивойлов А. С., Денисова Л. Л. Способ определения массового коэффициента ослабления рентгеновских лучей для порошковых материалов и растворов. — «Зав. лаб.», 1958, 24, № 5, с. 562—565.

17. Ивойлов А. С., Денисова Л. Л. Рентгеновский способ определения содержания кварца в минеральных смесях. — «Рентгенография минеральн. сырья», 1962, вып. 2, с. 17—22.

18. Калимник Б. К., Ушатинский И. Н. Об эффективной толщине образцов при дифрактометрическом анализе глин. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1969, 98, вып. 5, с. 625—627.

19. Миркин Л. И. Метод ионизационной регистрации в прикладном рентгеноструктурном анализе. — «Зав. лаб.», 1958, 24, № 5, с. 569—576.

20. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961. 863 с.

21. Смирнов Н. В., Дунин-Барковский И. В. Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений. М., «Наука», 1965. 511 с.

22. Торонов Н. А., Булак Л. Н. Курс минералогии, кристаллографии и петрографии с основами геологии. М., «Высшая школа», 1964. 487 с.

23. Уорсинг А., Геффнер Дж. Методы обработки экспериментальных данных. М., ИЛ, 1953. 348 с.

24. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М., Физматгиз, 1963. 380 с.

25. Alexander L., Klug H. P. Basic aspects of X-ray absorption. — Anal. Chem., 1948, № 10, p. 20.

26. Bezjak A. X-ray quantitative analysis of multiphase systems. — Groat. Chem. Acta, 1961, 33, p. 197—200.

27. Bezjak A., Fris-Gasesa T., Uzelac V. The quantitative X-ray analysis of bauxite — Groat. Chem. Acta, 1962, 34, p. 51—64.

28. Brindley G. W. Effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders. — Phil. Mag., 1945, 36, p. 347—369.

29. Buerger M. J. Crystal structure analysis, M. J. Buerger — John Wiley and Sons, Inc., N. Y. — Ld., 1967, p. 204—206.

30. Copeland L. E., Bragg R. H. Quantitative X-ray diffraction analysis. — Anal. Chem., 1958, 30, № 2, p. 196—201.

31. Diebold F. E., Lemish J., Hiltrop C. L. Determination of calcite, dolomite, quartz and clay content of carbonate rocks. — J. Sediment. Petrol., 1963, 33, № 1, p. 27—33.

32. Duwez P., Odell F. Quantitative analysis of cubic and monoclinic zirconia by X-ray diffraction. — J. Amer. Ceram. Soc., 1949, 32, № 5, p. 180—183.

33. Engelhardt W. Über die Möglichkeit der quantitativen Phasenanalyse von Tonen mit Röntgenstrahlen. — Z. Krist., 1955, 106, S. 430—459.

34. Flörke O. W., Saalfeld H. Preparation of texture free powder specimens. — Z. Krist., 1955, 106, S. 460—466.

35. Gibbs R. J. Quantitative X-ray diffraction analysis using clay mineral standards extracted from the samples to be analysed. — Clay Miner., 1967, 7, № 1, p. 79—90.

36. Klug H. P., Alexander L. E. X-ray diffraction procedures. N. Y., 1954. 716 p.

37. Leroux J., Lennox D. H., Kay K. Direct quantitative X-ray analysis. — Anal. Chem., 1953, 25, № 5, p. 740—743.

38. Naray-Szabo J., Peter E. Eine Röntgenkarte zur quantitativen Bestimmung von kristallinen Phasen mit dem Diffraktometer. — Tschermaks Min. u. Petrogr. Mitt., 1965, 3 Folge, X. S. 120—124.

39. Naray-Szabo J., Peter E. Die quantitative Phasenanalyse in Tonmineralforschung. — Acta Geol. Acad. Sci. Hung., 1967, 11, № 4, S. 347—356.

40. Peter E., Kalman A. Quantitative X-ray analysis of crystalline multicomponent systems. — Acta Chem. Acad. Sci. Hung., 1964, 41, № 4, p. 244—248.

41. Wiegmann J., Kronz G. Beitrag zur quantitativen Mineralanalyse von Tonen, Kaolinen und ähnlichen Gesteinen mittels röntgenographischer Methoden. — Berichte d. Deuts. Keram. Gesell., 1961, 38, № 7, S. 294—302.

42. Wilchinsky Z. W. Effect of crystal, grain and particle size on X-ray powder diffracted from powders. — Acta Cryst. 1951, № 4, p. 1—9.

ПРЕЦИЗИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЯЧЕЙКИ

Точность определения межплоскостных расстояний при фазовом анализе обычно не превосходит 0,1%. Под точными, или прецизионными, подразумеваются такие рентгеновские определения, точность которых на два-три порядка выше. Погрешность рядовых прецизионных определений составляет 0,01%, в некоторых случаях исследователи приводят точность 0,001%. В настоящее время количество работ, посвященных прецизионному определению параметров и анализу погрешности рентгеновских определений, настолько возросло, что можно говорить о новом разделе рентгеновских исследований — прецизионном определении параметров.

Большое количество проведенных работ по прецизионному определению параметров показывает, что небольшие изменения параметров, которые мы наблюдаем у одного вещества, обычно связаны с присутствием посторонних примесей, входящих в структуру кристалла. По характеру изменения параметров можно установить сотые и иногда тысячные доли процента изоморфной примеси в исследованных кристаллах. Это представляет большой интерес при минералогических исследованиях, поскольку содержание структурных примесей неразрывно связано с условиями кристаллизации (температурой, скоростью роста, давлением, химическим составом среды и т. д.) и, таким образом, является важным признаком структурного типоморфизма, характеризующим условия образования данного образца.

Кроме того, вхождение примесей влияет на свойства кристаллов, служит причиной появления напряжений, которые часто приводят к видимой трещиноватости, дислокационным нарушениям. Выяснение причин неравномерного вхождения примесей, связанных с изменениями условий роста, является важной задачей при исследовании природных и синтетических кристаллов.

§ 4.1. СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ И СЛУЧАЙНЫЕ ПОГРЕШНОСТИ (ФОТОМЕТОД)

Измерение положения дифракционного максимума содержит, как и всякий результат измерения, случайные и систематические погрешности.

Систематические погрешности — однонаправленные отклонения от истинного значения, которые могут быть исключены из результа-

тов измерения, если известны причины, их вызывающие. При рентгеновских исследованиях они могут быть обусловлены физическими и геометрическими факторами. Рассмотрим наиболее важные физические причины, связанные с особенностями взаимодействия рентгеновских лучей с веществом.

Поглощение. Существуют различные формулы для введения поправки на поглощение излучения веществом пробы в полученные рентгеновские данные. Можно рекомендовать [25] для оценки этой поправки формулу, предложенную А. Хадингом [21]:

$$\Delta\theta = Kr \cos^2 \theta, \quad (4.1)$$

где K — постоянная камеры; r — радиус столбика; θ — угол отражения.

При выводе формулы предполагается, что пучок параллелен и вещество сильно поглощает рентгеновское излучение. В действительности столбик вещества пропускает рентгеновские лучи, и смещение линии происходит в какое-то промежуточное положение. Эта поправка дает максимально возможное смещение линий в случае сильно поглощающего вещества.

Поправку на поглощение можно свести к минимуму в результате использования линий с большими углами отражения и тонких препаратов. Например, для отражений $\theta_{234} = 76,8^\circ$ и $\theta_{216} = 78,6^\circ$ кварца на медном излучении, радиус столбика $r = 0,16$ мм, вычисленные поправки по формуле (4.1) соответственно равны 0,003 и $0,002^\circ$.

Преломление. На границе воздух — кристалл преломление рентгеновских лучей незначительно. При прецизионных определениях максимально возможная поправка может быть введена по формуле [12]

$$d = d_{\text{изм}} (1 + \delta / \sin^2 \theta), \quad (4.2)$$

где d и $d_{\text{изм}}$ — исправленное и измеренное значения межплоскостного расстояния; $\delta = 2,71 \cdot 10^{-6} \rho \lambda^2 \frac{\sum Z}{\sum A}$; ρ — плотность исследованного вещества; λ — длина волны излучения; $\sum Z$ — сумма атомных номеров элементов, приходящихся на элементарную ячейку; $\sum A$ — сумма атомных масс элементов, приходящихся на элементарную ячейку.

Поправка не устраняется экстраполяцией, и ее следует вводить в полученный экстраполированный результат. Так как она влияет только на пятый десятичный знак параметра, имеет смысл вводить ее при особо точных определениях параметров.

Изменение температуры. В процессе съемки изменение температуры приводит к изменению параметров ячейки. Так, для свинца отклонение температуры на 1° изменяет параметр a на $0,00015 \text{ \AA}$. Поэтому при точных определениях необходимо учитывать температуру съемки и стремиться проводить ее, избегая больших колебаний температуры.

Горизонтальная и вертикальная расходимость первичного пучка. При использовании линий с большими углами скольжения и узких диафрагм расходимость пучка практически мало влияет на полученные результаты определения параметров.

К другой группе относятся систематические погрешности, вызванные геометрическими факторами.

Эффективный диаметр пленочного цилиндра. Может быть определен при асимметричном способе закладки пленки (см. § 2.1). Камеры для прецизионных определений должны иметь строго цилиндрическую поверхность и приспособление для фиксации пленки. Необходимо, чтобы ось вращения столбика совпадала с осью цилиндра, образуемого пленкой [6]. При съемке ось столбика совмещается с осью вращения камеры. Центрировку производят под микроскопом, добиваясь точного совмещения столбика с осью вращения камеры.

Рассмотренные основные систематические погрешности могут быть вычислены и поправки введены в окончательный результат. Более подробно другие возможные систематические погрешности рассмотрены в работах [12, 27].

Случайные погрешности. К другой группе относятся случайные погрешности, которые вызываются многими не известными нам причинами. Рассмотрим основные формулы, необходимые для расчета и оценки случайных погрешностей, связанных с неточностью измерения рентгенограмм [8, 17].

Наиболее широко распространенным является нормальный закон распределения случайных погрешностей, который характеризуется двумя параметрами: средним значением результатов измерений (средним арифметическим)

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k, \quad (4.3)$$

где n — количество измерений, и величиной средней квадратической погрешности отдельного измерения

$$\sigma_x = \sqrt{\sum_{k=1}^n \frac{(x_k - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (4.4)$$

Отдельные измерения x_k , отличающиеся от \bar{x} более чем на 3σ , считаются грубыми и при дальнейших вычислениях не используются. Погрешность результата оценивается средним квадратическим отклонением среднего арифметического

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}} = \sqrt{\sum_{k=1}^n \frac{(x_k - \bar{x})^2}{n(n-1)}}. \quad (4.5)$$

При оценке точности важно определить надежность результата измерений, или уровень его значимости α , т. е. вероятность того,

что истинное значение измеряемой величины попадает в данный доверительный интервал. Обычно для характеристики точности используют 95 или 99%-ный уровень значимости. При малом числе наблюдений обычно используют коэффициенты (критерий) Стьюдента t [13] (табл. 4.1) для оценки точности Δx при данном уровне значимости:

$$\Delta x = t \sigma_x. \quad (4.6)$$

ТАБЛИЦА 4.1

Коэффициенты Стьюдента t

n	Надежность α		n	Надежность α		n	Надежность α	
	95 %	99 %		95 %	99 %		95 %	99 %
3	4,30	9,92	9	2,31	3,36	35	2,03	2,73
4	3,18	5,84	10	2,26	3,25	40	2,02	2,70
5	2,78	4,60	15	2,14	2,98	50	2,01	2,68
6	2,57	4,03	20	2,09	2,86	60	2,00	2,66
7	2,45	3,71	25	2,06	2,80	70	1,99	2,65
8	2,36	3,50	30	2,05	2,76	∞	1,96	2,59

Конечный результат измерений

$$x = \bar{x} \pm \Delta x, \quad (4.7)$$

что означает, что истинное значение величины попадает в доверительный интервал $(\bar{x} - \Delta x, \bar{x} + \Delta x)$ с надежностью, равной α . При большом количестве наблюдений ($n \rightarrow \infty$) критерий Стьюдента стремится к коэффициентам нормального распределения.

Для оценки точности вводится также понятие относительной погрешности, которая обычно выражается в процентах:

$$\varepsilon = \pm \frac{\Delta x}{x} \cdot 100. \quad (4.8)$$

Если случайная погрешность оказывается сравнимой с погрешностью прибора δ , граница доверительного интервала определяется соотношением [8]

$$\Delta x = \sqrt{t^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{k_x}{3}\right)^2 \delta^2}, \quad (4.9)$$

где $k_x = t(\infty)$.

Вычисление окончательного результата следует приводить с числом значащих цифр, превышающих на единицу количество цифр, полученных при измерении. Для характеристики погрешности необходимо большое количество независимых определений измеряемой величины (например, использование дифрактометрического и пленочного методов, съемка различными лицами и т. д.), иначе не

исключена возможность, что оценивается лишь воспроизводимость данного метода.

Зная точность определения положения отдельных линий, можно оценить погрешность определения угла отражения $\Delta\theta$ и межплоскостного расстояния Δd . Предельная абсолютная погрешность вычисления межплоскостного расстояния равна дифференциалу функции $d = (\lambda/2) \sin \theta$ при постоянной λ — длине волны рентгеновского излучения:

$$|\Delta d| = |d \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta\theta|. \quad (4.10)$$

Относительная погрешность

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \left| \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta\theta \right| \quad (4.11)$$

Из выражения (4.10) видно, что Δd стремится к 0, если $\theta \rightarrow 90^\circ$. Точность определения параметра a в случае кубического кристалла

$$|\Delta a| = |a \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta\theta|. \quad (4.12)$$

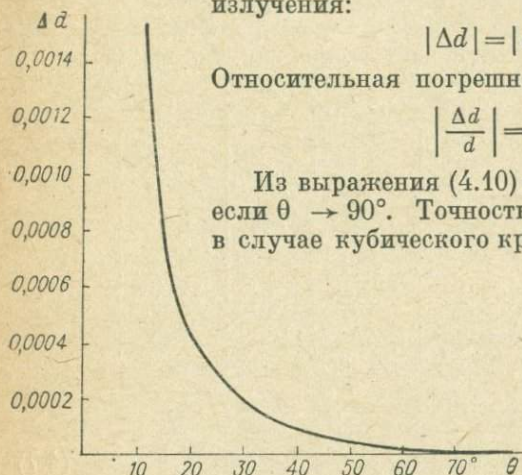


Рис. 4.1. Зависимость погрешности определения межплоскостного расстояния Δd от углов скольжения θ .

Медное излучение, $\Delta\theta = 0,01^\circ$.

(Точность определения параметров для кристаллов других сингоний рассмотрена в § 4.2.)

Следовательно, для получения более точных значений межплоскостных расстояний необходимо использовать линии с большими углами отражения. На рис. 4.1 приведен график зависимости абсолютной погрешности межплоскостного расстояния Δd от θ для $\Delta\theta = 0,01^\circ$ медного излучения.

Большинство систематических отклонений также уменьшается с увеличением углов скольжения. Однако для линий с углом отражения, близким к 90° , на рентгенограмме начинает сказываться эффект «естественной ширины» спектральной линии и преломления рентгеновских лучей, а также эффекты диффузионного фона, снижающие точность определения, в связи с этим точность определения постоянных при $\theta = 88$ и 81° практически одинакова. При прецизионных определениях подбирают рентгеновское излучение таким образом, чтобы в области углов отражения $70-80^\circ$ оказалось необходимое число дифракционных линий для определения параметров; в этом случае дублеты α_1 и α_2 отчетливо разрешаются. Измеряют положение линий α_1 .

По всей вероятности, в большинстве случаев нам не удастся проанализировать все погрешности определения, и в большинстве случаев мы характеризуем воспроизводимость результатов данного метода, а не реальную точность получаемых параметров. Работы

по определению параметров кремния, вольфрама и алмаза, проведенные в 1956 г. по инициативе Международного союза кристаллографов [24], показали, что расхождение параметров на порядок больше точности отдельного измерения. Эти работы позволили более детально проанализировать возможные погрешности определения параметров и рекомендовать методы их экспериментального устраниения.

§ 4.2. ЗАВИСИМОСТЬ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ НЕКУБИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК ОТ ИНДЕКСОВ ОТРАЖЕНИЯ

Абсолютная погрешность определения параметра некубической ячейки является функцией следующих переменных:

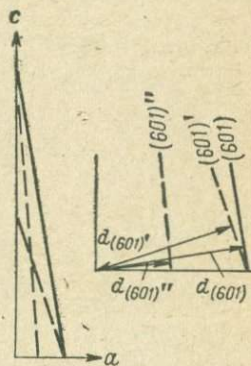
$$\Delta a' = f(\theta_i, \Delta\theta_i, a', h_k l_i), \quad (4.13)$$

где a' есть $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$.

Влияние индексов отражения на точность определения параметров ячейки иллюстрирует рис. 4.2, где в плоскости осей a и c ортогонального кристалла сплошной линией изображен след плоскости (601), а пунктиром — положение этой же плоскости в случаях уменьшения вдвое оси a — (601)'' или c — (601)'. Из сопоставления вели-

Рис. 4.2. Схема, иллюстрирующая разную чувствительность межплоскостного расстояния $d_{(601)}$ к изменению параметров a и c ортогонального кристалла.

Межплоскостные расстояния указаны на увеличенном рисунке справа.



чин d следует, что данное межплоскостное расстояние более чувствительно к изменению параметра a , чем c . Очевидно, что при прочих равных условиях наименьшая погрешность Δa получается при использовании рефлексов типа $(h00)$, минимальная погрешность Δc — по $(00l)$ и т. д.

Однако дебаеграмма некубического кристалла, особенно низкосимметричного, содержит густую сеть рефлексов, из которых лишь немногие индицируются однозначно. Последние зачастую принадлежат к общему типу. Поэтому в случае расчета параметров по минимальному числу рефлексов следует выбирать наиболее удачные из них, основываясь на анализе погрешностей $\Delta a'$.

Погрешности определения параметров ячейки

Предельная абсолютная погрешность определения функции приближенно равна ее дифференциалу. Погрешность определения параметра кубической ячейки дается выражением (2.7). Для некубических ячеек она принимает громоздкий вид, но упрощается при замене погрешностей $\Delta\theta$ на $\Delta(1/d^2)$ и расчленении операции по оценке погрешностей на несколько этапов [15]. В частности, для кубического кристалла, приняв $1/a^2 = A$, будем иметь

$$A = \frac{1/d^2}{h^2 + k^2 + l^2}$$

и

$$\Delta A = \frac{\Delta(1/d^2)}{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (4.14)$$

Для тетрагонального кристалла $1/d_1^2 = (h_1^2 + k_1^2)A + l_1^2 C$, $1/d_2^2 = (h_2^2 + k_2^2)A + l_2^2 C$, $A = (l_2^2 \cdot 1/d_1^2 - l_1^2 \cdot 1/d_2^2) / \Delta$ и

$$\Delta A = \frac{|l_2^2 \cdot \Delta(1/d_1^2)| + |l_1^2 \cdot \Delta(1/d_2^2)|}{\Delta}; \quad \Delta A = \frac{\sum_{i \neq j}^2 |l_j^2 \cdot \Delta(1/d_i^2)|}{\Delta}. \quad (4.15)$$

Схематически, по аналогии с выражением (4.14)

$$\Delta A' = \frac{\sum_{i=1}^n |\Delta_i \cdot \Delta(1/d_i^2)|}{\Delta}, \quad (4.16)$$

где $\Delta = \begin{vmatrix} h_1^2 + k_1^2 & l_1^2 \\ h_2^2 + k_2^2 & l_2^2 \end{vmatrix}$ — функция индексов hkl (определитель системы);

Δ_i — коэффициенты при величинах $1/d_i^2$, полученные в результате решения системы уравнений.

Выражение (4.16) дает значение предельной погрешности измерения параметра A' . Оно учитывает те крайние варианты, при которых все входящие в него случайные отклонения $\Delta(1/d^2)$ имеют одинаковый знак. Вероятность последнего тем меньше, чем большее количество величин участвует в расчете. В общем случае, когда параметр ячейки определяют по нескольким (до шести) рефлексам, предельная погрешность параметра может оказаться резко завышенной.

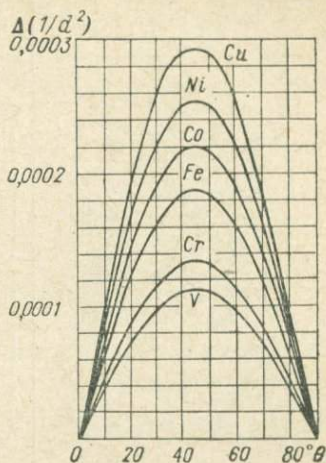
В соответствии с законом сложения независимых случайных погрешностей выражение (4.16) принимает вид

$$\Delta A' = \left[\sum_{i=1}^n [\Delta_i \cdot \Delta(1/d_i^2)]^2 \right]^{1/2} / \Delta. \quad (4.17)$$

Схематическая формула (4.17) справедлива для ячейки любой симметрии, если под A' подразумевать A, B, C, D, E, F (табл. 4.2, графы 1—3). Ниже она будет раскрыта для различных ячеек.

Рис. 4.3. Графики зависимости погрешности $\Delta (1/d^2)$ от угла θ при $\Delta\theta = 0,01^\circ$ для разных анодов.

Если $\Delta\theta = n \cdot 0,01^\circ$, то величину $\Delta (1/d^2)$, полученную с графика, умножают на n .



Значения $\Delta (1/d^2)$ в функции от $\Delta\theta$ и θ можно определить графически по рис. 4.3, а $\Delta a'$ в функции от $\Delta A'$ и A' (или a') — по рис. 4.4.

Табл. 4.2 содержит данные, необходимые для оценки погрешностей определения параметров ячейки любой симметрии. В ее первой половине (графы 1—3) приведены основные формулы рентгеновской

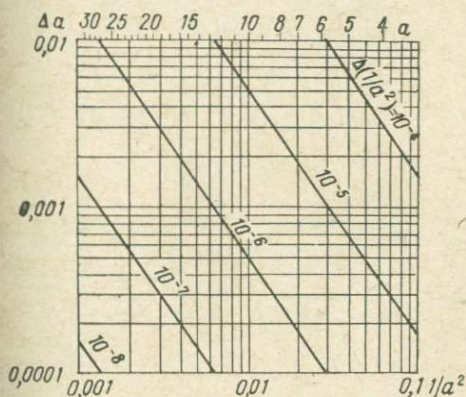


Рис. 4.4. Графики зависимости между величинами $\Delta(1/a^2)$, $1/a^2$ (или a) и Δa , упрощающие переход от погрешности $\Delta (1/a^2)$ к погрешности Δa .

Например, $\Delta(1/a^2) = 3 \cdot 10^{-5}$, $a \approx 5 \text{ \AA}$, $\Delta a = 3 \cdot 0,0006 \approx 0,002 \text{ \AA}$.

кристаллографии, во второй (графы 4—6) — выражения для погрешностей, которые получены путем дифференцирования данных графы 3. Графа 4 содержит формулы для оценки погрешностей промежуточных величин A, B, C, D, E, F , графа 5 — погрешности параметров обратной решетки, которые могут потребоваться при оценке погрешностей параметров прямой решетки (графа 6). Ниже указаны особенности оценки погрешностей параметров некубических ячеек.

Формулы для оценки погрешностей определения параметров ячейки кристаллов

Сингония	Формы квадратичной зависимости	Связь между параметрами прямой (a, b, c, α, β, γ) и обратной (a*, b*, c*, α*, β*, γ*) решеток
Тетрагональная	$\frac{1}{d^2} = (h^2 + k^2) A + l^2 C$	
Гексагональная и тригональная	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) A + l^2 C$	
Ромбическая	$\frac{1}{d^2} = h^2 A + k^2 B + l^2 C$	
Моноклиная (β > 90°)	$\frac{1}{d^2} = h^2 A + k^2 B + l^2 C + h l E$	$A = a^{*2} = \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta}; \quad a = \frac{1}{A^{1/2} \sin \beta}$ $C = c^{*2} = \frac{1}{c^2 \sin^2 \beta}; \quad c = \frac{1}{C^{1/2} \sin \beta}$ $E = \frac{2 \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}; \quad \beta = \arccos \left(\frac{1}{2} E \cdot a \sin \beta \cdot c \sin \beta \right)$
Триклинная	$\frac{1}{d^2} = h^2 A + k^2 B + l^2 C + k l D + h l E + h k F$	$A = a^{*2} = \left(\frac{bc \sin \alpha}{V} \right)^2; \quad a = \frac{b^* c^* \sin \alpha^*}{V^*} = \frac{\sin \alpha^*}{\alpha^* \mu^*}$ $B = b^{*2} = \left(\frac{ac \sin \beta}{V} \right)^2; \quad b = \frac{a^* c^* \sin \beta^*}{V^*} = \frac{\sin \beta^*}{b^* \mu^*}$ $C = c^{*2} = \left(\frac{ab \sin \gamma}{V} \right)^2; \quad c = \frac{a^* b^* \sin \gamma^*}{V^*} = \frac{\sin \gamma^*}{c^* \mu^*}$ $\mu^* = 1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^* ^{1/2}$

разных сингоний

Погрешности определения величин A, B, C, D, E, F	Погрешности определения параметров	
	обратной решетки	прямой решетки
$\Delta A' = \frac{\left \sum_{i=1}^n \Delta l_i \cdot \Delta l d_i^2 \right ^{1/2}}{\Delta}$ <p>(A' есть A, B, C, D, E, F)</p> <p>Переход Δθ → Δ $\frac{1}{d^2}$ по рис. 4.3</p>	$\frac{\Delta a^{*'}}{a^{*'}} = \frac{\Delta A'}{2A'}$ <p>(a*' есть a*, b*, c*)</p>	<p>Переход ΔA' → Δa' по рис. 4.4 (A' есть A, B, C; a' есть a, b, c)</p> $\Delta a = a \left(\left \frac{\Delta A}{2A} \right + \operatorname{ctg} \beta \Delta \beta \right)$ $\Delta c = c \left(\left \frac{\Delta C}{2C} \right + \operatorname{ctg} \beta \Delta \beta \right)$
		$\Delta \beta^* = \Delta \beta = \operatorname{ctg} \beta \left(\left \frac{\Delta E}{E} \right + \left \frac{\Delta A}{2A} \right + \left \frac{\Delta C}{2C} \right \right)$ $\Delta a = a \left(\left \frac{\Delta A}{2A} \right + \left \operatorname{ctg} \alpha^* \Delta \alpha^* - \frac{\Phi_1^*}{\mu^{*2}} \Delta \alpha^* \right + \left \frac{\Phi_2^*}{\mu^{*2}} \Delta \beta^* \right + \left \frac{\Phi_3^*}{\mu^{*2}} \Delta \gamma^* \right \right)$ $\Delta b = b \left(\left \frac{\Delta B}{2B} \right + \left \operatorname{ctg} \beta^* \Delta \beta^* - \frac{\Phi_2^*}{\mu^{*2}} \Delta \beta^* \right + \left \frac{\Phi_1^*}{\mu^{*2}} \Delta \alpha^* \right + \left \frac{\Phi_3^*}{\mu^{*2}} \Delta \gamma^* \right \right)$ $\Delta c = c \left(\left \frac{\Delta C}{2C} \right + \left \operatorname{ctg} \gamma^* \Delta \gamma^* - \frac{\Phi_3^*}{\mu^{*2}} \Delta \gamma^* \right + \left \frac{\Phi_1^*}{\mu^{*2}} \Delta \alpha^* \right + \left \frac{\Phi_2^*}{\mu^{*2}} \Delta \beta^* \right \right)$
		$\Phi_1^* = \sin \alpha^* (\cos \alpha^* - \cos \beta^* \cos \gamma^*)$ $\Phi_2^* = \sin \beta^* (\cos \beta^* - \cos \alpha^* \cos \gamma^*)$ $\Phi_3^* = \sin \gamma^* (\cos \gamma^* - \cos \alpha^* \cos \beta^*)$

Сингония	Формы квадратичной зависимости	Связь между параметрами прямой ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) и обратной ($a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$) решеток
		$D = 2b^*c^* \cos \alpha^*; \quad \alpha^* = \arccos \frac{D}{2b^*c^*};$ $\alpha = \arccos \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*}$ $E = 2a^*c^* \cos \beta^*; \quad \beta^* = \arccos \frac{E}{2a^*c^*};$ $\beta = \arccos \frac{\cos \alpha^* \cos \gamma^* - \cos \beta^*}{\sin \alpha^* \sin \gamma^*}$ $F = 2a^*b^* \cos \gamma^*; \quad \gamma^* = \arccos \frac{F}{2a^*b^*};$ $\gamma = \arccos \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*}$ $V = abc (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$

Ортогональные и гексагональные кристаллы.

1. Переход $\Delta\theta \rightarrow \Delta(1/d^2)$ по рис. 4.3.
2. Расчет погрешностей $\Delta A, \Delta B, \Delta C$:

тетрагональная сингония

$$\Delta A = \frac{\left| \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^2 \left| \Delta(1/d_i^2) l_j^2 \right|^2 \right|^{1/2}}{\Delta}; \quad \Delta C = \frac{\left| \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^2 \left| \Delta(1/d_i^2) (h_j^2 + k_j^2) \right|^2 \right|^{1/2}}{\Delta};$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} h_1^2 + k_1^2 & l_1^2 \\ h_2^2 + k_2^2 & l_2^2 \end{vmatrix};$$

(4.18)

Погрешности определения величин A, B, C, D, E, F	Погрешности определения параметров	
	обратной решетки	прямой решетки
}	$\Delta \alpha^* = \text{ctg } \alpha^* \left(\left \frac{\Delta D}{D} \right + \left \frac{\Delta B}{2B} \right + \left \frac{\Delta C}{2C} \right \right);$ $\Delta \alpha = \text{cosec } \alpha \left(\left \frac{\Delta \alpha^* \sin \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*} \right + \frac{ \Delta \beta^* \varphi_3^* + \Delta \gamma^* \varphi_2^* }{\sin^2 \beta^* \sin^2 \gamma^*} \right)$	
	$\Delta \beta^* = \text{ctg } \beta^* \left(\left \frac{\Delta E}{E} \right + \left \frac{\Delta A}{2A} \right + \left \frac{\Delta C}{2C} \right \right);$ $\Delta \beta = \text{cosec } \beta \left(\left \frac{\Delta \beta^* \sin \beta^*}{\sin \alpha^* \sin \gamma^*} \right + \frac{ \Delta \alpha^* \varphi_3^* + \Delta \gamma^* \varphi_1^* }{\sin^2 \alpha^* \sin^2 \gamma^*} \right)$	
	$\Delta \gamma^* = \text{ctg } \gamma^* \left(\left \frac{\Delta F}{F} \right + \left \frac{\Delta A}{2A} \right + \left \frac{\Delta B}{2B} \right \right);$ $\Delta \gamma = \text{cosec } \gamma \left(\left \frac{\Delta \gamma^* \sin \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*} \right + \frac{ \Delta \alpha^* \varphi_2^* + \Delta \beta^* \varphi_1^* }{\sin^2 \alpha^* \sin^2 \beta^*} \right)$	

гексагональная сингония

$$\Delta A = \frac{3/4 \left| \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^2 \left| \Delta(1/d_i^2) l_j^2 \right|^2 \right|^{1/2}}{\Delta};$$

$$\Delta C = \frac{\left| \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^2 \left| \Delta(1/d_i^2) (h_j^2 + h_j k_j + k_j^2) \right|^2 \right|^{1/2}}{\Delta}; \quad \Delta = \begin{vmatrix} h_1^2 + h_1 k_1 + k_1^2 & l_1^2 \\ h_2^2 + h_2 k_2 + k_2^2 & l_2^2 \end{vmatrix};$$

(4.19)

$$\begin{aligned}
 \Delta A &= \frac{\sum_{\substack{i, j, s=1 \\ i \neq j \neq s}}^3 \left| \Delta(1/d_i^2) \begin{vmatrix} k_j^2 & l_j^2 \\ k_s^2 & l_s^2 \end{vmatrix} \right|^2}{\Delta}^{1/2}; \\
 \Delta B &= \frac{\sum_{\substack{i, j, s=1 \\ i \neq j \neq s}}^3 \left| \Delta(1/d_i^2) \begin{vmatrix} h_j^2 & l_j^2 \\ h_s^2 & l_s^2 \end{vmatrix} \right|^2}{\Delta}^{1/2}; \\
 \Delta C &= \frac{\sum_{\substack{i, j, s=1 \\ i \neq j \neq s}}^3 \left| \Delta(1/d_i^2) \begin{vmatrix} h_j^2 & k_j^2 \\ h_s^2 & k_s^2 \end{vmatrix} \right|^2}{\Delta}^{1/2}; \quad \Delta = \begin{vmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 \\ h_3^2 & k_3^2 & l_3^2 \end{vmatrix}.
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

3. Переход $\Delta A^* \rightarrow \Delta a^*$ по рис. 4.4. Здесь A^* есть A, B, C ; a^* есть a, b, c .

Моноклинные кристаллы.

1. Переход $\Delta \theta \rightarrow \Delta(1/d^2)$ по рис. 4.3.

2. Расчет погрешностей $\Delta A, \Delta B, \Delta C, \Delta E$:

$$\begin{aligned}
 \Delta A &= \frac{\sum_{\substack{i, j, s, t=1 \\ i \neq j \neq s \neq t}}^4 \left| \Delta(1/d_i^2) \begin{vmatrix} k_j^2 & l_j^2 & h_j l_j \\ k_s^2 & l_s^2 & h_s l_s \\ k_t^2 & l_t^2 & h_t l_t \end{vmatrix} \right|^2}{\Delta}^{1/2}; \\
 \Delta B &= \frac{\sum_{\substack{i, j, s, t=1 \\ i \neq j \neq s \neq t}}^4 \left| \Delta(1/d_i^2) \begin{vmatrix} h_j^2 & l_j^2 & h_j l_j \\ h_s^2 & l_s^2 & h_s l_s \\ h_t^2 & l_t^2 & h_t l_t \end{vmatrix} \right|^2}{\Delta}^{1/2}; \\
 \Delta C &= \frac{\sum_{\substack{i, j, s, t=1 \\ i \neq j \neq s \neq t}}^4 \left| \Delta(1/d_i^2) \begin{vmatrix} h_j^2 & k_j^2 & h_j l_j \\ h_s^2 & k_s^2 & h_s l_s \\ h_t^2 & k_t^2 & h_t l_t \end{vmatrix} \right|^2}{\Delta}^{1/2}; \\
 \Delta E &= \frac{\sum_{\substack{i, j, s, t=1 \\ i \neq j \neq s \neq t}}^4 \left| \Delta(1/d_i^2) \begin{vmatrix} h_j^2 & k_j^2 & l_j^2 \\ h_s^2 & k_s^2 & l_s^2 \\ h_t^2 & k_t^2 & l_t^2 \end{vmatrix} \right|^2}{\Delta}^{1/2}; \quad \Delta = \begin{vmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & h_1 l_1 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 & h_2 l_2 \\ h_3^2 & k_3^2 & l_3^2 & h_3 l_3 \\ h_4^2 & k_4^2 & l_4^2 & h_4 l_4 \end{vmatrix}
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

3. Переходы $\Delta B \rightarrow \Delta b$, $\Delta A = \Delta(a \sin \beta)$, $\Delta C \rightarrow \Delta(c \sin \beta)$ по рис. 4.4.

4. Оценка погрешности $\Delta\beta$ (в радианах, табл. 4.2, графа 6).

5. Оценка погрешностей Δa и Δc (табл. 4.2, графа 6).

Триклинные кристаллы.

1. Переход $\Delta\theta \rightarrow \Delta(1/d^2)$ по рис. 4.3.

2. Оценка погрешностей ΔA , ΔB , ΔC , ΔD , ΔE , ΔF по выражениям, аналогичным следующему:

$$\Delta A = \frac{\sum_{\substack{i,j,s,t,u,v=1 \\ i \neq j \neq s \neq t \neq u \neq v}}^6 \Delta(1/d_i^2)}{\Delta} \left\{ \begin{array}{l} k_j^2 \quad l_j^2 \quad k_j l_j \quad h_j l_j \quad h_j k_j \\ k_s^2 \quad l_s^2 \quad k_s l_s \quad h_s l_s \quad h_s k_s \\ k_t^2 \quad l_t^2 \quad k_t l_t \quad h_t l_t \quad h_t k_t \\ k_u^2 \quad l_u^2 \quad k_u l_u \quad h_u l_u \quad h_u k_u \\ k_v^2 \quad l_v^2 \quad k_v l_v \quad h_v l_v \quad h_v k_v \end{array} \right\}^{1/2} ; \quad (4.22)$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & k_1 l_1 & h_1 l_1 & h_1 k_1 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 & k_2 l_2 & h_2 l_2 & h_2 k_2 \\ h_3^2 & k_3^2 & l_3^2 & k_3 l_3 & h_3 l_3 & h_3 k_3 \\ h_4^2 & k_4^2 & l_4^2 & k_4 l_4 & h_4 l_4 & h_4 k_4 \\ h_5^2 & k_5^2 & l_5^2 & k_5 l_5 & h_5 l_5 & h_5 k_5 \\ h_6^2 & k_6^2 & l_6^2 & k_6 l_6 & h_6 l_6 & h_6 k_6 \end{vmatrix} .$$

Поскольку $\Delta a \sim \Delta A$ (см. табл. 4.2, графу 6), то выражение (4.22) раскрывает зависимость (4.13) погрешности определения параметра ячейки от угла отражения θ_i , точности его измерения $\Delta\theta_i$, индексов интерференции $h_i k_i l_i$ используемых рефлексов и величины параметров ячейки [напомним, что в выражении (4.22) $\Delta(1/d^2) = 4 \sin 2\theta \times \Delta\theta/\lambda^2$].

3. Оценка погрешностей определения параметров обратной решетки (см. табл. 4.2, графу 5).

4. Оценка погрешностей определения параметров прямой решетки (см. табл. 4.2, графу 6).

А. И. Заславский [5] ввел понятие «эффективный» угол θ для характеристики погрешности параметра, рассчитанного по системе уравнений. Например, для тетрагональной ячейки по аналогии с $\Delta a/a = -\text{ctg } \theta \cdot \Delta\theta$ при $\Delta\theta_1 \approx \Delta\theta_2 = \Delta\theta$ можно показать, что

$$\frac{\Delta a}{a} = \Phi_a \Delta\theta, \quad \Phi_a = \frac{1}{2} \left| \frac{l_1^2 \sin 2\theta_2 + l_2^2 \sin 2\theta_1}{l_1^2 \sin^2 \theta_2 - l_2^2 \sin^2 \theta_1} \right| ;$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \Phi_c \Delta\theta, \quad \Phi_c = \frac{1}{2} \left| \frac{(h_1^2 + k_1^2) \sin 2\theta_2 + (h_2^2 + k_2^2) \sin 2\theta_1}{(h_1^2 + k_1^2) \sin^2 \theta_2 - (h_2^2 + k_2^2) \sin^2 \theta_1} \right| .$$

Значения Φ_a и Φ_c , которые удобно назвать «факторами погрешности», по смыслу аналогичны величине $\text{ctg } \theta$ в приведенной выше формуле. Приняв $\Phi = \text{ctg } \theta$, можно рассчитать «эффективный» угол θ — угол отражения рефлекса $h00$ или $00l$, дающего такую же погрешность параметра. В лучшем случае θ будет промежуточным между θ_1 и θ_2 . При неудачном выборе рефлексов его значение может стать много меньшим. Например, при определении параметров тетрагональной ячейки β -олова по рефлексам $\theta_{503} = 79,017^\circ$ и $\theta_{271} = 82,564^\circ$ (Cu $K_{\alpha 1}$) получены значения $\Phi_a = 0,175$, т. е. $\theta_a = 80^\circ$ и $\Phi_c = 0,5$, т. е. $\theta_c = 63,5^\circ$. В работе А. И. Заславского [5] факторы Φ раскрыты также для гексагональной и ромбической ячеек.

Погрешности рационально рассчитывать на ЭВМ. Составлена [1] программа на языке Алгол-60 для расчета параметров ячейки прямой $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, V$ и обратной $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ решеток и погрешностей их определения $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta \alpha, \Delta \beta, \Delta \gamma, \Delta a^*, \Delta b^*, \Delta c^*, \Delta \alpha^*, \Delta \beta^*, \Delta \gamma^*$ для общего случая триклинной ячейки по формулам, приведенным в табл. 4.2, (4.22) и аналогичным, где $\Delta(1/d^2) = 4\Delta\theta \sin 2\theta/\lambda^2$ получают путем дифференцирования уравнения Брегга — Вульфа. В качестве исходных данных задают приближенные значения параметров ячейки с одной-двумя значащими цифрами, длину волны излучения, индексы отражения рефлексов, углы отражения 2θ и погрешности их измерения $\Delta\theta$.

Выбор рефлексов для определения параметров ячейки

Параметры некубической ячейки рассчитывают из системы нескольких уравнений. Погрешности параметров минимальны в тех случаях, когда каждое уравнение наиболее чувствительно к одному параметру и за каждый параметр ячейки в системе «ответственно» одно уравнение. Анализ приведенных выше формул для $\Delta a'$ позволяет дать следующие рекомендации по выбору рефлексов для определения параметров ячейки [2].

Частный случай ($a \approx b \approx c, \alpha \approx \beta \approx \gamma$). Для точного определения длины a необходим рефлекс, удовлетворяющий условию $k \ll \ll h \gg l$, для $b - h \ll k \gg l$, для $c - h \ll l \gg k$. Для точного определения угла α требуется рефлекс с соотношением индексов $k \cdot l \gg h$ при $k \approx l$, для $\beta - h \cdot l \gg k$ при $h \approx l$, для $\gamma - h \cdot k \gg l$ при $h \approx k$.

Общий случай. При резком различии величины параметров рекомендации по выбору рефлексов усложняются. В частности, условие для наиболее точного определения длины a принимает вид $kb^* \ll ha^* \gg lc^*$ и означает, что нормаль к плоскости (hkl) должна совпадать с направлением определяемого вектора обратной решетки a^* либо приближаться к нему. Для точного определения угла α условие выбора рефлексов состоит в том, что $k \cdot l$ максимально при h минимальном и $kb^* \approx lc^*$ и означает, в частности, что нормаль к выбранной плоскости (hkl) должна быть биссектрисой определяемого угла или приближаться к ней.

В табл. 4.3 приведены оптимальные сочетания рефлексов для определения параметров ячейки различной симметрии. В конкретных

ТАБЛИЦА 4.3

Рекомендации по выбору рефлексов для определения параметров некубических ячеек

Сингония	Определяемый параметр					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
Триклинная	$kb^* \ll ha^* \gg lc^*$	$ha^* \ll kb^* \gg lc^*$	$ha^* \ll lc^* \gg kb^*$	$k \cdot l = \max$ при $h = \min$ и $kb^* \approx lc^*$	$h \cdot l = \max$ при $k = \min$ и $ha^* \approx$ $\approx lc^*$ То же	$h \cdot k = \max$ при $l = \min$ и $ha^* \approx kb^*$
Моноклинная	$kb^* \ll ha^* \gg lc^*$	$ha^* \ll kb^* \gg lc^*$	$ha^* \ll lc^* \gg kb^*$	—	То же	—
Ромбическая	$kb^* \ll ha^* \gg lc^*$	$ha^* \ll kb^* \gg lc^*$	$ha^* \ll lc^* \gg kb^*$	—	—	—
Тетрагональная	$(h^2 + k^2)^{1/2} a^* \gg lc^*$		$(h^2 + k^2)^{1/2} a^* \ll lc^*$	—	—	—
Гексагональная	$(h^2 + hk + k^2)^{1/2} a^* \gg lc^*$		$(h^2 + hk + k^2)^{1/2} a^* \ll lc^*$	—	—	—

ТАБЛИЦА 4.4

Исходные данные для расчета погрешностей определения параметров моноклинной ячейки бадделента

 $a \approx 5.1$, $b \approx 5.2$, $c \approx 5.3$, $a \sin \beta \approx 5.0$, $c \sin \beta \approx 5.2 \text{ \AA}$, $\beta \approx 80.8^\circ$

<i>hkl</i>	$\theta_{Cu K\alpha}$	$\Delta\theta$	$\Delta(1/d^2)$	<i>hkl</i>	$\theta_{Cu K\alpha}$	$\Delta\theta$	$\Delta(1/d^2)$	<i>hkl</i>	$\theta_{Cu K\alpha}$	$\Delta\theta$	$\Delta(1/d^2)$
111	14.10	0.01	0,00014 ₅	202	22,78	0.01	0,00021 ₅	31 $\bar{1}$	31,44	0.01	0,00026 ₅
11 $\bar{1}$	15,75	0.01	0,00015 ₅	20 $\bar{2}$	27,07	0.01	0,00024	420	42,48	0.01	0,00029
002	17,10	0.01	0,00017	113	27,81	0.01	0,00024 ₅	304	43,12	0.01	0,00029
020	17,20	0.01*	0,00017	11 $\bar{2}$	30,71	0.01	0,00026	015	48,53	0.01	0,00029
200	17,67	0.01	0,00017	213	31,01	0.01	0,00026	061	64,03	0.01	0,00023

* При комнатной температуре измерению положения рефлекса 020 мешает расположенный рядом на дебаграмме рефлекс 002, поэтому $\Delta\theta_{020} > 0,01^\circ$. При температуре выше 200°C эти рефлексы разрешаются.

случаях после подбора нескольких сочетаний лучшее из них определяют путем расчета погрешностей.

Целесообразно каждый параметр ячейки определять из нескольких удачных сочетаний рефлексов и брать среднее значение. Поскольку такие определения обычно неравноточны, то рассчитывают средневзвешенное значение параметра

$$\bar{a}' = \frac{\sum_{i=1}^n \omega_i a'_i}{\sum_{i=1}^n \omega_i} \quad (4.22a)$$

Веса ω_i отдельных определений параметров a'_i обратно пропорциональны погрешностям определений: $\omega_i = 1/\Delta a'_i$. Для расчета средневзвешенного значения параметра используют лишь независимые сочетания рефлексов. Например, в сочетаниях 200, 020, 002, 111, $11\bar{1}$ и 200, 020, 002, 202, $20\bar{2}$ параметр b моноклинной ячейки определяется по одному и тому же рефлексу 020, параметр a главным образом по 200, параметр c — по 002. Следовательно, эти сочетания рефлексов не являются независимыми относительно параметров a , b и c , поэтому для расчета средневзвешенных значений \bar{a} , \bar{b} и \bar{c} используют лишь одно наиболее удачное из этих сочетаний, в данном случае второе. Параметр β в первом сочетании рассчитывают главным образом по рефлексам 111 и $11\bar{1}$, во втором — по 202 и $20\bar{2}$, т. е. сочетания независимы. Оба сочетания используют для расчета величины $\bar{\beta}$.

ТАБЛИЦА 4.5

Параметры моноклинной ячейки бадделита и погрешности их определения по разным сочетаниям рефлексов

Номер сочетания рефлексов	hkl	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β
1	200, 020, 002, 111	$5,146 \pm 0,005$	$5,214 \pm 0,003$	$5,312 \pm 0,005$	$80,77 \pm 0,13^\circ$
2	200, 020, 002, 111 , $11\bar{1}$	$5,146 \pm 0,004$	$5,214 \pm 0,003$	$5,312 \pm 0,004_5$	$80,76 \pm 0,09$
3	200, 020, 002, 202	$5,146 \pm 0,004$	$5,214 \pm 0,003$	$5,312 \pm 0,004$	$80,76 \pm 0,07$
4	200, 020, 002, 202, $20\bar{2}$	$5,146 \pm 0,003$	$5,214 \pm 0,003$	$5,311 \pm 0,004$	$80,78 \pm 0,04$
5	$31\bar{1}$, 213, 113, $11\bar{3}$	$5,138 \pm 0,012$	$5,345 \pm 0,131$	$5,302 \pm 0,014$	$80,76 \pm 0,09$
6	420, 061, 015, 202	$5,1447 \pm 0,0019$	$5,2163 \pm 0,0005$	$5,3158 \pm 0,0016$	$80,78 \pm 0,05$
7	420, 061, 015, 304	$5,1446 \pm 0,0016$	$5,2163 \pm 0,0005$	$5,3154 \pm 0,0013$	$80,81 \pm 0,03$

Пример. Для определения параметров моноклинной ячейки бадделейта (ZrO_2) требуется выбрать на дебаеграмме (ASTM, 13-307) сочетания неналоженных рефлексов с удачными индексами, по возможности максимальными углами отражения θ и минимальными погрешностями их измерения $\Delta\theta$ (примем, что имеющимся экспериментальным возможностям: съемка с внутренним стандартом на дифрактометре ДРОН-1 со скоростями движения счетчика 0,5 град/мин и ленты 1200 мм/ч — отвечает точность измерения положения рефлексов $\Delta\theta = 0,01^\circ$).

В каждом из выбранных сочетаний (см. табл. 4.5, графу 2) на первом месте стоит рефлекс, удачный для определения параметра a , на втором — для b , на третьем — для c , последующие один или два рефлекса — для угла β .

Исходные данные для расчета погрешностей определения параметров ячейки бадделейта приведены в табл. 4.4, а результаты расчета — в табл. 4.5. Ход расчета проследим на примере сочетания рефлексов 420 (i), 061 (j), 015 (s) и 304 (t) (строка 7, табл. 4.5).

По формуле (4.21) имеем

$$\Delta A = \left\| \left\| \begin{array}{ccc} 36 & 1 & 0 \\ 1 & 25 & 0 \\ 0 & 16 & 12 \end{array} \right\|^2 + \left\| \begin{array}{ccc} 4 & 0 & 0 \\ 1 & 25 & 0 \\ 0 & 16 & 12 \end{array} \right\|^2 + \right. \\ \left. + \left\| \begin{array}{ccc} 4 & 0 & 0 \\ 36 & 1 & 0 \\ 0 & 16 & 12 \end{array} \right\|^2 + \right. \\ \left. + \left\| \begin{array}{ccc} 4 & 0 & 0 \\ 36 & 1 & 0 \\ 1 & 25 & 0 \end{array} \right\|^2 \right)^{1/2} : \left\| \begin{array}{cccc} 16 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 36 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 25 & 0 \\ 9 & 0 & 16 & 12 \end{array} \right\| = 0,000018.$$

Аналогично $\Delta B = 0,000006$, $\Delta C = 0,000012$, $\Delta E = 0,000032$.

По графику (рис. 4.4) выполняем переход $\Delta A \rightarrow \Delta (a \sin \beta)$. При $a \sin \beta \approx 5,1 \text{ \AA}$ на $\Delta A = 0,000018$ с графика получим $\Delta (a \sin \beta) = 0,0006$. Следовательно, на $\Delta A = 0,000018$ имеем $\Delta (a \sin \beta) = 0,0006 \cdot 1,8 \approx 0,001$. Аналогично снимаем с графика значения Δb и $\Delta (c \sin \beta)$.

По формулам для моноклинной ячейки (см. табл. 4.2, графу 6) рассчитываем значения $\Delta\beta$, Δa , Δc .

Величины погрешностей (табл. 4.5) показывают, что среди выбранных сочетаний рефлексов имеются две удачные группы: строки 1—4 — для экспрессной оценки параметров ячейки по доступным малоугловым рефлексам и строки 6—7 — для прецизионного определения параметров по рефлексам со средними углами отражения. Вариант 5 неприемлем, поскольку в нем отсутствует рефлекс, чувствительный к параметру b (с большим произведением kb^*), и все рефлексы принадлежат к общему типу.

Средние значения параметров рассчитываем по независимым сочетаниям рефлексов. В первой группе наиболее удачным является сочетание 4, во второй — 7. Рассчитанное по ним средневзвешенное значение параметра [формула (4.22a)] равно $\bar{a} = (0,25 \cdot 5,146 + 0,62 \cdot 5,1446) \cdot 10^{-3} / (0,87 \cdot 10^{-3}) = 5,1450 \text{ \AA}$. Аналогично $\bar{b} = 5,2160 \text{ \AA}$, $\bar{c} = 5,3146 \text{ \AA}$.

Рефлексы набора 5 неудачны для определения параметров ячейки, поэтому затраты труда на измерение их точного положения неоправданны. Однако если такие измерения проведены, то определенные по ним значения параметров ячейки можно использовать для расчета средневзвешенных значений

где B — вектор-столбец наблюдений; X — вектор-строка неизвестных параметров; A — матрица из n строк и m столбцов коэффициентов линейных уравнений.

Пусть σ_i — средняя квадратическая погрешность i -го наблюдения. Определим ковариационную матрицу $M^{(B)}$ как состоящую из произведений $\sigma_i \cdot \sigma_j$. Матрица $M^{(B)}$ квадратная, размерности $n \cdot n$, на ее главной диагонали находятся σ_i^2 . Определим матрицу весов

$$W = \sigma^2 [M^{(B)}]^{-1}, \quad (4.25)$$

т. е. в первом приближении придаем каждому наблюдению вес, обратно пропорциональный его погрешности. Наилучшая оценка X в смысле метода наименьших квадратов*

$$\hat{X} = (A^T W A)^{-1} A^T W B. \quad (4.26)$$

Оценка для ковариационной матрицы параметров X

$$\hat{M}^{(X)} = (A^T W A)^{-1} V^T W V / (n - m), \quad (4.27)$$

где V — вектор остатков, т. е. разностей между измеренными и вычисленными по оценке X величинами B .

На главной диагонали $M^{(X)}$ находятся оценки квадратов средних квадратических погрешностей X .

В тех случаях, когда характер зависимости измеряемых величин от неизвестных параметров точно известен и эти зависимости могут быть представлены в виде линейных уравнений, применение метода наименьших квадратов непосредственно приводит к определению неизвестных параметров. Важным обстоятельством при этом является то, что при достаточно высоком отношении n/m получаем объективную оценку погрешностей определяемых параметров, независимую от априорной оценки точности наших наблюдений.

Простым примером использования метода наименьших квадратов для оценки неизвестных параметров служит вычисление размеров элементарной ячейки по порошковым данным. Такой прием оценки параметров по всем однозначно индицируемым линиям дебаеграммы широко используется в зарубежной литературе. Вычисления, выполняемые при этом, рассмотрим на примере ромбических пироксенов. Для этой группы минералов на основе легко индицируемых линий, расположенных под малыми углами, определены параметры a, b, c с погрешностью порядка $0,01 \text{ \AA}$. По этим параметрам производилось индицирование более далеких рефлексов (см. § 2.4). В результате выделено семь линий в области углов θ 60 — 80° для FeK_α -излучения. На основании измерения этих семи линий (рис. 4.5) [10] производилось окончательное определение трех параметров элементарной ячейки. Соотношение семи измерений и трех неизвестных не слишком хорошо, желательно, чтобы количество уравнений было выше числа параметров примерно на порядок. В противном

* Индекс « T » относится к транспонированной матрице.

случае оценку квадрата погрешности необходимо увеличить на множитель $n/(n - m)$, т. е. в данном случае примерно в 1,5 раза.

Квадратичная форма для ромбической сингонии имеет вид

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (4.28)$$

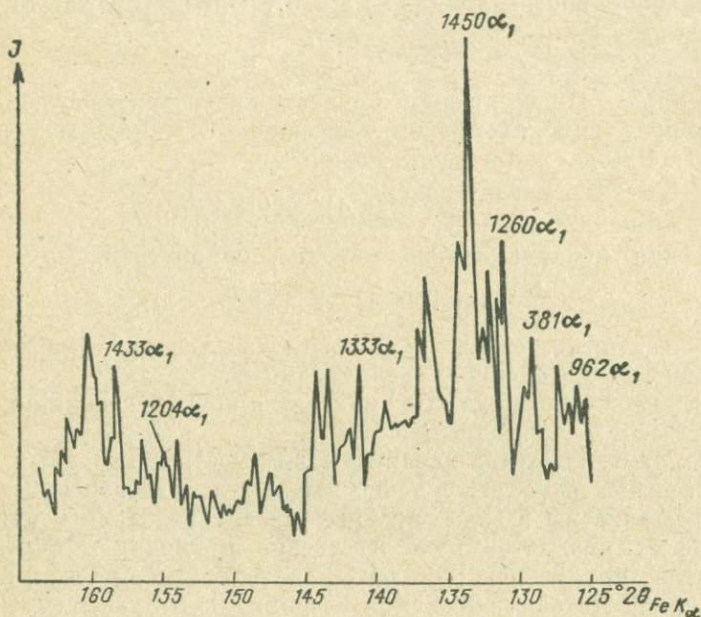


Рис. 4.5. Дифрактограмма ромбического пироксена в области углов 2θ 125—165°.

Набор величин $1/d^2$ для разных линий будем считать набором измерений B [в формулах (4.24) и (4.26)]. Рассматривая в качестве неизвестных величины $1/a^2$, $1/b^2$, $1/c^2$, получаем линейную систему уравнений, которая для семи рассматриваемых линий 962, 381, 1260, 1450, 1333, 1204, 1433 имеет вид

$$\left. \begin{aligned} 1/d_{962}^2 &= 81/a^2 + 36/b^2 + 4/c^2; \\ 1/d_{381}^2 &= 9/a^2 + 64/b^2 + 1/c^2; \\ 1/d_{1260}^2 &= 144/a^2 + 36/b^2; \\ 1/d_{1450}^2 &= 196/a^2 + 25/b^2; \\ 1/d_{1333}^2 &= 169/a^2 + 9/b^2 + 9/c^2; \\ 1/d_{1204}^2 &= 144/a^2 + 16/c^2; \\ 1/d_{1433}^2 &= 196/a^2 + 9/b^2 + 9/c^2. \end{aligned} \right\} \quad (4.29)$$

Матрица A^T , таким образом, имеет вид

$$\begin{pmatrix} 81, & 9, & 144, & 196, & 169, & 144, & 196 \\ 36, & 64, & 36, & 25, & 9, & 0, & 9 \\ 4, & 1, & 0, & 0, & 9, & 16, & 9 \end{pmatrix}. \quad (4.30)$$

В данном примере все измеренные линии находятся в узком угловом интервале и, хотя они сильно различаются по интенсивности, и, следовательно, надежности определения межплоскостных расстояний, всем линиям приданы единичные веса из-за трудности их оценки.

Часто высказывается опасение, что объединение в единую систему уравнений линий, измеренных как под малыми, так и под большими углами, приведет при усреднении к искажению грубыми оценками параметров под малыми углами более точных оценок на основе высоких порядков отражений. Рассмотрим этот вопрос подробнее. Если в результате измерения одной линии (для кубической сингонии) или нескольких (для более низкой симметрии) вычисляется размер ячейки и эти действия повторяются несколько раз для разных углов θ , то вычисление среднего арифметического из нескольких определений параметров совершенно неправильно, так как в данном случае точность каждой оценки параметров зависит от относительной погрешности определения межплоскостного расстояния (4.12).

В случае системы уравнений типа (4.29) играет роль абсолютная погрешность величин $1/d^2$

$$\Delta(1/d^2) \sim \sin \theta \cos \theta \Delta\theta. \quad (4.31)$$

Функция $\sin \theta \cos \theta$ плавная, в пределах любого практического набора линий на дебаеграмме значения ее различаются примерно в 2 раза, так что взвешивание наблюдений в соответствии с этой функцией приведет практически к тому же результату, что и при использовании единичных весов. Различия в ценности линий при вычислении параметров, подчеркиваемые в выражении (4.12) в значительной мере автоматически учитываются в системах типа (4.29), так как рефлекс 200 вносит в конечную оценку параметра a в 25 раз меньший вклад, чем рефлекс 10.0.0, и, разумеется, даже при использовании единичных весов никакого закругления точных измерений не происходит. При использовании линий со всей дебаеграммы (что можно считать наиболее правильным, так как при этом учитывается вся доступная информация) необходимо учитывать степень разрешения дублета $\alpha_1 - \alpha_2$ (см. рис. 2.12).

Вычисляем произведение матриц $A^T A$, т. е. суммы попарных произведений элементов i -й строки A^T на элементы j -го столбца A ,

получаем элемент ij (i -я строка, j -й столбец) новой матрицы $A^T A$.

$$(A^T A)_{11} = 81^2 + 9^2 + 144^2 + \dots = 124\,946;$$

$$(A^T A)_{12} = 81 \cdot 36 + 9 \cdot 64 + 144 \cdot 36 + \dots = 153\,340;$$

$$A^T A = \begin{pmatrix} 124\,946, & 153\,340, & 4401 \\ 153\,340, & 7394, & 289 \\ 4401, & 289, & 354 \end{pmatrix}.$$

Вычисляем определитель матрицы $A^T A$:

$$\begin{aligned} A^T A &= 124\,946 \cdot 7394 \cdot 354 + 153\,340 \cdot 289 \cdot 4401 + \\ &+ 153\,340 \cdot 289 \cdot 4401 - 4401 \cdot 7394 \cdot 4401 - 153\,340 \cdot 153\,340 \cdot 354 - \\ &- 289 \cdot 289 \cdot 124\,946 = 129\,114\,459\,000. \end{aligned}$$

Для каждого элемента ij матрицы $A^T A$ вычисляем алгебраическое дополнение, которое является определителем матрицы, полученной при вычеркивании в исходной матрице i -й строки и i -го столбца, умноженным на $(-1)^{i+j}$. Для элемента 11: $(-1)^2 (7394 \times 354 - 289^2) = 2\,533\,955$. Каждое из полученных алгебраических дополнений делим на $A^T A$ и получаем элементы обратной матрицы $(A^T A)^{-1}$:

$$(A^T A)^{-1} = \begin{pmatrix} 0,19626 \cdot 10^{-4}; & -0,32208 \cdot 10^{-4}; & -0,217696 \cdot 10^{-3} \\ -0,32208 \cdot 10^{-4}; & 0,192558 \cdot 10^{-3}; & 0,243210 \cdot 10^{-3} \\ -0,217696 \cdot 10^{-3}; & 0,243210 \cdot 10^{-3}; & 0,533275 \cdot 10^{-2} \end{pmatrix}.$$

Вычисляем произведение матрицы A^T на вектор-столбец B :

$$A^T B = \begin{pmatrix} 901,300 \\ 161,697 \\ 38,787 \end{pmatrix}.$$

Получаем оценку \hat{X} , умножая матрицу $(A^T A)^{-1}$ на $A^T B$ (4.26):

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} 0,00301196 \\ 0,0130012 \\ 0,0371039 \end{pmatrix} \begin{matrix} 1/a^2. \\ 1/b^2. \\ 1/c^2. \end{matrix}$$

Результаты измерений углов θ и вычисления параметров приведены для одного образца ромбического пироксена в табл. 4.6.

Получаем оценки погрешностей \hat{X} по формуле (4.27):

$$\sigma^2(X_1) = \sigma^2(1/a^2) = \frac{0,2 \cdot 10^{-6} \cdot 0,19 \cdot 10^{-4}}{4} = 0,95 \cdot 10^{-12}.$$

ТАБЛИЦА 4.6

Вычисление параметров ромбического пироксена (обр. 19н)

hkl	$2\theta_{\alpha, \text{испр}}$	d	$1/d^2_{\text{изм}}$	$1/d^2_{\text{выч}}$	Δ
962	127.74	1.07818	0.86024	0.86043	-0.00019
381	132.83	1.05621	0.89640	0.89629	+0.00011
1260	133.61	1.05911	0.90168	0.90177	-0.00009
1450	135.70	1.04511	0.91554	0.91537	+0.00017
1333	142.98	1.02079	0.95968	0.95997	-0.00029
1204	157.75	0.98652	1.02752	1.02738	+0.00014
1433	162.10	0.97992	1.04141	1.04129	+0.00012
					$\Sigma \Delta^2 = 0.2 \cdot 10^{-6}$

Если известна погрешность $1/a^2$, то погрешность a

$$\sigma^2(a) = (a^3/2)^2 \sigma^2(1/a^2) = 0,9 \cdot 10^7 \cdot 0,95 \cdot 10^{-12} = 0,85 \cdot 10^{-5}. \quad (4.32)$$

Аналогично получаем оценки погрешностей остальных параметров:

$$a = 18,272 \pm 0,003 \text{ \AA}; \quad b = 8,770 \pm 0,001 \text{ \AA}; \quad c = 5,192 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

Эти операции для низкосимметричных кристаллов выполняют на ЭВМ. Более подробно с матрицами и операциями над ними можно познакомиться в руководствах по линейной алгебре (например, [4]).

§ 4.4. АСИММЕТРИЧНЫЙ МЕТОД

Устранение погрешностей при съемке в специальных камерах с асимметричным способом закладки планки было предложено М. Штрауманисом и А. Иевиньшем [26]. Конструкция камеры и весьма тщательная методика проверки позволили устранить многие систематические погрешности. Использование узких диафрагм и тонких препаратов практически сводили к нулю поправку на поглощение. Возможность получения четких линий с большими углами скольжения и определение по ним параметров решетки позволяют обойтись без введения поправок на поглощение, преломление и прочие физические факторы, так как в этой области углов скольжения погрешности близки к нулю.

В качестве примера рассмотрим результаты определения параметров элементарной ячейки кварца с Полярного Урала, который в дальнейшем будет использован нами как эталон при прецизионных рентгеновских исследованиях. Кристаллы кварца очень слабо окрашивались под действием длительного рентгеновского облучения, что может свидетельствовать о небольшом количестве структурных примесей в исследованном материале. Количественный спектральный анализ на четыре основных элемента, выполненный

по методике Н. Н. Семенова, дал следующие результаты, %: Al = 0,0085, Fe = 0,0008, Mg = 0,002, Na = 0,00016. Об однородности исследованного образца могут свидетельствовать результаты прецизионных измерений показателей преломления, полученные для данного образца В. Б. Татарским и В. Ф. Чернышевой.

Прецизионное определение параметров проведено в лаборатории проф. А. Ф. Иевиньша. Съемка выполнена в камере диаметром 64 мм на медном излучении в воздушном термостате при температуре $25,14 \pm \pm 0,05^\circ \text{C}$. Образец для съемки приготовлен путем нанесения тонкого слоя порошка, предварительно просеянного через сито 50 мкм, на стеклянный волосок из бор-литиевого стекла. Толщина готового препарата 0,14 мм, экспозиция 36 ч. Параметры элементарной ячейки определены по

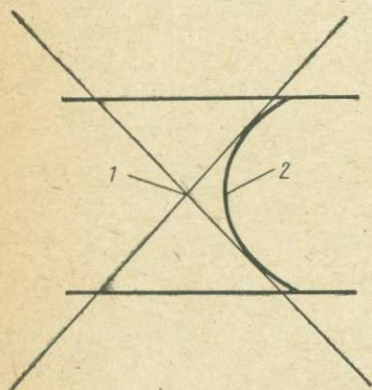


Рис. 4.6. Симметричное положение креста окуляра (1) относительно измеряемой линии (2).

двум линиям $234 \alpha_1$ ($\theta = 76,8^\circ$) и $216 \alpha_1$ ($\theta = 78,6^\circ$). Были сняты три рентгенограммы, в каждом случае образец для съемки приготовлен заново. Рентгенограммы измерены дважды, при этом взято около 10 измерений положения каждой линии.

Для измерения линий может быть использован компаратор ИЗА-2 с малым увеличением. Для нахождения экватора пленки используют линии, расположенные около входа и выхода первичного пучка. Пленку смещают, пока выбранные линии не расположатся симметрично относительно креста в окуляре (рис. 4.6), и эта установка не нарушается для всех линий при горизонтальном движении пленки. Определение эффективного диаметра пленочного цилиндра изложено в § 2.1. Началом отсчета служит нулевое значение шкалы измеряющего прибора. Расчеты, приведенные в табл. 4.7, дали следующие результаты: расстояние $S_{\text{ср}}^I - S_{\text{ср}}^{II} = 99,385$ мм, $K = 0,90466$. Расстояние между симметричными линиями $234 \alpha_1$ и $216 \alpha_1$ определяется как среднее из 10 измерений ($2l^I$). Для линии $234 \alpha_1$

$$90^\circ - \theta = Kl = 29,182 \cdot 0,90466 = 13,200^\circ.$$

Для линии $216 \alpha_1$

$$90^\circ - \theta = Kl = 25,251 \cdot 0,90466 = 11,421^\circ.$$

Используя длину волны $\text{CuK}\alpha_1 = 1,54051 \text{ \AA}$, получаем межплоскостные расстояния для этих линий, определяем параметры a и c (см. табл. 4.13) при температуре съемки ($25,1^\circ \text{C}$) и, зная коэффициенты термического расширения, находим значение параметров при

ТАБЛИЦА 4.7

Результаты измерения асимметричной пленки
(приводимые значения средних пяти измерений)

Измерение	S_A , мм	S_B , мм	$2S^I$, мм	S_C , мм	S_D , мм	$2S^{II}$, мм
1	22,86	49,37	72,23	122,88	148,13	271,01
2	15,95	56,29	72,23	120,92	150,10	271,02
3	8,44	63,82	72,26	115,23	155,76	271,00
Среднее			72,24			271,01

ТАБЛИЦА 4.8

Расчитанная рентгенограмма кварца (при 18° C), $a = 4,91265 \text{ \AA}$,
 $c = 5,40441 \text{ \AA}$, на медном излучении ($\lambda_{Cu K_{\alpha_1}} = 1,54051 \text{ \AA}$)

J	hkl	d , \AA	$2\theta^*$	J	hkl	d , \AA	$2\theta^*$
80	100	4,2545	20,860°	20	402	0,98969	102,206
100	101	3,3430	26,642	20	115	0,98931	102,260
60	110	2,4565	36,548	20	313	0,98707	102,582
60	102	2,2810	39,472	15	304	0,97822	103,886
50	111	2,2361	40,298	15	230	0,97605	104,212
60	200	2,1271	42,456	30	231	0,96049	106,630
50	201	1,9796	45,796	10	232	0,91799	114,082
80	112	1,8177	50,146	20	403	0,91591	114,484
40	202	1,6716	54,876	10	411	0,91499	114,662
20	103	1,6588	55,336	10	224	0,90881	115,890
70	211	1,5413	59,966	20	215	0,89707	118,324
20	113	1,4527	64,040	15	314	0,88877	120,142
10	300	1,4182	65,790	5	106	0,88120	121,874
40	212	1,3819	67,750	15	412	0,87802	122,626
40	203	1,3748	68,146	5	305	0,85965	127,276
30	301	1,3718	68,320	5	116	0,84567	131,236
30	104	1,2877	73,474	3	501	0,84053	132,806
40	302	1,2557	75,674	3	404	0,83574	134,332
30	220	1,2281	77,692	20	206	0,82944	136,446
30	213	1,1996	79,894	20	413	0,82526	137,924
10	221	1,1976	80,054	10	330	0,81878	140,346
30	114	1,1839	81,176	40	502	0,81162	143,252
40	310	1,1800	81,500	40	225	0,81140	143,348
30	311	1,1528	83,850	20	331	0,80954	144,150
40	312	1,0814	90,840	30	240	0,80402	146,670
10	400	1,0636	92,800	20	315	0,79703	150,210
20	105	1,0476	94,656	10	241	0,79526	151,186
20	401	1,0436	94,936	40	234	0,79120	153,576
25	214	1,0344	96,256	20	216	0,78585	157,130
25	223	1,0148	98,760				

* При измерении положения пика по α необходимо рассчитать $2\theta_{Cu K_{\alpha}}$.

18° С. По шести рентгенограммам кварца были определены средние значения параметров и случайная погрешность измерения при 95%-ном уровне значимости при 18° С [7]:

$$a_{18} = 4,91265 \pm 0,00014 \text{ \AA}; \quad c_{18} = 5,40441 \pm 0,00010 \text{ \AA}.$$

Оценка систематических погрешностей по формулам (4.1) и (4.2) показывает, что при данной методике съемки (использование точных камер, тонкого образца, больших углов скольжения) систематические отклонения (поглощение, преломление) влияют на пятый десятичный знак параметров, т. е. не превосходят случайную погрешность измерения. Средние значения восьми определений, известных в литературе [7], отличаются от параметров элементарной ячейки исследованного нами образца a на $0,00003 \text{ \AA}$, c на $0,00006 \text{ \AA}$. Сопоставление экспериментальной и рентгеновской плотности образца показало, что погрешность также не превосходит точности определения этих величин [7].

В табл. 4.8 приведены относительные интенсивности рефлексов hkl , межплоскостные расстояния и углы скольжения на медном излучении ($\text{CuK}\alpha_1 = 1,54051 \text{ \AA}$), рассчитанные по полученным параметрам полярноуральского кварца, который можно использовать как эталон. Относительная стабильность параметров элементарной ячейки природного кварца ($\Delta a = \Delta c = 0,001 \div 0,002 \text{ \AA}$) позволяет использовать данные табл. 4.8 для других образцов кварца. Однако в этом случае точность определения параметров может быть на порядок ниже.

§ 4.5. ГРАФИЧЕСКАЯ ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ

Для устранения систематических отклонений может быть использован метод экстраполяции, основанный на том, что погрешности определения параметров стремятся к нулю при угле отражения, приближающемся к 90° . Наиболее просто экстраполяция выполняется для параметров, рассчитанных из одного рефлекса (кубическая сингония). Значения параметров определяют по линиям в области углов отражения $70-85^\circ$, наносят на график как некоторую функцию углов отражения. Полученные значения параметров экстраполируют до $\theta = 90^\circ$, в результате чего получают искомое значение.

Использование экстраполяции при определении параметров асимметричным методом повышает воспроизводимость результатов, допускает применение менее точных камер и использование линий с относительно малыми углами отражения, позволяет обнаруживать грубые отклонения отдельных полученных значений, а также устранять некоторые систематические погрешности.

Было предложено несколько экстраполяционных формул [12, 14]. Наибольшим распространением [14] пользуется функция

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right). \quad (4.33)$$

Рассмотрим расчет рентгенограммы германия, снятой асимметричным методом в камере диаметром 64 мм на медном излучении в лаборатории проф. А. Ф. Иевиньша.

В табл. 4.9 приведены вычисленные значения $2l^I$ (средние из 10 измерений) (графа 1), углы скольжения (графа 3), межплоскостные

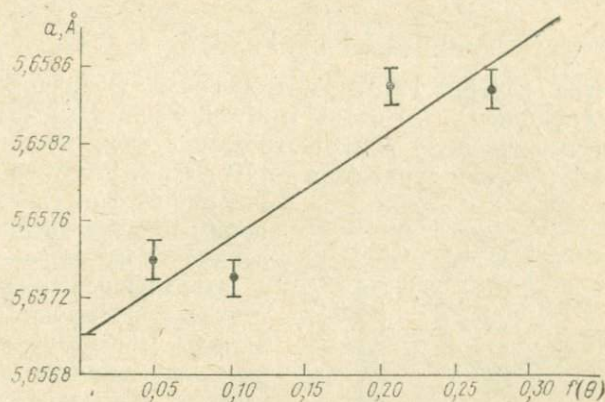


Рис. 4.7. Экстраполяционный график для германия.

ТАБЛИЦА 4.9

Расчет рентгенограммы германия с использованием экстраполяции

$2l^I$	$90^\circ - \theta$	θ	$d\alpha_1$	hkl	$a, \text{Å}$	$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$
29,82	13,515	76,486	0,792191	711	5,6574	0,048
42,78	19,388	70,612	0,816565	444	5,6573	0,103
59,13	26,799	63,201	0,86294	533	5,6587	0,206
67,48	30,583	59,417	0,89472	620	5,6587	0,276

ТАБЛИЦА 4.10

Расчитанная рентгенограмма германия (при 18°C), $a = 5,6571 \text{Å}$, на медном излучении ($\lambda \text{Cu } K_{\alpha_1} = 1,54051 \text{Å}$)

hkl	J	$d, \text{Å}$	2θ	hkl	J	$d, \text{Å}$	2θ
111	100	3,2661	27,28°	440	3	1,00004	100,75
220	57	2,00008	45,30	531	11	0,95622	107,32
311	39	1,70568	53,70	620	6	0,89472	118,88
400	7	1,41427	66,00	533	4	0,86269	126,46
331	10	1,29782	72,82	444	2	0,81653	141,24
422	17	1,15475	83,68	711	8	0,79215	152,99
511	7	1,08871	90,06				

расстояния d , hkl и вычисленный параметр a . График экстраполяции с использованием функции (4.33) показан на рис. 4.7. Полученное экстраполяционное значение параметра германия $a = 6,6571 \pm \pm 0,0002 \text{ \AA}$. В табл. 4.10 приведена рассчитанная рентгенограмма германия.

§ 4.6. СЪЕМКА С ЭТАЛОНОМ В КАМЕРЕ РКЭ

Устройство камеры РКЭ. Рентгеновская экспрессная камера (РКЭ) конструкции С. С. Квитки и М. М. Уманского [9] позволяет получать асимметричную рентгенограмму с фокусировкой необходимых линий с углами отражения от 70 до 80° . Рентгеновские лучи, идущие от фокуса трубки широким пучком, падают на поверхность исследуемого образца и, отразившись в разных его точках фокусируются на одну линию. Благодаря этому значительно сокращается экспозиция и уменьшается ширина линии. При съемке с эталоном устраняются систематические отклонения, случайные погрешности оцениваются в результате неоднократной съемки исследуемого вещества и эталона.

Камера (рис. 4.8) состоит из трех основных частей: держателя образца, плиты, экрана для крепления пленки и диафрагмы. Основанием камеры

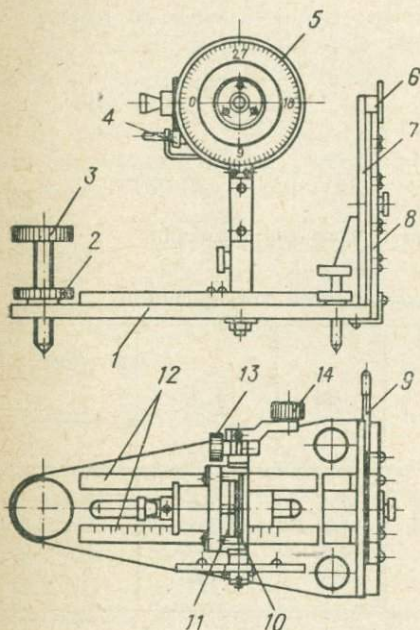


Рис. 4.8. Устройство камеры РКЭ.

служит плита 1, устанавливаемая на трех винтах 3 с контргайками 2 для регулировки высоты. На плите имеются продольные щели и направляющие планки 12, на одной из которых нанесены деления с миллиметровой шкалой для установки расстояния образец — пленка. К направляющим прикреплен экран 7 с вертикальной щелью шириной 7 мм, куда попадают отраженные от образца рентгеновские лучи. В экране сделано отверстие для диафрагмы 6. В паз у экрана вставляется плоская кассета 8, рассчитанная на 5 снимков без перезарядки пленки. Кассета передвигается после съемки каждого образца на один кадр при помощи ручки 9.

Держатель образца помещается в направляющие плиты и крепится при помощи гайки. Образец, вставленный в специальное гнездо

11, прижимается пружинным поршнем 10. При помощи мотора и передаточного тросика, закрепленного в оси шестеренки 4, происходит вращение снимаемого образца. Угол наклона образца (γ) — угол фокусировки, устанавливается на градусной шкале 5, для чего необходимо освободить винт 13 и действовать при помощи рукоятки 14.

Принцип фокусировки (рис. 4.9) заключается в том, что плоскость образца (KA) должна быть касательной к окружности, проводимой через фокус трубки F , образец K и полученную на фотопленке линию L .

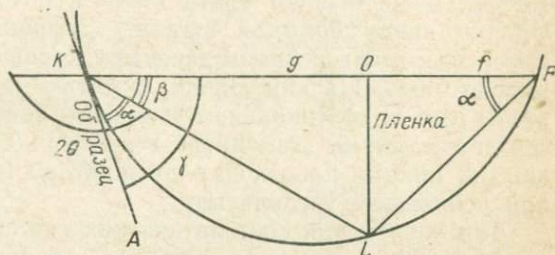


Рис. 4.9. Схема фокусировки в камере РКЭ при больших углах отклонения.

Угол γ , который устанавливается по шкале 5 (рис. 4.8), может быть определен по формуле $\beta = 180^\circ - 2\theta$;

$$l = g \operatorname{tg} \beta; \operatorname{tg} \alpha = l/f; \gamma = \alpha + \beta,$$

где θ — угол отражения; $KO = g$ — расстояние образец — пленка; $OL = l$ — расстояние до линии от первичного пучка; $OF = f$ — расстояние от фокуса трубки до фотопленки.

Съемка и измерение рентгенограмм. При съемке оптимальное расстояние образец — пленка равно 60 мм. В этом случае получают относительно узкие линии с резкими максимумами почернения и происходит одновременная фокусировка в интервале углов отражения $3-4^\circ$.

В комплекте камеры РКЭ имеется 4 круглых диафрагмы (1, 2, 3 и 4 мм). С увеличением диафрагм от 1 до 4 мм выдержка уменьшается приблизительно в 10 раз, однако увеличивается ширина линии, вследствие чего снижается точность измерения рентгенограммы. Целесообразно использовать диафрагмы 2 и 3 мм. При работе на установке УРС-70 рентгеновская трубка может быть поставлена в перевернутое положение (анодом вниз). При этом сокращается расстояние между фокусом трубки и фотопленкой до 50 мм, улучшается фокусировка, уменьшается время съемки рентгенограммы. При установке камеры у трубки используют диафрагму 1 мм. В гнездо для образца вставляют флуоресцирующий экран с отмеченным центром (выходом оси вращения), на который выводят первичный пучок.

Для съемки образца используют пластинку из органического стекла или монокристалла диаметром 30 мм и толщиной 10 мм, в которой имеется углубление (лунка) диаметром 5—10 мм и глубиной

до 1 мм, куда впрессовывается образец. Перед съемкой необходимо снять пустую кювету, чтобы убедиться в том, что она не дает дополнительных отражений (в случае монокристалльной пластинки) и не имеет большого фона (в случае пластинки из органического стекла).

Хорошо растертый образец, смешанный с эталоном, насыпают в лунку. Поверхность образца должна составлять с пластинкой одну плоскость. Пластинку помещают в держатель и центрируют. Измерение рентгенограмм может производиться на компараторе ИЗА-2, позволяющем брать отсчеты с точностью до $\pm 0,0001$ мм. Однако ввиду большой ширины дифракционных линий точность измерения рентгенограмм даже при хорошем качестве линий не превышает 0,01—0,005 мм. Пленку с пятью кадрами устанавливают так, чтобы при ее вертикальном движении перекрестие перемещалось по серединам линий эталонного вещества (см. рис. 4.10). Измерение каждой планки производят по экватору (середине рентгенограммы) при небольшом увеличении.

Для устранения систематических отклонений производят съемку с эталоном, параметры которого должны быть непосредственно определены с большой точностью. Необходимо, чтобы эталонное вещество имело хорошие линии вблизи линий исследуемого образца, так как систематические погрешности зависят от углов скольжения. В качестве эталона могут быть использованы кварц, кремний, германий и другие вещества (см. табл. 4.8; 4.10; 4.14). В некоторых случаях могут быть взяты литературные данные по параметрам ячейки, однако, при этом необходим строгий контроль за содержанием примесей в эталонном образце.

Расчет рентгенограмм при съемке с эталоном. Значения углов вычисляют по формуле

$$l/g = \operatorname{tg} 2\varphi; \quad \varphi = 90^\circ - \theta, \quad (4.34)$$

где l — расстояние от линии до первичного пучка; g — расстояние образец — пленка; θ — угол отражения.

Для вычисления приблизительного значения l нужно прибавить к измеренному расстоянию до линий от края кассеты указанную в паспорте величину мертвого пространства m (рис. 4.10). Точные значения l и g определяют по двум линиям эталона. Возможны несколько вариантов расчета рентгенограммы.

1. Определение углов θ исследуемого вещества при съемке его с внутренним эталоном на одну пленку (рис. 4.10, а). Измеряя расстояние между двумя линиями эталона (Δl), углы отражений для которых известны (φ и φ_1), находят расстояние образец — пленка

$$g = \frac{\Delta l}{\operatorname{tg} 2\varphi_1 - \operatorname{tg} 2\varphi}. \quad (4.35)$$

По формуле (4.34) определяют l эталона. Измеряя расстояние между линией эталона и исследуемого вещества, находят $l_x = l + S$. По формуле (4.14) вычисляют θ и межплоскостные расстояния.

2. На одну пленку снимают два раза эталон (1-й и 5-й кадры) и три раза исследуемое вещество (рис. 4.10, б). Значения g и l находят, как и в первом случае. Измерения производят от вертикальной линии aa_1 , которая проходит через середины линий эталона.

3. При исследовании возможны случаи использования «двух эталонов», которые мы рассмотрим ниже на примере измерения рентгенограмм кварца.

При съемке в камере РКЭ с внешним эталоном в оценке точности необходимо учитывать ряд специфических погрешностей: 1) неточность

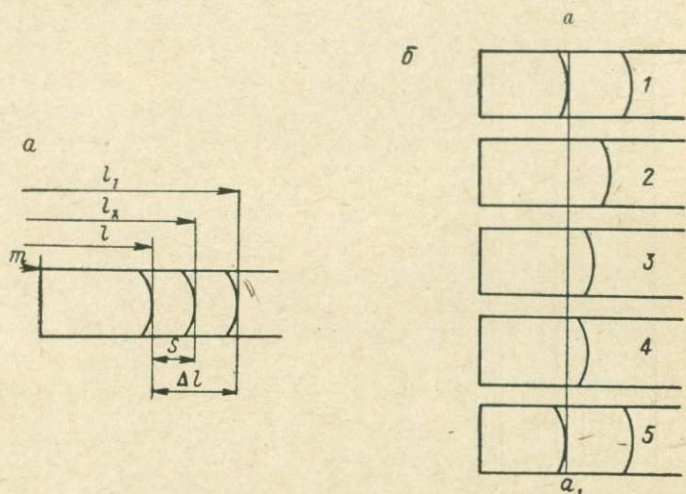


Рис. 4.10. Расчет углов θ при съемке с внутренним (а) и внешним (б) эталоном.

Линии a_2 не показаны.

определения углов θ эталона; 2) изменение расстояния образцов — пленка при съемке различных образцов; 3) неравномерное растяжение или сжатие пленки во время обработки; 4) неточный выбор экватора при измерении пленки; 5) погрешность определения положения линии; 6) изменение температуры во время съемки; 7) поглощение рентгеновского излучения; 8) преломление рентгеновских лучей и др.

Погрешность определения параметров при съемке с внутренним эталоном будет зависеть главным образом от точности измерения положения линий и определения параметров эталонного вещества. Для учета случайных погрешностей, связанных с измерением положения линий снимают несколько рентгенограмм, которые измеряют большее количество раз.

Пример расчета рентгенограммы кварца. Кварц на медном излучении в прецизионной области имеет две линии $234\alpha_1$ и $216\alpha_1$. Использован метод «двух эталонов». В качестве основного эталона взяты кристаллы кварца, параметры которого были определены асимметричным методом (§ 4.4) $\theta_{234\alpha_1} = 76,788^\circ$; $\theta_{216\alpha_1} = 78,565^\circ$. В качестве второго эталона использован германий, который

вводился в исследованный и эталонный кварц (1/6 по массе). Съемка выполнена на трубке БСВ-1, установленной анодом вниз, при температуре $18 \pm 1^\circ \text{C}$; диафрагма 1 мм, расстояние образец — пленка 60 мм, экспозиция 1 ч. Каждый исследованный образец снят 3—4 раза с перепабивкой лунки (рис. 4.11).

На десяти рентгенограммах эталонного кварца с германием, который в данной области углов имеет одну интенсивную линию $711\alpha_1$, измерено расстояние между линиями $234\alpha_1$ и $216\alpha_1$ эталонного кварца и $711\alpha_1$ германия ($b_{э,к}$) (табл. 4.11). Измерены аналогичные расстояния у исследованного кварца. В табл. 4.12 приведены результаты 12-кратного измерения расстояния линии $234\alpha_1$ и $216\alpha_1$ от $711\alpha_1$ германия (графы 2 и 5). Далее вычислены средние значения этих величин \bar{b} по формуле 4.3. Найдены отклонения от среднего значения

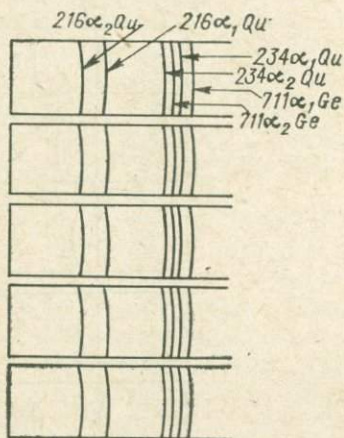


Рис. 4.11. Пять рентгенограмм кварца (Qu) с германием (Ge), снятые в камере РКЭ на медном излучении.

отдельных измерений (графы 3 и 6) и квадраты отклонений (графы 4 и 7). Вычислена средняя квадратическая погрешность σ_b по формуле (4.4) и средняя квадратическая погрешность среднего арифметического $\sigma_{\bar{b}}$ по формуле (4.5). Задав коэффициент надежности 99% с учетом количества измерений, равного 12, полученное значение умножили на коэффициент $t = 3,1$ (см. табл. 4.1). Погрешность прибора на точность измерения расстояний не влияет, так как она не превосходит точность измерения рентгенограмм ($\pm 0,0001$ мм). Таким образом, получено среднее значение измеренного расстояния и среднюю квадратическую погрешность среднего арифметического при 99%-ном уровне значимости для b_{234} и.к., b_{216} и.к. (табл. 4.12). Затем определена разность этих расстояний для эталонного и исследованного кварца (Δb) (графа 4, табл. 4.11).

На десяти рентгенограммах эталонного кварца и германия измерено расстояние между линиями $234\alpha_1$, $216\alpha_1$ эталонного кварца. По формуле (4.35) найдено расстояние g образец — пленка, по (4.34) — расстояние до линии эталонного кварца от первичного пучка l_{234} э.к. и l_{216} э.к. (табл. 4.11). Затем вычислено l_{234} и.к. и l_{216} и.к.: $l_{и,к} = l_{э,к} + b$. По формуле (4.34) определено θ . Найдено d для $\text{SiK}\alpha_1$ -излучения и $1/d^2$ и.к.

Для вычисления параметров a и c применяют формулы, приведенные в табл. 4.13. Вычисления производят при помощи семизначных таблиц или вычислительных машин.

Точность определения параметров зависит от погрешности измерения расстояния между линиями (точность определения углов θ). В нашем случае $\Delta\theta_{234} = 0,004^\circ$, $\Delta\theta_{216} = 0,007^\circ$, что позволяет определить параметры с точностью $\Delta a = \pm 0,0001 \text{ \AA}$ и $\Delta c = \pm 0,00015 \text{ \AA}$.

ТАБЛИЦА 4.11

Результаты измерения расстояния на рентгенограмме, снятой в камере РКЭ

Линии	$b_{3,K}, 10^{-2}$ мм	$b_{H,K}, 10^{-2}$ мм	$\Delta b, 10^{-2}$ мм	$l_{3,K}, 10^{-2}$ мм	$l_{H,K}, 10^{-2}$ мм	$\theta_{H,K}$	$d_{H,K}$	$1/d^2_{H,K}$
234 α_1	80,0 \pm 0,4	71,8 \pm 0,6	8,2 \pm 1,0	3053,0	3051,2	76,757	0,791299	1,597046
216 α_1	540,0 \pm 0,5	529,3 \pm 1,2	10,7 \pm 1,7	2583,0	2593,7	78,521	0,785976	1,618756

$$a^2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{(19 \cdot 36 - 7 \cdot 16)}{(36 \cdot 1,597046 - 16 \cdot 1,618756)}; \quad c^2 = \frac{(19 \cdot 36 - 7 \cdot 16)}{(19 \cdot 1,618756 - 7 \cdot 1,597046)};$$

$$a = 4,91320 \text{ \AA}; \quad c = 5,40536 \text{ \AA}.$$

ТАБЛИЦА 4.12

Результаты измерения линий на рентгенограмме исследованного образца кварца

Измерение	$\bar{b}_{234 \text{ н. к.}}, 10^{-2}$ мм	$\varepsilon, 10^{-2}$	$\varepsilon^2, 10^{-4}$	$\bar{b}_{216 \text{ н. к.}}, 10^{-2}$ мм	$\varepsilon, 10^{-2}$	$\varepsilon^2, 10^{-4}$
1	73	1	1	528	-1	1
2	72	0	0	528	-1	1
3	72	0	0	527	-2	4
4	72	0	0	529	0	0
5	71	-1	1	530	1	1
6	71	-1	1	531	2	4
7	72	0	0	528	-1	1
8	71	-1	1	530	1	1
9	72	0	0	530	1	1
10	71	-1	1	529	0	0
11	72	0	0	531	2	4
12	73	-1	1	531	2	4

$$\bar{b}_{234} = \frac{862}{12} = 71,8;$$

$$\bar{b}_{216} = \frac{6348}{12} = 529,3;$$

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{6}{11}} = 0,7;$$

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{22}{11}} = 1,4;$$

$$\sigma_{\bar{b}} = \frac{0,7}{\sqrt{12}} = 0,2;$$

$$\sigma_{\bar{b}} = \frac{1,4}{\sqrt{12}} = 0,4;$$

$$\Delta b = 3,1 \cdot 0,2 = 0,6;$$

$$\Delta b = 3,1 \cdot 0,4 = 1,2;$$

$$b_{234 \text{ н. к.}} = 0,718 \pm 0,006 \text{ мм};$$

$$b_{216 \text{ н. к.}} = 5,293 \pm 0,012 \text{ мм}.$$

ТАБЛИЦА 4.13

Формулы для вычисления параметров кристаллов тетрагональной и тригональной (гексагональной) сингонии

Тип символа	Тетрагональная сингония	Тригональная сингония
$h00$	$a = h \cdot d_{h00}$	$a = 4/3h \cdot d_{h00}$
$00l$	$c = l \cdot d_{00l}$	$c = l \cdot d_{00l}$
$hk0$	$a = (h^2 + k^2) d_{hk0}$	$a = 4/3 (h^2 + k^2 + hk) d_{hk0}$
hkl $h_1k_1l_1$	$a^2 = \frac{A_1B - AB_1}{\frac{B}{d_1^2} - \frac{B_1}{d^2}};$ $c^2 = \frac{A_1B - AB_1}{\frac{A_1}{d^2} - \frac{A}{d_1^2}};$ $A = h^2 + k^2; \quad B = l^2;$ $A_1 = h_1^2 + k_1^2; \quad B_1 = l_1^2$	$a^2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{A_1B - AB_1}{\frac{B}{d_1^2} - \frac{B_1}{d^2}};$ $c^2 = \frac{A_1B - AB_1}{\frac{A_1}{d^2} - \frac{A}{d_1^2}};$ $A = h^2 + k^2 + hk; \quad B = l^2;$ $A_1 = h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1; \quad B_1 = l_1^2$

С использованием кварца в качестве внутреннего эталона был определен параметр ячейки кремния, служащего в качестве международного стандарта (получен от М. М. Уманского). Измерения выполнены в камере РКЭ на медном излучении. Использован рефлекс $444\alpha_1$ ($\theta = 79,3^\circ$). Полученное значение ($a = 5,4305 \pm 0,0002 \text{ \AA}$) близко к среднему значению параметра a международного эталона [24] ($a = 5,43054 \text{ \AA}$ при температуре 25°C). В табл. 4.14 приведены d и θ для кремния, вычисленные по полученному значению параметра a .

ТАБЛИЦА 4.14

Расчитанная рентгенограмма кремния (при 18°C),
 $a = 5,4305 \text{ \AA}$, на медном излучении ($\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$)

hkl	J	d	2θ	hkl	J	d	2θ
111	100	3,1353	28,44	511	9	1,04510	94,96
220	60	1,91200	47,31	440	5	0,95998	106,72
311	35	1,63736	56,12	531	11	0,91792	114,10
400	8	1,35762	69,14	620	9	0,85863	127,56
331	13	1,24584	76,38	533	5	0,82814	136,90
422	17	1,10849	88,04	444	5	0,78382	158,64

Метод порошка. Рассмотрим основные систематические погрешности, связанные с влиянием геометрических и физических факторов, при съемке образца на дифрактометре [16].

К первой группе относятся следующие.

1. Отклонение плоской поверхности образца от фокусирующей поверхности, которое вызывает смещение центра тяжести линии на величину

$$\delta_1 = - \frac{\gamma^2 \cos \theta}{42}, \quad (4.36)$$

где γ — вертикальная расходимость первичного пучка.

2. Смещение плоскости образца от оси гониометра на величину s изменит положение центра тяжести на

$$\delta_2 = \frac{s \cos \theta}{R_r}, \quad (4.37)$$

где R_r — радиус гониометра.

3. Проникновение рентгеновского излучения в глубь препарата вызовет смещение центра тяжести на

$$\delta_3 = - \frac{\sin 2\theta}{4\mu R_r}, \quad (4.38)$$

где μ — коэффициент линейного поглощения.

4. Неточная установка нулевого положения счетчика дает постоянную погрешность в определении центра тяжести δ_4 .

5. Вертикальная расходимость первичного и дифрагированного пучка вызовет смещение центра тяжести дифракционного максимума

$$\delta_5 = - \left[\frac{H_p^2}{24R_r^2} \operatorname{ctg} \theta + (H_c^2 + H_j^2) \frac{\operatorname{ctg} 2\theta}{48R_r^2} \right], \quad (4.39)$$

где H_j , H_p , H_c — высоты проекции фокуса трубки, освещенной части образца и щели счетчика.

6. Вследствие инерции интегрирующего прибора центр тяжести линии, записанной на диаграммной ленте, смещается на

$$\delta_6 = 0,5RC\eta, \quad (4.40)$$

где RC — постоянная времени интегрирующего прибора; η — скорость движения счетчика.

Для устранения этой погрешности может быть использована запись при движении счетчика в сторону больших углов θ^+ и при обратном движении счетчика θ^- . Значение углов скольжения будет соответственно равно:

$$\theta = \frac{\theta^+ + \theta^-}{2}. \quad (4.41)$$

К другой группе относятся систематические погрешности, связанные с особенностями дифракции рентгеновских лучей в кристаллах.

7. Влияние фактора Лоренца и поляризации для больших углов скольжения может быть выражено в виде

$$\delta_7 = -\operatorname{tg}^3 \theta \frac{V_\lambda}{\lambda_C^2}, \quad (4.42)$$

где V_λ — среднее квадратическое отклонение дублета; λ_C — длина волны для центра тяжести линии.

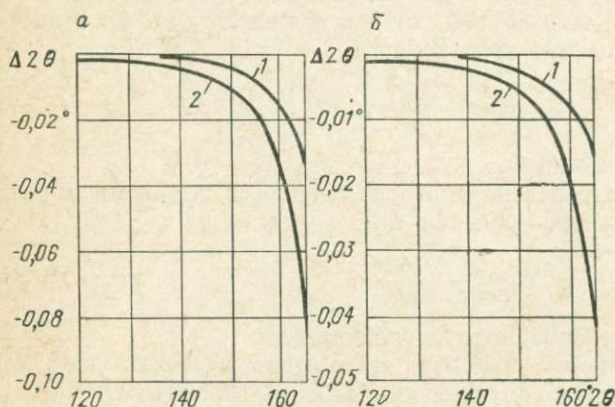


Рис. 4.12. Смещение центра тяжести дифракционной линии в зависимости от фактора Лоренца — поляризации (а), дисперсии по ширине линии (б).

Излучение: 1 — CuK_β ; 2 — CuK_α .

Расчитанные поправки [16] на фактор Лоренца и поляризации приведены на рис. 4.12, а. Поправка растет при увеличении углов скольжения, поэтому она не может быть устранена экстраполяцией и должна быть введена для каждой линии отдельно.

8. Эффект измерения дисперсии по ширине линии (рис. 4.12, б) [16]. Поправка также не может быть исключена экстраполяцией, и ее необходимо учитывать для каждой дифракционной линии отдельно. Поправка имеет отрицательное значение, т. е. приводит к заниженным значениям углов скольжения. Смещение максимума пика под действием этих факторов незначительно.

9. Поправка на преломление вводится в полученные межплоскостные расстояния (см. § 4.1).

Приводимые выше формулы для рассмотренных поправок соответствуют смещению центра тяжести линии и могут характеризовать максимальную погрешность при других способах измерения линий. Расчитанные значения поправок 1—3 и 5—8 приведены на рис. 4.13.

Учитывать поправки можно путем экстраполяции полученных результатов ($\theta \rightarrow 90^\circ$) или путем вычисления их по приведенным выше формулам при измерении по центру тяжести линии. В результате экстраполяции могут быть устранены ошибки 1, 2, 3. Поправки 7, 8 можно вычислить по приводимым графикам. Поправку 9 следует

вести в окончательный результат. При работе надо использовать узкие пучки с малыми геометрическими aberrациями для уменьшения погрешностей, связанных с горизонтальной и вертикальной расходимостью рентгеновских лучей, которые не устраняются экстраполяцией и для получения хорошего разрешения. Необходима также точная установка дифрактометра, с тем чтобы поправки на нулевое положение счетчика и на смещение плоскости образца от оси гониометра были сведены к минимуму.

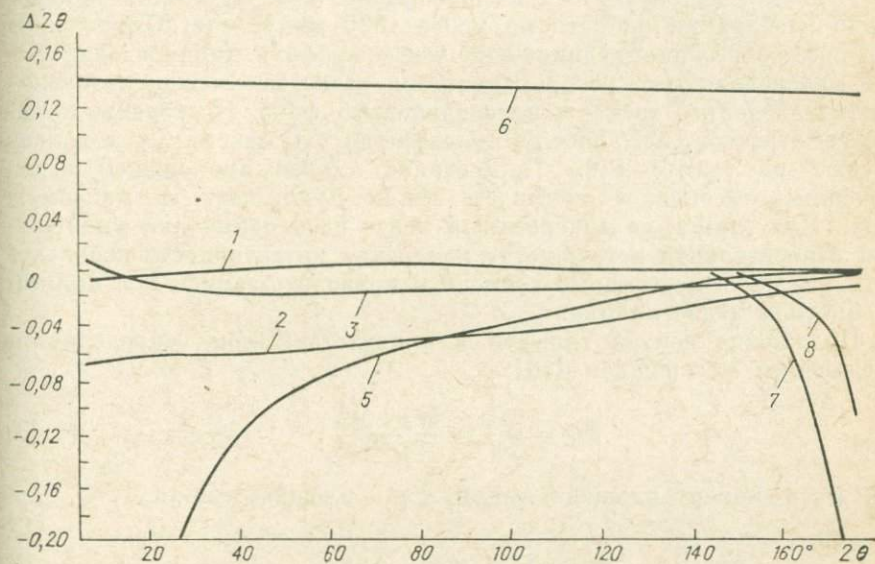


Рис. 4.13. Зависимость величины смещения центра тяжести пика от 2θ в дифрактометре УРС-50И.

1 — отклонение от фокусирующей поверхности, ширина щели, ограничивающей первичный пучок, равна 0,5 мм; 2 — смещение плоскости образца от оси гониометра, $S = 0,1$ мм; 3 — проникновение рентгеновских лучей в глубь препарата $\mu = 100$ 1/см; 5 — вертикальная расходимость первичного пучка; 6 — инерция интегрирующего прибора, $RC = 4$ сек, $\eta = 2$ градус/мин; 7 — фактор Лоренца и поляризации; 8 — дисперсия по ширине линии.

Оптимальный размер порошка 20—40 мкм, более крупные зерна увеличивают флуктуации интенсивности, что затрудняет измерение особенно слабых линий [16].

Другая возможность — устранение систематических отклонений при помощи съемки исследованного вещества с внешним или внутренним эталоном. В случае внешнего эталона необходимо точно соблюдать условия съемки (точно приготовленную поверхность, постоянную времени, режим съемки и пр.) эталонного и исследуемого вещества. В этом случае учитываются практически все поправки, за исключением связанной с проникновением лучей в глубь препарата. При использовании внутреннего эталона практически могут быть устранены все систематические погрешности.

Определение положения пика. Существуют два основных способа определения положения дифракционного пика: по максимуму и центру тяжести.

Для определения положения максимума используют профиль линии, записанный на малой скорости на диаграммной ленте или полученный путем измерения интенсивности в точках, разделенных промежутком 0,02—0,04°.

Время счета в каждой точке выбирают таким образом, чтобы погрешность интенсивности не превышала 2—3%, т. е. в каждой точке необходимо набрать не менее 1000 импульсов. Определяют середины отрезков, соединяющих точки профиля линии с одинаковой интенсивностью, которая является разностью между интенсивностью в данной точке и интенсивностью фона. Построение начинают с отрезков, лежащих на половине высоты максимума, и заканчивают на высоте 0,9. Пересечение линии, проходящей через середины отрезков, с профилем линии принимают за максимум пика. При записи на диаграммной ленте необходимо для уменьшения относительной погрешности измерения интенсивности использовать большие постоянные времени и проводить запись при прямом и обратном ходе счетчика.

Положение центра тяжести в присутствии фона определяется следующим выражением [16]:

$$2\theta_c = \frac{M_l}{S_l} = \frac{M_o - M_\phi}{S_o - S_\phi}, \quad (4.43)$$

где M_l — момент площади линии; S_l — площадь линии;

$$M_o = \sum_{k=0}^n J_k (2\theta_k - 2\theta_0) h; \quad (4.44)$$

M_o — момент общей площади линии и фона; J_k — интенсивность при положении счетчика $2\theta_k$; $2\theta_0$ — начало отсчета; h — ступень движения счетчика; n — число перемещения счетчика; S_o — общая площадь линии и фона;

$$S_o = \sum_{k=0}^n J_k h; \quad (4.45)$$

S_ϕ — площадь фона;

$$S_\phi = \frac{J_{\phi 1} + J_{\phi 2}}{2} (n + 1) h; \quad (4.46)$$

$J_{\phi 1}$ и $J_{\phi 2}$ — интенсивность фона на краях дифракционного пика; M_ϕ — момент площади фона;

$$M_\phi = S_\phi \left[\frac{nh}{2} + \frac{nh(J_{\phi 2} - J_{\phi 1})}{6(J_{\phi 2} + J_{\phi 1})} \right]. \quad (4.47)$$

Положение центра тяжести линии является более надежной и точной характеристикой положения дифракционного профиля. Его

можно определить независимо от асимметрии и ширины пика. Однако вычисление его часто затрудняется перекрытием линий.

При измерении центра тяжести линии необходимо использовать длину волны центра тяжести спектральной линии [20]. В работе [18] предлагается использовать новые $\bar{\lambda}$, коэффициент перехода от kX к $\bar{\lambda}$ равен 1,002056 вместо 1,00202, используемого ранее. По мнению некоторых авторов [11], погрешности определения длины волны ограничивают возможности точного вычисления параметров при

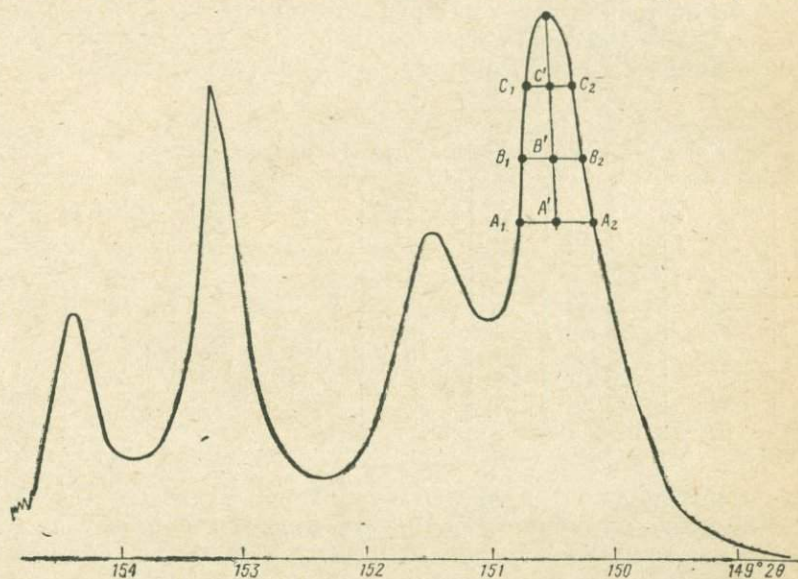


Рис. 4.14. Дифрактограмма титаната стронция с использованием германия в качестве внутреннего эталона.
Медное излучение, $2\theta = 148,5 \div 155,0^\circ$.

работе с дифрактометром, поскольку все остальные погрешности могут быть в принципе исключены путем введения соответствующих поправок.

По определению параметров элементарной ячейки дифрактометрический метод аналогичен пленочному (§ 4.6). Задача заключается в том, что на проиндцированной дебаеграмме необходимо выбрать одну или несколько линий, так чтобы линия эталона располагалась вблизи линии исследуемого вещества.

Рассмотрим определение параметра титаната стронция (линия $422\alpha_1$) с использованием германия в качестве эталона ($2\theta_{711} = 152,994^\circ$) на дифрактометре ДРОН-1, щели 1,0 мм, 0,5 мм и 0,25 мм, скорость вращения счетчика 0,5 градус/мин, щели Соллера с вертикальной расходимостью 1° (рис. 4.14).

На высоте 1/2 от основания и далее проведены линии, соединяющие одинаковую интенсивность, через середины которых проведена

прямая, пересечение которой с профилем определяет положение максимума. После этого найдено расстояние от максимума до ближайшей отметки. Получены следующие значения углов скольжения для титаната стронция и эталона германия: $2\theta_{432} = 150,331^\circ$ и $2\theta_{711} = 153,026^\circ$. С учетом поправки по германию ($\Delta 2\theta = 0,032^\circ$) $2\theta_{432} = 150,299^\circ$, межплоскостное расстояние $d = 0,79687 \text{ \AA}$, $a = 3,9038 \text{ \AA}$.

В качестве примера рассмотрим определение центра тяжести пика $234 \alpha_1$ от монокристалла кварца. Съемка проведена на медном излучении по точкам через интервал $h = 4'$. Начало отсчета $2\theta_0 = 152^\circ 56'$. Интенсивность фона, измеренная как средняя по обе стороны линии, $J_{\phi_1} = 27\,491$, $J_{\phi_2} = 29\,352$ (табл. 4.15).

ТАБЛИЦА 4.15

Результаты измерения интенсивности дифракционного пика

h	$2\theta_k - 2\theta_0$	J	h	$2\theta_k - 2\theta_0$	J	h	$2\theta_k - 2\theta_0$	J
1	4	32 063	7	28	323 245	13	52	102 248
2	8	40 377	8	32	369 368	14	56	70 231
3	12	55 712	9	36	368 248	15	60	51 198
4	16	78 354	10	40	342 509	16	64	39 930
5	20	116 327	11	44	242 860	17	68	32 746
6	24	194 064	12	48	151 322	18	72	30 037

По формуле (4.44) вычислен общий момент $M_0 = 377\,605\,584$ по (4.45) общая площадь $S_0 = 10\,563\,356$. Затем по формулам (4.47) и (4.46) найдены момент фона и площадь фона: $M_\phi = 78\,583\,420$, $S_\phi = 2\,160\,072$. Это позволило по формуле (4.43) вычислить $2\theta_c = 35,6'$. Таким образом, с учетом начала отсчета положение максимума равно $153^\circ 31,6'$.

Использование монокристаллов. В некоторых случаях метод порошка не позволяет получить точных параметров элементарной ячейки. Это в первую очередь относится к низкосимметричным кристаллам, у которых на рентгенограмме порошка в большинстве случаев отсутствуют линии с большими углами скольжения, кроме того, их однозначное индентифицирование крайне затруднено. В этом случае можно использовать монокристаллы размером несколько миллиметров с хорошо выраженной огранкой или плоскостью спайности, для которой известна кристаллографическая ориентировка. От плоскостной сетки с известным hkl по методу Брегга [3, с. 212] можно получить различные порядки отражения и определить межплоскостное расстояние (рис. 4.15).

Для съемки может быть использован дифрактометр ДРОН-1 с приставкой для вращения образца ГП-4. Рассмотрим определение межплоскостного расстояния d_{001} альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Выколку по плоскости совершенной спайности (001) помещают в лунку на приставке ГП-4 и ориентируют так, чтобы направление, перпендикуляр-

ное к плоской сетке 001, совмещалось с направлением дифракционного вектора, т. е. лежало в плоскости первичного и отраженного луча и делило пополам угол между ними.

Для выведения кристалла в отражающее положение, зная приблизительную величину межплоскостного расстояния, выполняют следующие операции (см. также § 7.5).

1. Счетчик устанавливают в положение 2θ , для наиболее интенсивной линии альбита $2\theta_{002} = 28,0^\circ$.

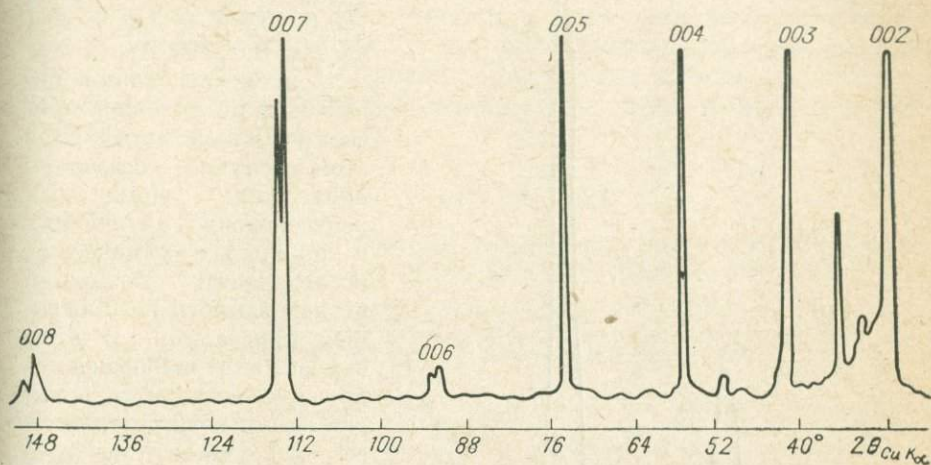


Рис. 4.15. Дифрактограмма полевого шпата от спайной выколки, параллельной (001).

2. Расцепляют образец и счетчик. Последовательным поворотом плоскости образца (вокруг оси гониометра) и образца в своей плоскости (вращение на приставке) добиваются максимальной интенсивности отражения.

3. Переходят к другим порядкам отражения, уточняя положение образца и счетчика при широких щелях.

4. Окончательный доворот кристалла проводят по отражению $008 \alpha_1$ при узких щелях. В случае точного выведения плоскости в отражающее положение соотношение интенсивности линий α_1 и α_2 равно двум.

После выделения плоскости в отражающее положение сцепляют образец и счетчик и производят съемку. В результате получают отражения различных порядков от плоской сетки 001 (рис. 4.15). Определяют точное положение отражения 008, которое используется для определения d_{001} (рис. 4.16). Съемка проведена на медном излучении, щели 1,0 мм, 0,5 мм и 0,25 мм, шкала 2000 имп./сек, постоянная времени 20 сек, скорость вращения счетчика 0,25 градус/мин. Положение пика определено по максимуму как среднее при прямом и обратном ходе счетчика. Систематические ошибки

устраняются в результате съемки внешнего эталона-монокристалла кварца (отражения $234\alpha_1$) — при прямом и обратном ходе ($2\theta_{234} = 153,576^\circ$). Полученные углы скольжения позволили вычислить межплоскостные расстояния и определить $d_{001} = ld_{001}$.

Многokратная съемка образца показывает, что точность определения углов скольжения $2\theta = \pm 0,01^\circ$, это позволяет определить межплоскостные расстояния в данной области углов с точностью $\pm 0,00002 \text{ \AA}$ и d_{001} с точностью $0,00016 \text{ \AA}$.

Для исследования может быть приготовлен ориентированный шлиф, и в этом случае возможно проведение совместных рентгеновских, оптических и локальных химических исследований. Возможно исследование и неомогенных кристаллов. В этом случае в отражающее положение выводится каждая фаза и определяется ее межплоскостное расстояние. Так, в случае ориентированных пертитов распада натриевого полевого шпата в калиевом возможно точное определение d этих фаз.

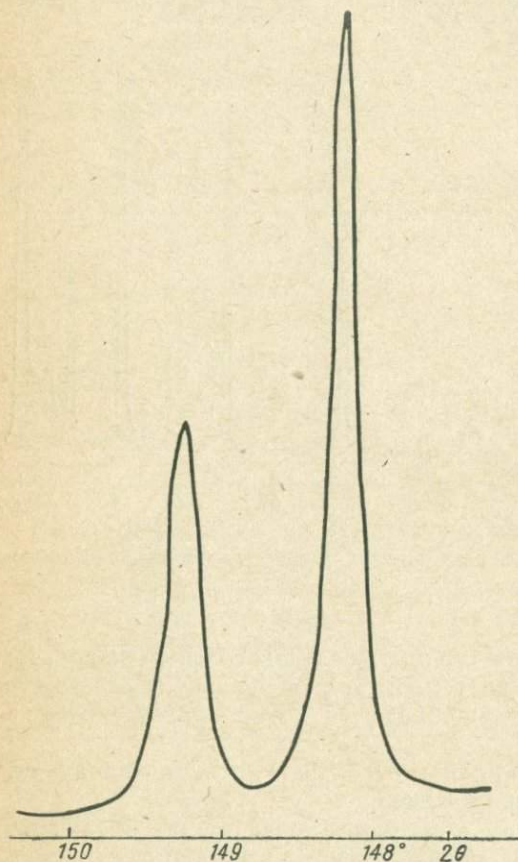


Рис. 4.16. Отражение $008\alpha_1$ и $008\alpha_2$ альбита.

Медное излучение, $2\theta = 148,5 \div 151,0^\circ$.

Для определения межплоскостных расстояний полевого шпата может быть использовано также расстояние между линиями $008\alpha_1$ ($2\theta = 149,0^\circ$) и 009β ($2\theta = 157,6^\circ$), т. е. ($\Delta\theta$). При этом соблюдается следующее равенство [3]:

$$\frac{\sin \theta_{008}}{\sin \theta_{009}} = \frac{\sin \theta_{008}}{\sin (\theta_{008} + \Delta\theta)} = \frac{8\lambda_{\alpha_1}}{9\lambda_{\beta}} = K,$$

где λ_{α_1} , λ_{β} — длины волн α_1 - и β -серий медного излучения.

Решая уравнение относительно значений углов скольжения, для линии 008 получаем

$$\sin \theta_{008} = \frac{K \sin \Delta \theta}{\sqrt{1 - 2K \cos \Delta \theta + K^2}},$$

где $K = \frac{8\lambda_{\alpha_1}}{\lambda_{\beta}} = 0,9836025$.

По полученным углам скольжения можно определить межплоскостные расстояния и вычислить d_{001} . В случае определения положения линий с точностью $\pm 0,01^\circ$ (2θ) межплоскостное расстояние может быть найдено с точностью $0,0002 \text{ \AA}$ в том случае, если систематические погрешности для использованных углов скольжения одинаковы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афонина Г. Г. Рентгеноструктурное изучение барийсодержащих калиевых полевых шпатов. — Автореф. канд. дис. Иркутск, 1973. 23 с. (Ин-т геохимии СО АН СССР).
2. Афонина Г. Г., Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А. Выбор отражений для определения параметров ячейки кристаллов любой симметрии по дебаеграмме. — «Кристаллография», 1972, т. 17, № 1, с. 214—216.
3. Бокый Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. М., Изд-во МГУ, 1964. 489 с.
4. Гельфанд И. М. Лекции по линейной алгебре. М., «Наука», 1966. 280 с.
5. Заславский А. И. Зависимость точности определения параметров некубических ячеек от индексов рефлексов. — «Кристаллография», 1968, т. 13, № 2, с. 232—236.
6. Иевиньш А. Ф., Озол Я. К. Прецизионное определение параметров элементарной ячейки кристаллов асимметричным методом. Рига, Изд-во АН ЛатвССР, 1956. 130 с.
7. Каменцев И. Е. Использование кварца как эталона при рентгеновских исследованиях и точность определения его параметров элементарной ячейки. — «Рентгенография минер. сырья», 1970, № 7, с. 108—115.
8. Кассандрова О. Н., Лебедев В. В. Обработка результатов наблюдений. М., Физматгиз, 1970. 104 с.
9. Квитка С. С., Уманский М. М. Рентгеновская камера для экспрессной съемки поликристаллов. — «Изв. АН СССР, сер. физ.», 1951, № 15, 2, с. 271.
10. Косой А. Л., Шемякин В. М. К вопросу об определении химического состава ромбических пироксенов. — «Докл. АН СССР», 1971, 201, № 6, с. 1441—1444.
11. Липсон Г., Стилл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., «Мир», 1972. 384 с.
12. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961. 863 с.
13. Митропольский А. К. Техника статистических вычислений. М., Физматгиз, 1961. 479 с.
14. Озолиньш Г., Иевиньш А. К вопросу о целесообразности применения экстраполяции. — «Изв. АН ЛатвССР», 1960, № 12, с. 61—68.
15. Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А. Погрешности определения параметров ячейки низкосимметричных кристаллов по дебаеграмме. — «Кристаллография», 1969, т. 14, № 16, с. 978—984.

16. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М., Физматгиз, 1963. 380 с.
17. Щиголов Б. М. Математическая обработка наблюдений. М., Физматгиз, 1960. 344 с.
18. Bearden J. A. X-ray wavelengths. — *Rev. Mod. Phys.*, 1967, 39, p. 78—124.
19. Cooper A. S. Precise lattice constants. — *Acta Cryst.*, 1962, 15, p. 578—582.
20. Delf B. W. The practical determination of lattice parameters using the centroid method. — *Brit. J. Appl. Phys.*, 1963, № 14, 6, p. 345.
21. Hadding A. Über Störungen der Linienabstände und der Linienbreite bei Debyediagrammen. — *Min. Zentralbl. Min. Geol. Paleont.*, 1924, 20, S. 631—636.
22. Hamilton W. C. Significance tests on the crystallographic R-factor. — *Acta Cryst.*, 1965, 18, p. 502—510.
23. Keith H. D. Lattice spacings in clear crystalline quartz. — *Amer. Mineral.*, 1955, 40, 5—6, p. 530—536.
24. Parrish W. Results of the I. U. Cr. precision lattice-parameter project. — *Acta Cryst.*, 1960, 13, 10, p. 838—850.
25. Straumanis M. E. Some sources of error in precision determination of lattice parameters. — *Acta Cryst.*, 1960, 13, 10, p. 818—821.
26. Straumanis M., Jevins A. Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Berl., 1940. S. 102.
27. Weyerer H. Discussion of error in lattice-parameter measurements. — *Acta Cryst.*, 1960, 13, 10, p. 821—823.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ
ДИФРАКТОМЕТРИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

Высокотемпературная дифрактометрия позволяет исследовать фазовые превращения и деформации материалов при изменении температуры в разных средах, изучать симметрию и структуру фаз, существующих только при повышенных температурах, приближенно моделировать природные процессы и т. п.

Для разных зон земной коры характерны свои температура, давление и химизм среды ($T - p - X$ -параметры). Попадая из одной зоны в другую, минерал становится неустойчивым, в результате чего в нем могут протекать различные фазовые превращения: полиморфные превращения, кристаллизация из аморфной фазы, аморфизация кристаллической фазы, процессы упорядочения — разупорядочения, распад сложных соединений с образованием нескольких фаз, потеря летучих компонентов, окисление, восстановление и т. д.

Для изучения этих превращений проводят модельные эксперименты при разных $T - p - X$ -параметрах. Частным случаем таких экспериментов является наблюдение поведения минерала при изменении температуры методами термографии, дилатометрии, закалки. Возможности в постановке подобных экспериментов значительно возросли в связи с развитием в последние десятилетия высокотемпературной рентгенографии — метода непосредственного наблюдения фазового состояния материала при изменении температуры.

Лабораторный опыт, как правило, упрощен по сравнению с природным процессом. Наиболее серьезным упрощением является сокращение экспозиции. По понятным причинам опыт не может длиться «геологический» отрезок времени. Поэтому результаты высокотемпературной рентгенографии, как и других упомянутых методов, осторожно используют для решения геологических задач, распространяя на природные процессы прежде всего последовательность зарегистрированных в опыте фазовых превращений, так как температура протекания превращений зависит от скорости нагрева, давления, химизма среды.

Измеряя также параметры элементарной ячейки и координаты атомов в ней при разных температурах, можно увидеть структуру кристалла в динамике и глубже понять определяющие ее кристаллохимические закономерности.

Исторически первым получил широкое распространение фотографический вариант высокотемпературной рентгенографии. По мере совершенствования рентгеновских дифрактометров развивалась и высокотемпературная дифрактометрия, которая в настоящее время, пожалуй, преобладает, поскольку дифрактометр является более универсальным прибором, чем любая камера для фотографической регистрации рентгеновского излучения.

В данной главе рассмотрены главным образом практические приемы изучения поликристаллических материалов в высокотемпературных приставках к рентгеновскому дифрактометру — приемы высокотемпературной дифрактометрии поликристаллов. Особенности других методов рентгенографии в специальных (не комнатных) условиях перечислены в последнем параграфе главы.

§ 5.1. АППАРАТУРА И МЕТОД

Высокотемпературные приставки к дифрактометру

Для изучения кристаллов на дифрактометре при температурах выше комнатной необходимо нагревать, термостатировать и охлаждать образец, измерять и регулировать его температуру, вакуумировать рабочий объем камеры и создавать в нем необходимую среду, облучать образец пучком рентгеновских лучей и регистрировать образующуюся дифракционную картину. Эти условия создают в высокотемпературных приставках к дифрактометру.

Нагревают образец одним из следующих способов в зависимости от интервала создаваемых температур, целей исследования и свойств образца: электрической печью; пропусканием электрического тока через сам образец или металл, на который он нанесен; индукционным нагревом образца токами высокой частоты; дистанционным нагревом, при котором нагреватель помещают в центре рефлектора, сфокусированного на образец; электронной бомбардировкой; потоком горячего газа; термостатированием всей рентгеновской камеры. Для поддержания некоторой постоянной температуры и создания постоянного теплового поля вдоль всего образца многие камеры имеют систему радиационных экранов и закрытый корпус. Для защиты внешней поверхности камеры от перегрева и для создания возможности быстрого понижения температуры образца корпус камеры охлаждают проточной водой по системе змеевиков.

Температуру образца измеряют чаще всего термопарой. Поскольку между рабочим спаем термопары и образцом возможен перепад температуры, то термопару, установленную в камере, градуируют по веществам с известной температурой фазового превращения (полиморфное превращение, плавление) или с известным коэффициентом теплового расширения.

Термопару используют для измерения температур до 1500°C . Более высокие температуры измеряют оптическим пирометром. Низкие температуры можно измерять обычным термометром. Регулируют температуру различными электрическими схемами.

Для защиты образца от окисления вакуумируют образец, камеру или даже весь дифрактометр. При необходимости камеру наполняют инертным или другим газом.

В закрытых камерах для прохождения прямого и дифрагированного излучений предусматривают окна в корпусе камеры и радиационных экранах. Окна закрывают слабопоглощающим материалом: фольгой бериллия, алюминия и др.

Конструктивные характеристики высокотемпературных рентгеновских камер и примеры работы с ними приведены в работах [22, 21, 16, 6—8]. Ниже описана одна из выпускаемых отечественной промышленностью высокотемпературных приставок к дифрактометру.

Установка ГПВТ-1500 (НПО «Буревестник», Ленинград) (рис. 5.1) предназначена для проведения рентгенографических исследований на дифрактометрах типа УРС-50И, УРС-50ИМ, ДРОН-1 от плоского образца методом на «отражение» в диапазоне температур от комнатной до 1500°C в вакууме не хуже 2×10^{-4} мм рт. ст. и до 1200°C на воздухе и в атмосфере инертного газа в интервале углов отражения, обеспечиваемых дифрактометром.

Приставку устанавливают на гониометр с помощью посадочной плиты 1 (рис. 5.1, б), по которой в направляющих типа «ласточкин хвост» можно перемещать кольцо 2 для выведения поверхности образца на ось гониометра. К кольцу 2 крепят водоохлаждаемое основание 3 и корпус 4, соединенные между собой через резиновое вакуумное уплотнение. В корпусе камеры имеется окно 5 для прохода падающего и дифрагированного излучений, закрытое вакуумплотной бериллиевой фольгой толщиной 0,2 мм. Корпус может быть соединен с вакуумопроводом 7 с помощью вакуумного уплотнения 9, обеспечивающего возможность вращения приставки при неподвижном вакуумопроводе. Вакуумное уплотнение состоит из набора металлических шайб, имеющих сферическую поверхность, и резиновых колец, расположенных между ними и прижимаемых при затягивании уплотнения к отшлифованной цилиндрической поверхности вакуумпровода. В основании корпуса имеются вводы, через которые питается нагреватель, и проходят термопарные провода.

Электрическая печь состоит из керамического каркаса 10, в каналах которого уложена спираль нагревателя 6, верхней и нижней керамических крышек и четырех тепловых экранов 14. Окна двух наиболее удаленных от образца экранов закрыты фольгой.

Держатель образца состоит из корпуса 15 и кюветы 8. Корпус держателя крепят на керамической оси. Нижний конец оси закрепляют в цапговом зажиме, соединенном с осью узла колебаний 17.

В состав приставки входят два сменных комплекта электрических печей и держателей образца, предназначенных для работы в различных средах. Детали электрических печей (в том числе спираль нагревателя), экраны и держатель образца для работы в вакууме изготовлены из молибдена. Для работы в воздухе и атмосфере инертного газа используют тепловые экраны из никеля, спираль нагревателя —

a

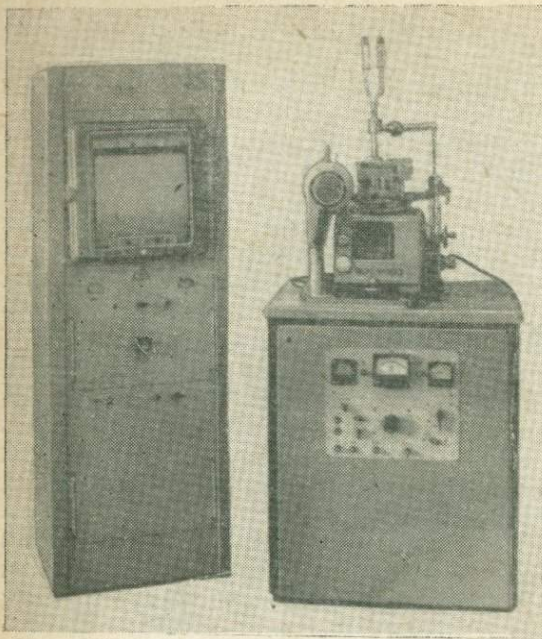
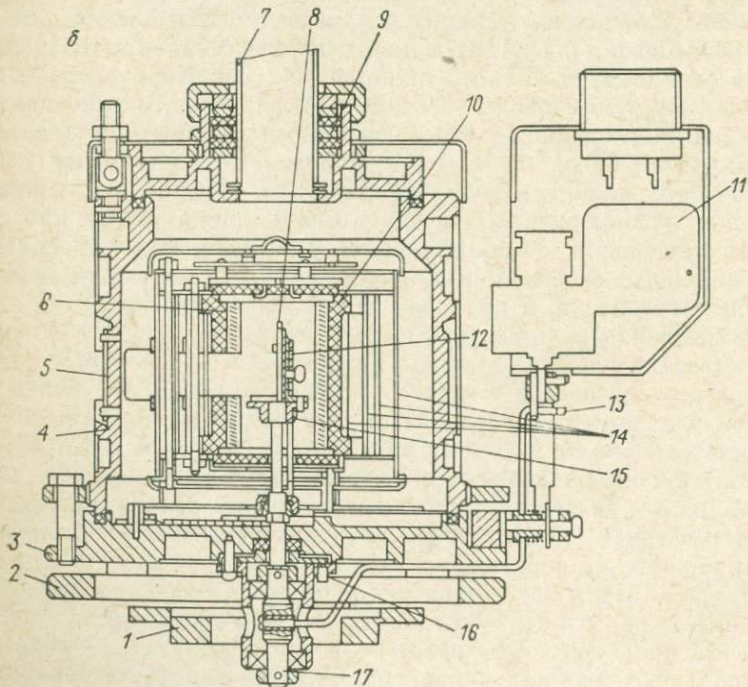


Рис. 5.1. Высокотемпературная установка ГПВТ-1500.

a — внешний вид; *б* — схема камеры.



из платинородиевого сплава, а корпус держателя образцов и кювету — из специального жаростойкого сплава.

Ось механизма колебания образца проходит сквозь основание корпуса через вакуумное уплотнение, регулируемое тремя винтами 16. Колебательное движение оси механизма колебаний передается от электромотора ДСД-60 11 через рычаг колебаний 13.

Температуру образца измеряют платинородий-платиновой термопарой 12, рабочий спай которой располагают вблизи отражающей поверхности образца. Термопара является первичным преобразователем системы измерения и поддержания температуры, включающей стабилизатор питания, блок питания и управления, потенциометр ЭПП-09-1/10, служащий для измерения, автоматического поддержания и записи т. э. д. с. термопары на диаграммную ленту. Нагреватель печи питается через автотрансформатор. Для измерения тока и напряжения предусмотрены амперметр и вольтметр. Примерный режим питания нагревателя обычно указан в инструкции к камере. В процессе работы его уточняют. Для нагрева выводят стрелку датчика потенциометра в положение требуемой температуры t и ручкой автотрансформатора постепенно устанавливают соответствующее значение силы тока. Пределом скорости разогрева является условие поддержания в приставке нужного вакуума (не хуже $4 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.). При выходе термопары за зону регулирования срабатывают контакты и происходит включение или выключение добавочного сопротивления в цепи нагревателя печи.

При работе в атмосфере инертного газа камеру предварительно откачивают до форвакуума, несколько раз промывают соответствующим газом, после чего впускают газ до давления не более 0,7—0,8 кгс/см².

Препараты

Идентификация фаз и измерение параметров ячейки. Порошок образца 1 впрессовывают в лунку кюветы 2 (рис. 5.2, а). Для лучшего сохранения формы и сцепления образца и держателя порошок слегка смачивают спиртом, дно кюветы делают шероховатым или сетчатым, а стенки — с проточками типа «ласточкин хвост». Тем не менее при нагревании препарат часто осыпается.

Надежнее следующий препарат. На пластину из инертного металла (платина, серебро, золото) толщиной 0,5—2 мм осаждают из суспензии в спирте (или другой легколетучей жидкости) или наносят кистью тонкий слой порошка исследуемой фазы. Через несколько минут спирт испаряется, и препарат закрепляют в держателе образца винтом (рис. 5.2, а), обручем (рис. 5.2, б) или иным способом.

При толщине слоя 0,1—0,2 мм образец, как правило, надежно удерживается на подложке при всех температурах исследования. Дифракционная картина от такого препарата содержит и рефлексы подложки, которые можно использовать как эталонные.

Для измерения отдельных параметров решетки и коэффициентов теплового расширения используют текстурированные препараты,

рефлексы от которых однозначно индицируются и обладают значительными интенсивностями даже в области больших углов отражения. Готовят текстурированный препарат по плоскостям спайности слюд, глинистых минералов и других кристаллов, обладающих совершенной спайностью.

Можно также вырастить текстурированный препарат на пластине держателя образца. Как правило, кристаллы ограничены гранями с простыми индексами. Рефлексы именно от этих плоскостей позволяют наиболее точно измерять параметры ячейки.

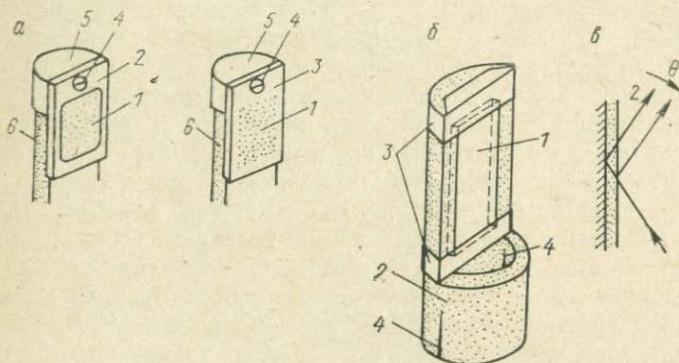


Рис. 5.2. Препараты для высокотемпературной дифрактометрии поликристаллов.

а — порошок образца 1 впрессовывают в кювету 2 или наносят на металлическую пластину-стандарт 3 и винтом 4 крепят к металлическому колпачку б, который надевают на керамический держатель 6;

б — металлическую пластину-стандарт 1 с нанесенным на нее порошком образца крепят к керамическому держателю 2 металлическими обручами 3, держатель фиксируют в пазах 4;

в — схема дифракции рентгеновских лучей от поверхностей образца 1 и стандарта 2.

Кристаллизацию ведут одним из известных способов в соответствии с индивидуальными особенностями вещества: из раствора, расплава, паров. Рассмотрим кристаллизацию из расплава. На пластину держателя наносят порошок образца слоем $\sim 0,1$ мм. При нагревании в рентгеновской высокотемпературной камере или ином нагревательном устройстве выше точки плавления вещества избыток расплава стекает с вертикальной поверхности пластины, и на ней остается смачивающая пленка. При последующем охлаждении из пленки кристаллизуется исследуемое вещество в виде мелких кристаллов или дендритов, лежащих на подложке плоскостями с простыми индексами.

Примером может служить ромбическая пятиокись ванадия, дендриты которой лежат на подложке (платина и стекло в разных опытах) плоскостями (001) и (100) и позволяют измерять параметры ячейки и коэффициенты теплового расширения структуры в направлениях [001] и [100] соответственно по рефлексам 005 (123°) и 10.0.0 (84°) (рис. 5.3) с точностью на порядок выше, чем это возможно по лучшим из присутствующих на дебаеграмме от неориентированного препа-

рата V_2O_5 рефлексов 002 (42°) и 600 (47°) (см. рис. 5.7) (в скобках указаны значения углов $2\theta_{CuK\alpha}$).

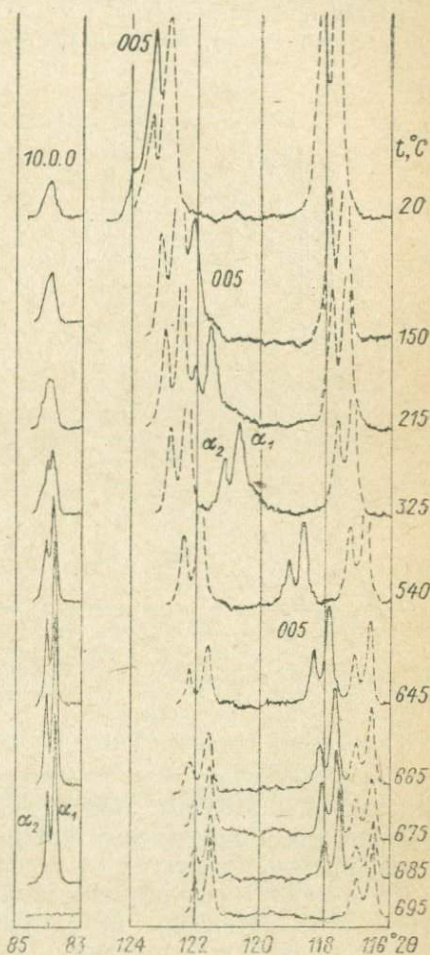
Дифрактограмма от текстурированного препарата ромбической модификации KNO_3 по (010), полученного кристаллизацией из раствора в компактных условиях, показана на рис. 5.4.

Точное измерение интенсивности рефлексов. Падающий луч не должен выходить за пределы препарата (см. § 2.2), и препарат не должен быть текстурированным. Достижение последнего затруднено для кристаллов, обладающих совершенной спайностью. Для них желательно готовить препарат из тонкодисперсного материала, полученного без растирания.

Эталонирование

Юстировка приставки. Юстируют гониометр дифрактометра, т. е. выводят максимум первичного пучка, ограниченного малыми щелями (0,1 мм), на нулевое положение счетчика. Затем устанавливают приставку на гониометр и крепят в ней готовый к съемке образец. Вращением вокруг оси гониометра устанавливают плоскость

Рис. 5.3. Рефлексы 10.0.0 и 005 от текстурированного препарата V_2O_5 , выращенного в высокотемпературной рентгеновской камере из расплава. Штриховой линией показаны рефлексы платиновой подложки-стандарта; $CuK\alpha$ -излучение.



образца примерно параллельно пучку и добавляются его располонивания. Делают это при щелях 0,1 мм смещением плоскости образца юстировочным винтом приставки и покачиванием образца вокруг оси гониометра. Положение, при котором плоскость образца параллельна пучку и счетчик регистрирует половину его интенсивности, записывают и поворачивают образец на 180° вокруг оси гониометра. Если и в этом положении пучок располонивается плоскостью образца, то приставка отъюстирована. В противном случае проверяют юстировку гониометра.

При изменении температуры все детали внутри камеры испытывают тепловое расширение, в результате чего плоскость образца в той или иной степени смещается с оси гониометра. Поэтому при всех температурах съемки проверяют и уточняют юстировку приставки.

Юстировку гониометра и приставки удается выполнить с некоторой погрешностью, которая возрастает при переходе от юстировоч-

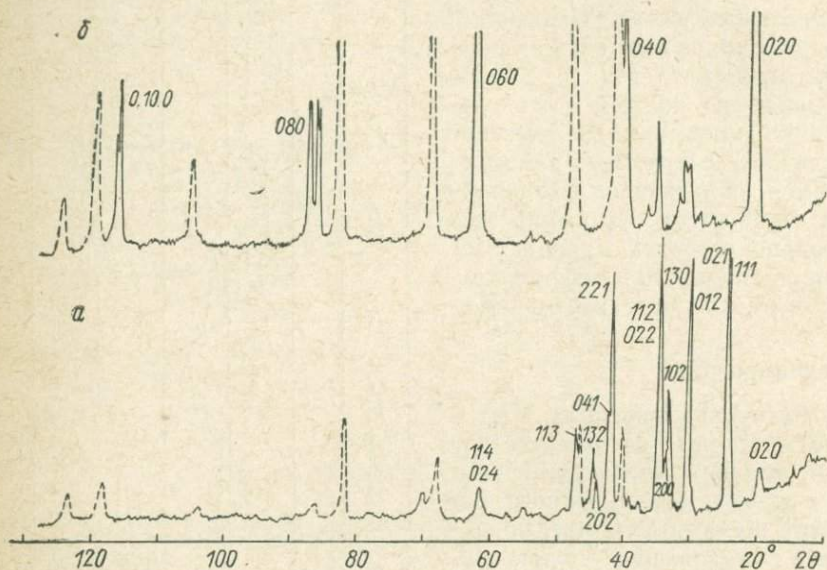


Рис. 5.4. Дифрактограммы ромбической модификации KNO_3 , снятые от порошкового препарата (а) и текстурированного препарата (б), выращенного в комнатных условиях из раствора.

Штриховой линией показаны рефлексы платиновой подложки-стандарта, $\text{CuK}\alpha$ -излучение.

ных щелей к рабочим. Поэтому для контроля за возможными погрешностями в определении углов отражения следует вести высокотемпературную съемку с внутренним стандартом.

Требования к внутреннему стандарту. При повышенных температурах эти требования возрастают. Кроме значений параметров ячейки в комнатных условиях для него должен быть известен коэффициент теплового расширения в интервале температур исследования. Во всем интервале стандарт должен быть химически инертным, не должен входить в кристаллическую структуру образца и поглощать его в свою структуру. Сложность выполнения этих условий возрастает с температурой.

Опасность взаимного загрязнения образца и стандарта уменьшается если порошок образца нанести на массивную пластину стандарта. При небольшой толщине слоя порошка рентгеновское излучение проходит сквозь него и облучает пластину-стандарт. В результате

дифракционная картина содержит рефлексы исследуемой фазы и стандарта.

В таком препарате поверхности образца и стандарта разделены в пространстве на 0,1—0,2 мм — толщину слоя образца (см. рис. 5.2, в). Если поверхность образца вывести на ось гониометра, то поверхность

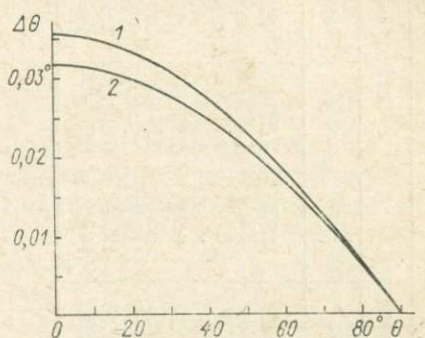


Рис. 5.5. График функции $\Delta'\theta = (s \cos \theta)/R$.

стандарта окажется смещенной с оси. Рефлексы от нее будут попадать в счетчик под углами отражения, заниженными на угол $\Delta'\theta$.

Величина смещения центра тяжести рефлекса при смещении отражающей поверхности с оси гониометра на величину s и радиусе гониометра R является следующей функцией угла отражения θ [22]:

$$\Delta'\theta = (s \cos \theta)/R. \quad (5.1)$$

Эта функция изображена на рис. 5.5 для смещения $s = 0,1$ мм и радиуса гониометра $R = 160$ мм (кривая 1 для ГУР-3 и ГУР-4) и $R = 180$ мм (кривая 2 для ГУР-5). Поскольку в порошковом препарате дифрагирует не только его поверхность, но и значительный внутренний слой, то поправки $\Delta'\theta$ оказываются меньше рассчитанных по формуле (5.1).

ТАБЛИЦА 5.1

Эталонная дебаграмма платины, рассчитанная по значению параметра ячейки $a = 3,9229 \text{ \AA}$ при 20° C (интенсивности максимумов приведены по ASTM, 4-0802)

hkl	J/J_1	$d, \text{ \AA}$	$2\theta_{\text{CuK}}$		$2\theta_{\text{FeK}}$		
			α_1	$\bar{\alpha}$	α_1	$\bar{\alpha}$	β
111	100	2,26489	39,76	39,80	50,60	50,64	154,78
200	53	1,96145	46,24	46,28	59,14	59,19	
220	31	1,38695	67,47	67,53	88,52	88,60	
311	33	1,18280	81,27	81,35	109,85	109,96	
222	12	1,13244	85,71	85,80	117,47	117,60	
400	6	0,98072	103,52	103,64	161,51	162,00	
331	22	0,89997	117,71	117,87			
420	20	0,87719	122,83	123,00			
422	29	0,80076	148,27	148,60			

ТАБЛИЦА 5.2

Параметры ячейки, межплоскостные расстояния и углы отражения ($\text{CuK}\alpha$) платины при разных температурах (рассчитаны по значениям $a_{20^\circ\text{C}} = 3,9229 \text{ \AA}$ и $\alpha_t = 8,988 \cdot 10^{-6} + 1,065 \cdot 10^{-9} t + 0,126 \cdot 10^{-12} t^2$ [25])

hkl	$0^\circ\text{C}, a = 3,9222 \text{ \AA}$			$200^\circ\text{C}, a = 3,9293 \text{ \AA}$			$400^\circ\text{C}, a = 3,9366 \text{ \AA}$			$600^\circ\text{C}, a = 3,9441 \text{ \AA}$		
	$d, \text{ \AA}$	$2\theta_{\alpha_1}$	$2\theta_{\bar{\alpha}}$	$d, \text{ \AA}$	$2\theta_{\alpha_1}$	$2\theta_{\bar{\alpha}}$	$d, \text{ \AA}$	$2\theta_{\alpha_1}$	$2\theta_{\bar{\alpha}}$	$d, \text{ \AA}$	$2\theta_{\alpha_1}$	$2\theta_{\bar{\alpha}}$
111	2,26448	39,77	39,81	2,26858	39,70	39,73	2,27280	39,62	39,66	2,27713	39,54	39,58
200	1,96110	46,25	46,29	1,96465	46,16	46,20	1,96830	46,07	46,11	1,97205	45,98	46,02
220	1,38671	67,48	67,55	1,38922	67,35	67,41	1,39180	67,20	67,27	1,39445	67,06	67,12
311	1,18259	81,28	81,36	1,18473	81,11	81,19	1,18693	80,93	81,01	1,18919	80,74	80,81
222	1,13224	85,73	85,82	1,13429	85,54	85,63	1,13640	85,34	85,43	1,13856	85,14	85,23
400	0,98055	103,54	103,66	0,98232	103,28	103,40	0,98415	103,01	103,13	0,98602	102,74	102,86
331	0,89981	117,74	117,90	0,90144	117,40	117,56	0,90312	117,05	117,21	0,90484	116,70	116,85
420	0,87703	122,86	123,04	0,87862	122,48	122,66	0,88025	122,10	122,27	0,88193	121,71	121,88
422	0,80062	148,34	148,67	0,80206	147,62	147,95	0,80356	146,89	147,21	0,80509	146,17	146,48

Продолжение табл. 5.2

hkl	$800^\circ\text{C}, a = 3,9518 \text{ \AA}$			$1000^\circ\text{C}, a = 3,9597 \text{ \AA}$			$1200^\circ\text{C}, a = 3,9678 \text{ \AA}$		
	$d, \text{ \AA}$	$2\theta_{\alpha_1}$	$2\theta_{\bar{\alpha}}$	$d, \text{ \AA}$	$2\theta_{\alpha_1}$	$2\theta_{\bar{\alpha}}$	$d, \text{ \AA}$	$2\theta_{\alpha_1}$	$2\theta_{\bar{\alpha}}$
111	2,28157	39,46	39,49	2,28613	39,38	39,41	2,29081	39,30	39,33
200	1,97590	45,88	45,92	1,97985	45,79	45,83	1,98390	45,69	45,73
220	1,39717	66,91	66,97	1,39996	66,76	66,82	1,40283	66,61	66,67
311	1,19151	80,55	80,63	1,19390	80,35	80,43	1,19634	80,16	80,24
222	1,14079	84,94	85,02	1,14307	84,73	84,82	1,14541	84,52	84,60
400	0,98795	102,46	102,57	0,98992	102,17	102,29	0,99195	101,88	102,00
331	0,90660	116,34	116,49	0,90842	115,97	116,12	0,91028	115,60	115,75
420	0,88365	121,31	121,48	0,88542	120,90	121,07	0,88723	120,49	120,66
422	0,80666	145,44	145,74	0,80827	144,72	145,01	0,80992	143,99	144,28

На практике предварительно измеряют положение рефлексов образца $2\theta_{\text{ист}}$ в комнатных условиях при съемке с внутренним порошковым стандартом (в высокотемпературной приставке или вне ее). Затем наносят образец на пластину-стандарт высокотемпературной приставки, измеряют положение рефлексов при комнатной температуре, сопоставляют полученные значения $2\theta_{\text{изм}}$ с $2\theta_{\text{ист}}$ и строят графики поправок $\Delta 2\theta = f(2\theta)$ для образца и стандарта (см., например, рис. 5.15).

Эти графики при достаточно высокой точности эксперимента различаются на величину $\Delta'2\theta$. Первый из них (кривая 1) используют для введения поправок в результаты измерения образца при всех температурах. Второй — график стандарта (кривые 2, 3) — служит для контроля за возможными изменениями величины поправок при изменении температуры. Например, на рис. 5.15 при температуре 435°C дополнительная поправка при $2\theta = 60^\circ$ равна $\Delta 2\theta = +0,015^\circ$.

Положение рефлексов стандарта должно быть известно при всех температурах исследования. Рассмотрим расчет этих данных на примере платины. Для платины чистоты 99,99% известны дебаеграмма при 20°C (табл. 5.1), параметр элементарной ячейки при 26°C $a = 3,9231 \text{ \AA}$ (ASTM, 4-0802) и коэффициент теплового расширения [25]

$$\alpha_t = 8,988 \cdot 10^{-6} + 1,065 \cdot 10^{-9}t + 0,126 \cdot 10^{-12}t^2. \quad (5.2)$$

Необходимо рассчитать величину параметра ячейки $a_t = a_0 \cdot \text{C} \times \left(1 + \int_0^t \alpha_t dt\right) = a_0 \cdot \text{C} \left(1 + 8,988 \cdot 10^{-6}t + \frac{1}{2} \cdot 1,065 \cdot 10^{-9}t^2 + \frac{1}{3} \cdot 0,126 \times 10^{-12}t^3\right)$, $a_0 \cdot \text{C} = a_{26} \cdot \text{C} \left(1 + \int_{26}^0 \alpha_t dt\right) = 3,9222 \text{ \AA}$, при разных

ТАБЛИЦА 5.3

Эталонная дебаеграмма серебра, рассчитанная по значению параметра ячейки $a = 4,0856 \text{ \AA}$ при 20°C (интенсивности максимумов приведены по ASTM, 4-0783)

hkl	J/J_1	$d, \text{ \AA}$	$2\theta_{\text{CuK}}$		$2\theta_{\text{FeK}}$		
			α_1	$\bar{\alpha}$	α_1	$\bar{\alpha}$	β
111	100	2,35882	38,12	38,15	48,46	48,49	148,04
200	38	2,04280	44,30	44,34	56,57	56,61	
220	25	1,44448	64,45	64,51	84,15	84,22	
311	26	1,23186	77,41	77,48	103,59	103,69	
222	13	1,17941	81,55	81,63	110,32	110,43	
400	4	1,02140	97,90	98,01	142,78	143,00	
331	15	0,93730	110,53	110,66			
420	10	0,91357	114,94	115,09			
422	13	0,83397	134,92	135,14			
511	12	0,78627	156,83	157,30			

ТАБЛИЦА 5.4

Параметры ячейки, межплоскостные расстояния и углы отражения ($\text{CuK}\alpha$) серебра при разных температурах (рассчитаны по значениям $a_{20^\circ\text{C}} = 4,0856 \text{ \AA}$ и $\alpha_t = 19,494 \cdot 10^{-6} + 1,038 \cdot 10^{-9}t + 2,375 \cdot 10^{-12}t^2$ [25])

<i>hkl</i>	0° C, $a = 4,0840 \text{ \AA}$			200° C, $a = 4,1001 \text{ \AA}$			400° C, $a = 4,1164 \text{ \AA}$		
	<i>d</i> , \AA	$2\theta_{\alpha_1}$	$2\theta_{\alpha}$	<i>d</i> , \AA	$2\theta_{\alpha_1}$	$2\theta_{\alpha}$	<i>d</i> , \AA	$2\theta_{\alpha_1}$	$2\theta_{\alpha}$
111	2,35790	38,13	38,17	2,36719	37,98	38,01	2,37661	37,82	37,85
200	2,04200	44,32	44,36	2,05005	44,14	44,18	2,05820	43,95	43,99
220	1,44391	64,48	64,54	1,44960	64,19	64,25	1,45537	63,91	63,97
311	1,23137	77,44	77,52	1,23623	77,08	77,16	1,24114	76,72	76,79
222	1,17895	81,59	81,67	1,18360	81,20	81,28	1,18830	80,81	80,89
400	1,02100	97,95	98,06	1,02502	97,43	97,54	1,02910	96,92	97,02
331	0,93693	110,59	110,73	0,94063	109,94	110,08	0,94437	109,30	109,43
420	0,91321	115,01	115,16	0,91681	114,31	114,46	0,92045	113,61	113,76
422	0,83364	135,03	135,25	0,83693	133,95	134,17	0,84026	132,89	133,11

Продолжение табл. 5.4

<i>hkl</i>	600° C, $a = 4,1333 \text{ \AA}$			800° C, $a = 4,1507 \text{ \AA}$			950° C, $a = 4,1644 \text{ \AA}$		
	<i>d</i> , \AA	$2\theta_{\alpha_1}$	$2\theta_{\alpha}$	<i>d</i> , \AA	$2\theta_{\alpha_1}$	$2\theta_{\alpha}$	<i>d</i> , \AA	$2\theta_{\alpha_1}$	$2\theta_{\alpha}$
111	2,38636	37,66	37,69	2,39641	37,50	37,53	2,40432	37,37	37,40
200	2,06665	43,77	43,80	2,07535	43,57	43,61	2,08220	43,42	43,46
220	1,46134	63,62	63,68	1,46749	63,32	63,38	1,47234	63,09	63,15
311	1,24624	76,35	76,42	1,25148	75,97	76,05	1,25562	75,68	75,75
222	1,19318	80,41	80,49	1,19820	80,01	80,09	1,20216	79,69	79,77
400	1,03332	96,39	96,50	1,03767	95,85	95,96	1,04110	95,44	95,54
331	0,94824	108,64	108,77	0,95224	107,97	108,11	0,95538	107,46	107,59
420	0,92423	112,90	113,04	0,92812	112,18	112,32	0,93119	111,62	111,76
422	0,84371	131,83	132,04	0,84726	130,77	130,97	0,85005	129,95	130,13

температурах, а по параметру a найти межплоскостные расстояния d и углы θ и 2θ (табл. 5.2). Аналогичные данные для серебра чистоты лучше 99,999% приведены в табл. 5.3 и 5.4.

Рассчитанные значения 2θ (hkl) в функции от температуры наносит на график, с которого можно снять угол отражения рефлекса hkl при любой температуре. Серебро используют в качестве стандарта почти до температуры плавления (960°C), платину — до 1400°C .

Подложка-стандарт в процессе эксплуатации при высоких температурах загрязняется. В результате меняются ее параметр ячейки и коэффициент теплового расширения. Поэтому нежелательно многократное использование в качестве стандарта одной пластины.

Относительные интенсивности рефлексов от подложки искажаются. Каждый луч, падающий на подложку и дифрагирующий от нее, проходит через слой образца. Путь луча в образце, а следовательно, и степень его ослабления тем меньше, чем больше угол отражения θ (см. рис. 5.2, *e*).

Градуирование термомпары

Показания термомпары градуируют и периодически выверяют. Это связано с необходимостью учета особенностей регистрирующего устройства, термомпары, способа ее ввода в рабочий объем камеры и подвода к образцу, а также с возможностью загрязнения термомпары в процессе эксплуатации. Холодные концы термомпары термостатируют, например опускают в пробирки, помещенные в сосуд Дьюара со смесью лед + вода.

Градуирование по выверенному потенциометру. Зависимость т. э. д. с. от температуры для разных типов термомпар известна [15 и др.]. Измеряя т. э. д. с. при разных нагрузках на нагревателе поочередно выверенным потенциометром и потенциометром высокотемпературной установки, градуируют шкалу последнего.

Недостаток метода заключается в том, что температура рабочего спая термомпары не всегда соответствует температуре образца. Происходит это по следующим причинам. Во-первых, при работе с порошками спай термомпары не приводит в непосредственный контакт с образцом, а располагают вблизи него. В результате между образцом и спаем термомпары существует некоторый перепад температуры. Для уменьшения перепада спай максимально приближают к образцу или приводят в контакт с держателем образца. Во-вторых, материал термомпары обладает высокой теплопроводностью. За счет отвода тепла спай термомпары несколько охлаждается. Для уменьшения эффекта охлаждения термомпары можно увеличить величину спая и длину термомпары в рабочем объеме камеры, уменьшить сечение проволоки термомпары. Эффект охлаждения значительно ниже для хромель-алюмелевой термомпары, чем для платина-платинородиевой [22].

Градуирование по точкам фазовых превращений. Подбирают несколько веществ с известной температурой фазового превращения

[15, т. 1], из каждого готовят препарат и исследуют его в высокотемпературной камере. Для точной локализации превращения вблизи него записывают показательный участок дифрактограммы с интервалом 5°C . По разным веществам получают несколько опорных точек, которые кладут в основу шкалы потенциометра.

К достоинствам метода относится то, что измеряют непосредственно температуру образца, к недостаткам — малое количество опорных точек.

Градуирование по параметру кристаллической решетки стандарта. Точность измерения температуры кристалла по параметру его решетки определяется точностью вычисления параметра, достоверностью используемого коэффициента теплового расширения (КТР) и его величиной. Чем больше КТР кристалла, тем чувствительнее он к изменению температуры.

Наиболее точно параметры решетки измеряют по высокоугловым рефлексам. Предпочтительны они и по следующему обстоятельству. При изменении температуры поверхность образца может сместиться с оси гониометра. Показано (см. рис. 5.5), что возникающая за счет этого погрешность $\Delta'2\theta$ (5.1) минимальна в области больших углов отражения.

Подготовка съемки

Материал идентифицируют. Если он загрязнен, то принимают меры к его очистке или замене. Подбирают справочные данные [15, 29, 27 и др.] о температуре плавления и других превращений исследуемого соединения и дебаевские характеристики (ASTM и др.) всех полиморфов данного соединения и возможных продуктов его преобразования в условиях опыта (окисление, восстановление, распад и т. п.). При большом количестве фаз составляют сводную таблицу величин 2θ и J .

Основой для высокотемпературной дифрактометрии поликристаллов является хорошо проиндексированная дебаеграмма. Методика проверки и уточнения индексирования дебаеграммы изложена в § 2.4.

Для измерения параметров ячейки выбирают рефлекс с удачными индексами, большими углами отражения и малыми погрешностями их измерения (см. § 4.2).

§ 5.2. ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ

Первые же ознакомительные съемки полезно вести на чувствительном режиме (100—200 имп./сек) в широком диапазоне углов отражения через небольшой интервал температуры ($50\text{--}100^\circ$) на средних скоростях движения счетчика ~ 1 градус/мин с рабочими вкладышами, например, 0,5; 1,0; 0,25 мм. Обнаруженные превращения можно в дальнейшем локализовать съемками узких участков дифрактограммы через меньший интервал температуры. В процессе

съемки следует решить, какие дифрактограммы пойдут на иллюстрацию, и снять их в одном режиме.

Эксперимент по высокотемпературной дифрактометрии длится от единиц до десятков часов. Этот срок часто недостаточен для достижения равновесного состояния при каждой температуре исследования. Поэтому результаты фазового анализа при высокотемпературной дифрактометрии зависят в некоторой степени от скорости изменения температуры. Чем медленнее изменяется температура, тем ближе состояние материала к равновесному.

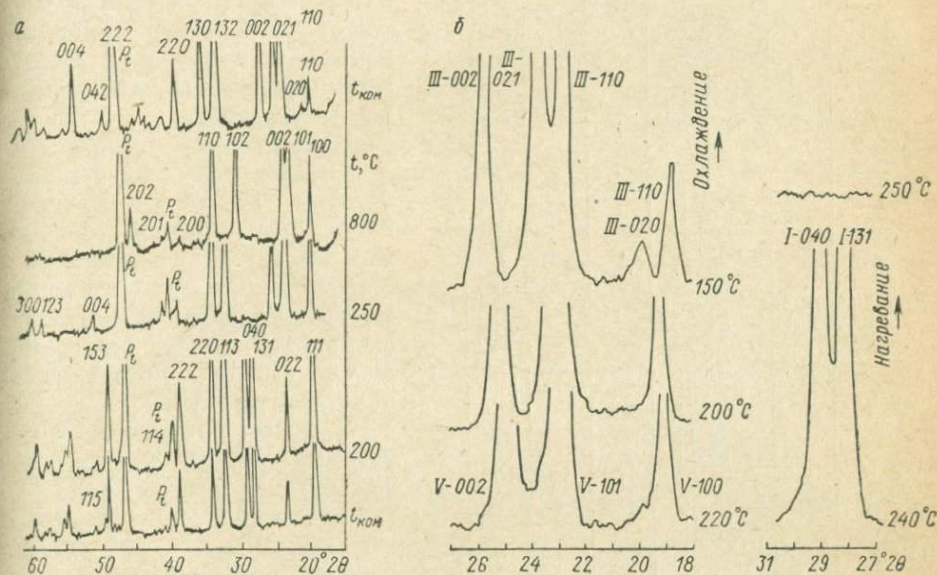
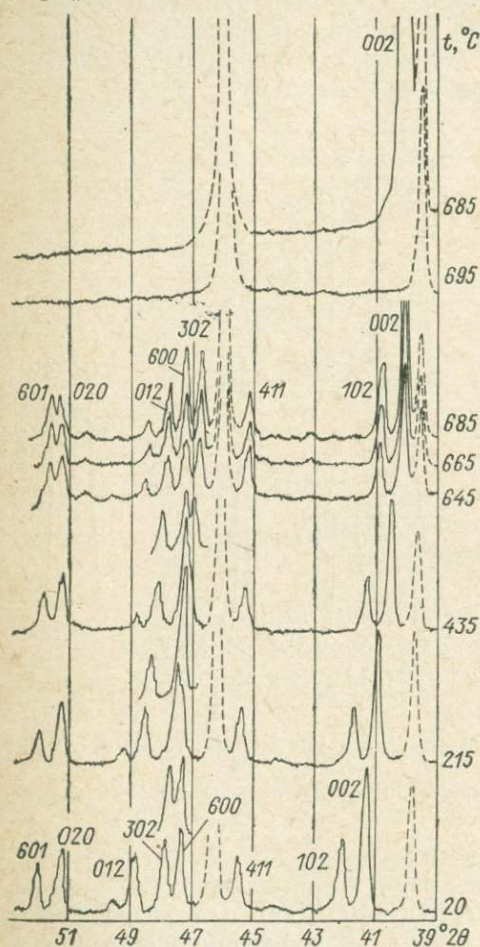


Рис. 5.6. Дифрактограммы тенардита (Na_2SO_4), снятые при разных температурах (CuK_α).

а — общая картина; б — локализация температуры фазовых превращений.

В высокотемпературной дифрактометрии скорость нагрева (охлаждения) образца неравномерна. Она минимальна при прогреве камеры на первую сотню градусов ($\sim 100^\circ \text{C/ч}$) и гораздо больше при высоких температурах (до 1000°C/ч). Неравномерность нивелируется тем, что при каждой температуре съемки, во-первых, дают выдержку 10—30 мин для установления постоянной температуры по всему объему образца и для приближения материала к равновесному состоянию и, во-вторых, записывают дифракционную картину в течение нескольких десятков минут. В результате можно говорить о средней скорости изменения температуры образца, учитывающей время нагрева (охлаждения), выдержки и съемки. Например, эксперимент длился 10 ч, интервал температур исследования 1000°C , средняя скорость изменения температуры 100°C/ч .

Чтобы не пропустить отдельных превращений, целесообразно использовать высокотемпературную дифрактометрию в сочетании с одним из методов непрерывной (по температуре) регистрации: термографией, dilatометрией и др. Скорость нагрева образца в термографии обычно больше, чем в высокотемпературной дифрактометрии. Поэтому температура фазовых превращений, измеренная термографически, обычно на несколько единиц или десятков градусов больше отличается от равновесной, чем измеренная рентгенографически (при нагревании — завышена).



Поведение минералов при нагревании, выявленное методом высокотемпературной дифрактометрии, можно использовать для понимания геологических процессов. При этом следует учитывать активность среды, время и другие факторы протекания процессов в природе.

Примеры наблюдения некоторых фазовых превращений методом высокотемпературной дифрактометрии приведены ниже. Во всех рассмотренных случаях средняя скорость нагрева образца составляла $50-100^\circ \text{C/ч}$.

Примеры наблюдения некоторых фазовых превращений методом высокотемпературной дифрактометрии приведены ниже. Во всех рассмотренных случаях средняя скорость нагрева образца составляла $50-100^\circ \text{C/ч}$.

Рис. 5.7. Дифрактограммы пятиоксида ванадия (V_2O_5), снятые при разных температурах ($\text{CuK}\alpha$). Штриховой линией показаны рефлексы платиновой подложки-стандарта.

Полиморфные превращения. При нагревании тенардита (Na_2SO_4) съемками через 50°C обнаружено [23] превращение ромбической модификации I в гексагональную V в интервале температур $200-250^\circ \text{C}$ и превращение последней в ромбическую III при охлаждении с 800 до 20°C (рис. 5.6, а). При последующих съемках характерных участков дифрактограммы (рис. 5.6, б) точки превращений локализованы: $T_{\text{I} \rightarrow \text{V}} = 245 \pm 15^\circ \text{C}$, $T_{\text{V} \rightarrow \text{III}} = 175 \pm 35^\circ \text{C}$.

Погрешность определения температуры превращения складывается из инструментальной погрешности измерения температуры (в данном

случае $\pm 10^\circ \text{C}$) и половины интервала температуры между двумя ближайшими съемками: до и после превращения.

Плавление. Плавление кристаллов легко обнаружить на рентгенограмме по исчезновению рефлексов кристаллической фазы. На рис. 5.7 изображен участок дифрактограммы пятиокси ванадия, снятый [26] при разных температурах. При 685°C картина соответствует кристаллической фазе, при 695°C — расплаву. Середину этого интервала

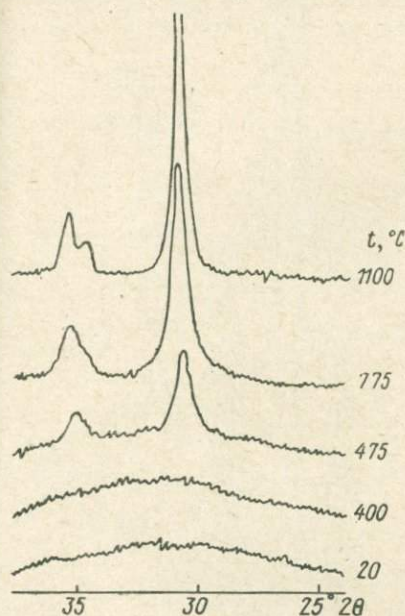


Рис. 5.8. Дифрактограммы, иллюстрирующие окристаллизацию тетрагональной модификации ZrO_2 при нагревании гидроокиси циркония (CuK_α).

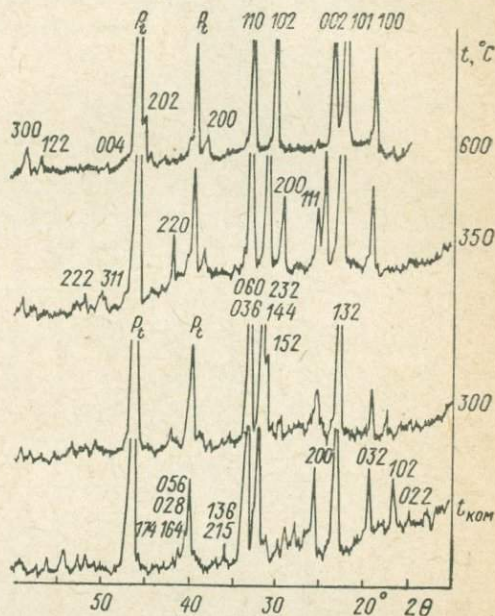


Рис. 5.9. Дифрактограммы, иллюстрирующие распад двойной соли $5\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaBrO}_3$ при нагревании на сульфат Na_2SO_4 и бромид NaBr натрия (CuK_α).

принимаем за температуру плавления соединения: $T_{\text{пл}} = 690 \pm \pm 15^\circ \text{C}$. При приближении к температуре плавления кристаллическая структура остается совершенной, и даже за 5°C до плавления дифракционная картина четкая.

Окристаллизация. Гидроокись циркония $\text{Zr}(\text{OH})_4$ в комнатных условиях рентгеноаморфна (рис. 5.8). При нагревании она теряет воду и кристаллизуется в форме тетрагональной двуокиси циркония.

Распад сложных солей. Сложные соли при нагревании часто разлагаются. Рис. 5.9 [23] показывает, как сульфат-бромат натрия ($5\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaBrO}_3$) (индексы отражения указаны на дифрактограммах, снятых при 20 и 300°C) при нагревании распадается на сульфат Na_2SO_4 (индексы при 600°C) и бромид NaBr (индексы при 350°C). Количественное соотношение фаз (сульфата больше, чем бромида) согласуется с содержанием серы и брома в исходной соли.

Восстановление. При нагревании окислов в вакууме идет восстановительный процесс. Например, высший окисел ванадия V_2O_5 в вакууме остается однофазным при температурах от комнатной до

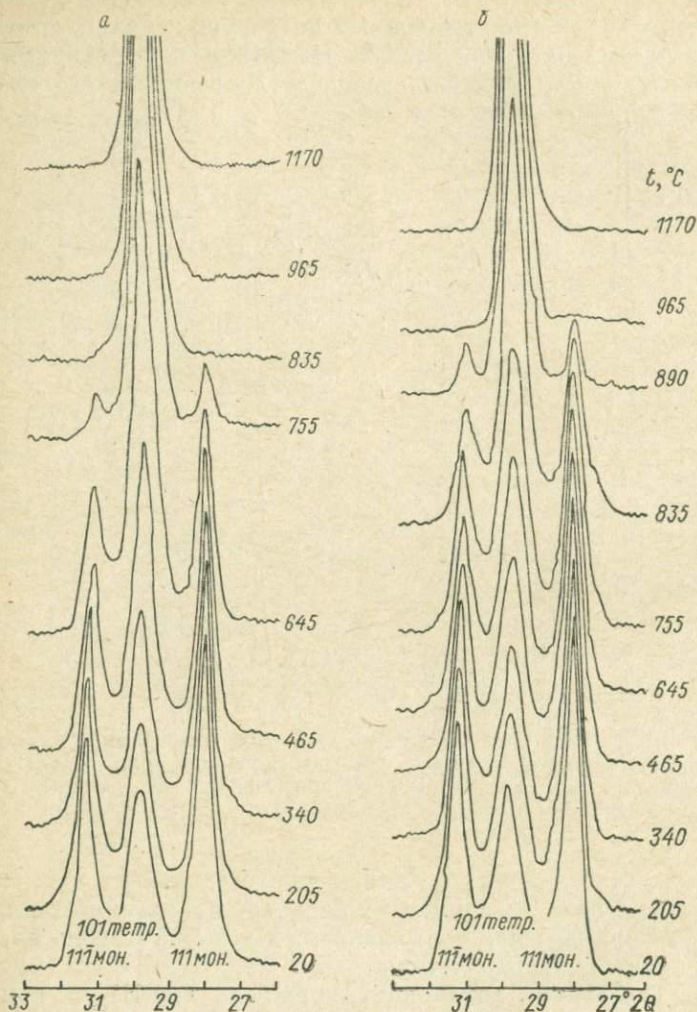


Рис. 5.10. Часть дифрактограммы материала состава $Zr_{0,95}Se_{0,05}O_2$, снятая при разных температурах в процессе нагревания и охлаждения ($SiK\alpha$).

$\sim 300^\circ C$, после чего появляются рефлексы окисла меньшей валентности VO_2 , содержание которого при нагревании возрастает, и появляются новые обедненные кислородом окислы V_6O_{13} и V_2O_3 . Затем исчезают рефлексы V_2O_5 и V_6O_{13} . Оставшиеся фазы прослеживаются и при более высоких температурах.

Потеря летучих компонентов и окисление. При нагревании миллерита (γ -NiS) на воздухе [9] он переходит в β -NiS начиная с температуры $345 \pm 20^\circ \text{C}$. Двухфазная область прослеживается до 465°C . При $465\text{--}550^\circ \text{C}$ устойчива лишь форма β -NiS. При дальнейшем нагревании появляются фазы, обедненные серой: NiO и NiSO₄. На дифрактограмме при 740°C содержание β -NiS уменьшилось, а NiO и NiSO₄ возросло. При 800°C материал однофазен — NiO — и сохраняется при охлаждении до 20°C .

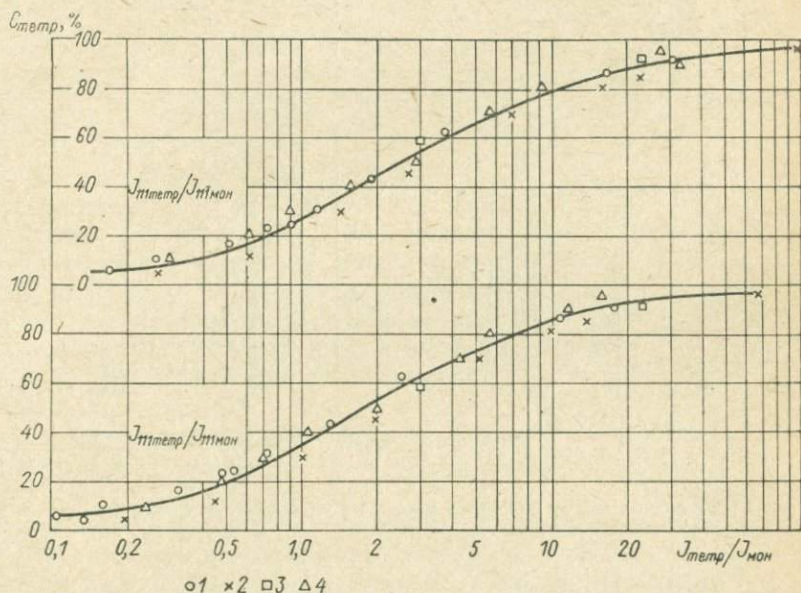


Рис. 5.11. Усредненные калибровочные кривые для количественного фазового анализа моноклинно-тетрагональных материалов состава $(\text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_2$.

Содержание CeO_2 , мол. %: 1 — 0; 2 — 5; 3 — 8; 4 — 20.

Возможности количественного фазового анализа. В высокотемпературной дифрактометрии возможности количественного анализа ограничены. На рис. 5.10 [20] представлен участок дифрактограммы материала состава $\text{Zr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}_2$, снятый при разных температурах в процессе нагревания (а) и охлаждения (б). Интенсивность пика 111 тетрагональной фазы до превращения принята за 100%, по сопоставлению с ним определено содержание тетрагональной фазы на разных стадиях моноклинно-тетрагонального превращения. Интегральная интенсивность рефлексов измерена с учетом требований, перечисленных в § 2.2.

Аналогичные измерения и расчеты проведены для материалов с иным содержанием церия. Результаты нанесены на плоскость молярное содержание тетрагональной фазы $C_{\text{тетр}}$ — относительная интенсивность рефлексов $J_{\text{тетр}}/J_{\text{мон}}$ (рис. 5.11). По полученным

кривым проведен количественный фазовый анализ материалов состава $(Zr, Ce)O_2$, содержащих моноклинную и тетрагональную фазы. Результаты анализа использованы для детализации диаграммы состояния системы ZrO_2-CeO_2 (рис. 5.12).

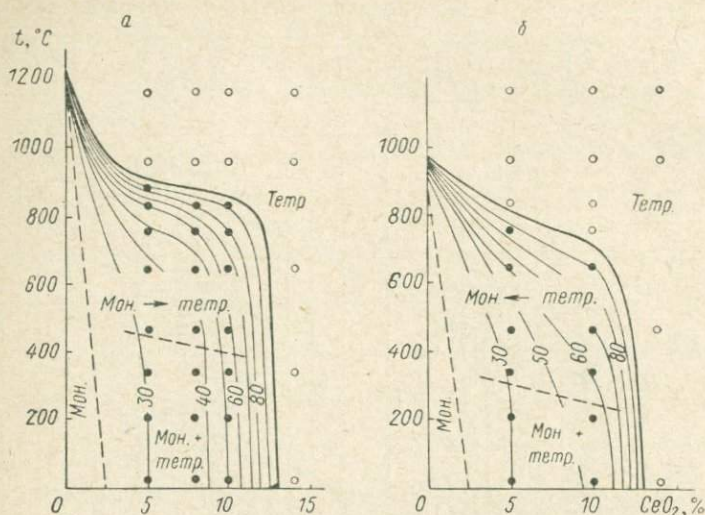


Рис. 5.12. Фазовые отношения в циркониевой части системы ZrO_2-CeO_2 , установленные при нагревании (а) и охлаждении (б).
Кроме границ между фазовыми областями проведены изолинии фазового состава.

§ 5.3. ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ КРИСТАЛЛОВ

Тепловой деформацией некоторой системы называют изменение ее формы и размера при изменении температуры. Большинство тел при нагревании расширяются, поэтому часто для обозначения этого процесса используют термин тепловое или термическое расширение. Термин этот уместен для обозначения той части тепловой деформации, которая связана с изменением размера системы.

Для понимания причин терморасширения кристаллов необходимо вспомнить характер сил кристаллообразования [6, 17, 2 и др.]. Между атомами могут действовать гравитационные, магнитные и электрические силы. Первые ничтожно малы, вторые, хотя и больше, но практически редко ощутимы, третьи — электрические силы — связывают атомы в кристаллы. Связь эта осуществляется периферийными — валентными — электронами.

При значительном сближении атомов между ними начинают действовать силы отталкивания. Сумма энергий притяжения и отталкивания и определяет энергию взаимодействия между атомами (рис. 5.13). Ход кривой объясняют следующим образом. При больших межатомных расстояниях энергия взаимодействия между атомами равна нулю. По мере сближения атомов выделяется потенциальная энергия их взаимодействия. В результате суммарная энергия атомов уменьшается до некоторого минимума, после чего резко возрастает. Положение минимума кривой определяет равновесное состояние атомов, а глу-

бина минимума равна энергии связи между атомами. Асимметричность кривой вполне естественна, поскольку плотность вещества конечна.

Если атом кристаллической решетки привести в движение *, т. е. придать ему некоторую кинетическую энергию $E_{к1}$, соответствующую температуре T_1 (рис. 5.13), то он будет колебаться — отклоняться влево до точки a_1 и вправо до точки b_1 , а его среднее положение сместится в точку r_1 . Расстояние между атомами увеличится по сравнению с равновесным состоянием — произойдет тепловое расширение кристалла.

Интенсивность теплового расширения тел пропорциональна степени асимметричности кривой потенциальной энергии взаимодействия атомов. Вблизи абсолютного нуля кривая лишь незначительно отличается от симметричной, поэтому тепловое расширение тел здесь близко к нулевому. По мере повышения температуры увеличивается асимметричность кривой потенциальной энергии и растет интенсивность теплового расширения тела.

По характеру деформаций кристаллы делят на изотропные и анизотропные. Если шар, вырезанный (реально или мысленно) из системы, при изменении температуры остается шаром, следовательно, расширение одинаково по всем направлениям и система термически изотропна. Такими систе-

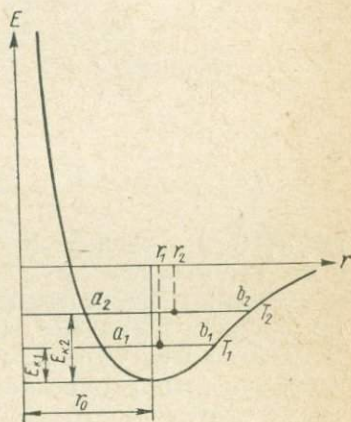


Рис. 5.13. График потенциальной энергии взаимодействия атомов.

мами являются газы, жидкости, твердые аморфные тела, кубические кристаллы и агрегаты некубических кристаллов при их хаотическом расположении. Термическое расширение таких тел характеризуют одним параметром.

Если шар при изменении температуры меняет форму, следовательно, расширение системы не во всех направлениях одинаково и система термически анизотропна. Шар, вырезанный из тетрагонального или гексагонального кристаллов, деформируется в эллипсоид вращения с осью вращения вдоль оси c . Термическое расширение таких кристаллов характеризуют двумя параметрами.

Шар из низкосимметричного кристалла деформируется в трехосный эллипсоид. В ромбических кристаллах оси эллипсоида термического расширения совпадают с кристаллографическими осями. В моноклинных кристаллах одна ось эллипсоида совпадает с осью b , а две другие взаимно перпендикулярны и лежат в плоскости (010) под произвольным углом, который является четвертым параметром

* За счет контакта с нагретым телом, путем облучения электромагнитными волнами, потоком частиц.

По квантовой теории твердого тела даже при абсолютном нуле атомы совершают колебания, т. е. обладают некоторой кинетической энергией. При комнатной температуре амплитуда колебаний возрастает в среднем до 5—10% межатомного расстояния, а вблизи температуры плавления — до 20—25%.

описывается прямой или кривой второго порядка. Это можно увидеть, нанеся результаты измерений на плоскость параметр решетки — температура (см. рис. 5.16).

Для кривой второго порядка

$$a_t = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 \quad (5.8)$$

уравнения (5.7) упрощаются:

$$\left. \begin{aligned} n a_0 + a_1 \sum t + a_2 \sum t^2 &= \sum a_t; \\ a_0 \sum t + a_1 \sum t^2 + a_2 \sum t^3 &= \sum t a_t; \\ a_0 \sum t^2 + a_1 \sum t^3 + a_2 \sum t^4 &= \sum t^2 a_t. \end{aligned} \right\} \quad (5.9)$$

Коэффициенты

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= \frac{\Delta a_0}{\Delta}; \quad a_1 = \frac{\Delta a_1}{\Delta}; \quad a_2 = \frac{\Delta a_2}{\Delta}; \\ \Delta &= \begin{vmatrix} n & \sum t & \sum t^2 \\ \sum t & \sum t^2 & \sum t^3 \\ \sum t^2 & \sum t^3 & \sum t^4 \end{vmatrix}; \quad \Delta a_0 = \begin{vmatrix} \sum a_t & \sum t & \sum t^2 \\ \sum t a_t & \sum t^2 & \sum t^3 \\ \sum t^2 a_t & \sum t^3 & \sum t^4 \end{vmatrix}; \\ \Delta a_1 &= \begin{vmatrix} n & \sum a_t & \sum t^2 \\ \sum t & \sum t a_t & \sum t^3 \\ \sum t^2 & \sum t^2 a_t & \sum t^4 \end{vmatrix}; \quad \Delta a_2 = \begin{vmatrix} n & \sum t & \sum a_t \\ \sum t & \sum t^2 & \sum t a_t \\ \sum t^2 & \sum t^3 & \sum t^2 a_t \end{vmatrix}. \end{aligned} \right\} \quad (5.10)$$

Для прямой

$$a_t = a_0 + a_1 t \quad (5.11)$$

$$\left. \begin{aligned} n a_0 + a_1 \sum t &= \sum a_t; \\ a_0 \sum t + a_1 \sum t^2 &= \sum t a_t; \end{aligned} \right\} \quad (5.12)$$

$$a_0 = \frac{\sum a_t \sum t^2 - \sum t a_t \sum t}{n \sum t^2 - (\sum t)^2}, \quad a_1 = \frac{n \sum t a_t - \sum t \sum a_t}{n \sum t^2 - (\sum t)^2}. \quad (5.13)$$

Если измерения ведут через постоянный интервал температуры h , то, вводя новый аргумент $u = (t - t_{k+1})/h$ при нечетном числе наблюдений $n = 2k + 1$ или $u = 2(t - t_k)/(h - 1)$ при четном числе наблюдений $n = 2k$, получают упрощенное решение для кривой второго порядка $a_t = a_0 + a_1 u + a_2 u^2$:

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= \frac{\sum a_t \sum u^4 - \sum u^2 a_t \sum u^2}{n \sum u^4 - (\sum u^2)^2}; \\ a_1 &= \frac{\sum u a_t}{\sum u^2}; \\ a_2 &= \frac{n \sum u^2 a_t - \sum a_t \sum u^2}{n \sum u^4 - (\sum u^2)^2}. \end{aligned} \right\} \quad (5.14)$$

— и прямой $a_t = a_0 + a_1 u$:

$$a_0 = \frac{1}{n} \sum a_t; \quad a_1 = \frac{\sum u a_t}{\sum u^2}. \quad (5.15)$$

Рассчитав коэффициенты многочлена по формулам (5.14) или (5.15), переходят к старой переменной t , выразив через нее величину u .

Дифференцируя найденную функцию a_t , определяют выражение для коэффициента теплового расширения $\alpha_t = 1/a \cdot da/dt$ в зависимости от температуры.

Главные коэффициенты расширения. Тепловое расширение кубических кристаллов изотропно: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_{[hkl]}$. В тетрагональных и гексагональных кристаллах $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_{\perp[001]}$ и $\alpha_3 = \alpha_{[001]}$, в ромбических $\alpha_1 = \alpha_{[100]}$, $\alpha_2 = \alpha_{[010]}$, $\alpha_3 = \alpha_{[001]}$. В моноклинных кристаллах главные коэффициенты расширения

и угол $\varphi = \widehat{\alpha_3 [001]}$ находят по формулам [12, 5]

$$\left. \begin{aligned} \alpha_2 &= \alpha_{22} = \alpha_{[010]}; \\ \alpha_1 &= \frac{1}{2} (\alpha_{11} + \alpha_{33}) - r; \\ \alpha_3 &= \frac{1}{2} (\alpha_{11} - \alpha_{33}) + r; \\ \operatorname{tg} 2\varphi &= \frac{2|\alpha_{13}|}{\alpha_{33} - \alpha_{11}}, \end{aligned} \right\} \quad (5.16)$$

где $r^2 = 1/4 (\alpha_{33} - \alpha_{11})^2 + \alpha_{13}^2$; α_{11} , α_{22} , α_{33} и α_{13} — компоненты тензора термического расширения в ортогональной системе координат $x \perp (100)$ и $z \parallel [001]$, которые находят решением системы трех уравнений типа $\alpha_\mu = \alpha_{11} \sin^2 \mu + \alpha_{33} \cos^2 \mu + \alpha_{13} \sin 2\mu$; μ — угол между осью $[001]$ и любым направлением в плоскости (010) , вдоль которого измерено значение коэффициента расширения.

Формулы для нахождения главных направлений теплового расширения и коэффициентов по ним в триклинных кристаллах даны в работах [12, 5].

Тепловое расширение можно измерить и оптически по удлинению образца — дилатометрическим методом. Если при этом используют поликристаллический образец, то измеряют линейный коэффициент расширения α и рассчитывают значение $\alpha_V = 3\alpha$. Линейный коэффициент усреднен по всем направлениям структуры. Определяется он свойствами не только исследуемых кристаллов, но и изделия: размером частиц, степенью прессования и спекания изделия и т. д. Тем не менее значения α (дилатометрия) и $\alpha_{\text{ср}}$ (рентгенография) обычно близки друг к другу. При наличии достаточно больших совершенных монокристаллов дилатометрия позволяет измерять и значения α_a , α_b , α_c .

Справочные данные по тепловым деформациям различных соединений [27], минералов [14, 10, 4], металлов [21] ограничены. Менее всего изучены деформации косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллов.

В табл. 5.5 приведены сведения о тепловых деформациях некоторых соединений. На примере кубической структуры алмаза видно, что коэффициент теплового расширения возрастает с температурой. В ряду структур алмаза, вольфрама, меди, свинца, натрия по мере уменьшения сил связи возрастают амплитуда тепловых колебаний атомов и коэффициент термического расширения. В структуре некубических кристаллов расширение не во всех направлениях одинаково: оно минимально вдоль направлений сильных связей (в свое графита, в цепи теллура) и максимально вдоль направлений слабых связей (по нормали к слою графита и цепи теллура). В графите коэффициент теплового расширения по нормали к оси c отрицателен — структура сокращается в размере при нагревании. Объяснение аномалии следует искать в анизотропии тепловых колебаний атомов [6]. Ориентировка первой и третьей осей тензора теплового расширения в моноклинной структуре (бадделейт) изменяется с температурой.

ТАБЛИЦА 5.5

Коэффициенты теплового расширения и средние квадратические амплитуды колебаний атомов некоторых кристаллов

Вещество	Сингония	Интервал температур t , °C	α , 10^{-6}			$(\bar{u}^2)^{1/2}$, Å, при 20° C	Литературный источник
			α_1	α_2	α_3		
Алмаз	Кубическая	-188 ÷ -79	0,18			0,02	[28]
		-79-0	0,58				
		23-55	1,17				
		55-78	1,45				
		600	4,0				
		900	4,8				
Вольфрам	»	-190-16	4,2		0,085	[28, 13]	
Медь	»	-190-16	14,1		0,145		
Свинец	»	-190-16	27,1		0,28		
Натрий	»	-190-16	62,2		0,50		
Галит	»	40	40,4		(Na) 0,242 (Cl) 0,217		
Графит	Гексагональная	0-800	-1,5		28,2	[6]	
Теллур	Ромбоэдрическая	20	27,2		-1,6	[6]	
Барит	Ромбическая	20-100	14,5	24,7	15,0	[14]	
Бадделейт	Моноклинная	20-800	7,3	0,7	16,7	31 *	[19]
		800-1000	8,3	0	17,1	36 *	
		1000-1200	0	0	30	42 *	

* Значения α_3 [001]

Если от некоторой точки внутри кристалла отложить в каждом направлении величину коэффициента теплового расширения, то

получится фигура коэффициентов теплового расширения. Возможные фигуры коэффициентов расширения вывел А. В. Шубников [24].

Тепловые деформации кристаллов часто завершаются полиморфным превращением. Целесообразно совместное изучение и сопоставление этих двух этапов одного процесса [18].

Тепловое воздействие на кристалл изотропно. Следовательно, характер тепловой деформации кристалла определяется свойствами его структуры. Естественно ожидать, что некоторый другой изотропный фактор воздействия, например гидростатическое (равностороннее) давление, вызовет аналогичные по характеру деформации структуры — барические. В ряде случаев практически ненаправленное воздействие на структуру оказывают атомы примеси, введение которых приводит к химическим деформациям структуры. Сопоставление деформаций структуры под действием разных факторов позволяет глубже понять каждую деформацию и саму структуру [18].

Рационально изучать тепловые деформации группы изоструктурных соединений, для которых обычно одинаковы методика исследования и характер тепловой деформации, но различна интенсивность расширения.

Принципы теоретического расчета значений коэффициентов теплового расширения приведены в работе [6 и др.]. Эти расчеты удовлетворительно согласуются с экспериментом пока лишь для кубических кристаллов простого состава.

Примеры

Изучение тепловых деформаций пятиоксида ванадия [26]. Пятиокись ванадия (V_2O_5) кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами ячейки $a = 11,51 \text{ \AA}$, $b = 3,559 \text{ \AA}$, $c = 4,371 \text{ \AA}$. Уточняем индифференциальную дебаеграмму (ASTM, 9-387) (см. § 2.4) с привлечением данных монокристалльной и высокотемпературной рентгенографии.

Удобной для расчета параметров ячейки оказывается область $2\theta = 39 \div 52^\circ$ (см. рис. 5.7). Параметр a рассчитываем по рефлексам 600 и 601 при температурах 20–100° С. В интервале 100–600° С рефлекс 600 перекрывается с 302, и параметр a определяем по 601. Выше 600° С пик 601 приближается к 020, и предпочтительнее снова оказывается 600, который при этой температуре разрешается. Для измерения параметра b при всех температурах пригоден рефлекс 020, а для параметра c — рефлексы 002, 102 и 012. Эталонируем съемку по рефлексам платины 111 (39,80°), 200 (46,28°) и 220 (67,54°) (углы 2θ указаны для $Cu K_\alpha$ -излучения).

Параметр ячейки платиновой подложки-стандарта уточняем по двуокиси церия с $a = 5,4110 \pm 0,0002 \text{ \AA}$. Тончайший слой порошка SeO_2 осаждаем из спиртовой суспензии на платиновую пластину и записываем рефлексы прецизионной ($\theta > 70^\circ$) области на дифрактометре в $Cu K_\alpha$ -излучении на скорости 0,5 градус/мин (табл. 5.6).

Выверяем термоману и шкалу потенциометра по тепловому расширению платины. Для этого устанавливаем в высокотемпературную камеру в качестве образца платиновую пластину и записываем рефлекс 422 при разных температурах на скорости 0,5 градус/мин. При каждой температуре выверяем юстировку приставки. По положению рефлекса при комнатной температуре $2\theta = 148,28^\circ$, известному из съемки с SeO_2 , определяем поправку $\Delta 2\theta$ и вводим ее в результаты измерения при всех температурах. По значениям $2\theta_{испр}$, зная

ТАБЛИЦА 5. 6

Уточнение параметра ячейки платиновой подложки по двуокиси церия в качестве внутреннего стандарта

Вещество	hkl	$2\epsilon_{\text{изм}}$	$2\theta_{\text{эт}}$	$\Delta 2\theta$	$2\theta_{\text{испр}}$	θ	$d, \text{Å}$	$a, \text{Å}$
CeO ₂	622	141,61 ₅	141,55	-0,06 ₅	148,28	74,14	0,80074	3,9228
Pt	422	148,34						
CeO ₂	444	161,02 ₃	160,96	-0,06 ₃				

их зависимость от температуры (см. табл. 5.2) *, определяем истинную температуру съемок (табл. 5.7). Строим график несоответствий показаний потенциометра истинным значениям температуры (рис. 5.14). Для контроля снимаем в камере вещество с хорошо известной температурой фазового превращения. В частности, измеренная для V₂O₅ точка плавления 690° С совпадает со справочным значением [29, 27].

ТАБЛИЦА 5. 7

Градуирование термопары и шкалы потенциометра по тепловому расширению платины

$t_{\text{пот}}, ^\circ\text{C}$	$2\theta_{422\text{изм}}$	$2\theta_{422\text{испр}}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
20	148,33	148,28	20
100	148,02	147,97	105
200	147,61 ₇	147,56 ₇	215
300	147,23	147,18	323
400	146,83 ₅	146,78 ₅	433
500	146,45 ₅	146,40 ₅	537
600	146,06	146,01	647

Препарат V₂O₅ готовим на платиновой пластине осаждением из спиртовой суспензии, устанавливаем его в камере и выводим счетчик поочередно на нужные для съемки рефлексы вещества и стандарта.

Если пики платины слишком слабы или сильны, готовим новый препарат, соответственно уменьшив или увеличив слой вещества.

Все пики для измерения параметров записываем 2—4 раза (в зависимости от их качества) на скорости 0,5 градус/мин при разных температурах. Для получения комнатной температуры перекрываем водяное охлаждение камеры, в противном случае в ней установится температура воды в водопроводе.

Измеряем положение рефлексов, рассчитываем поправки $\Delta 2\theta$ и строим график поправок $\Delta 2\theta = f(2\theta)$ по веществу и стандарту при комнатной температуре и по стандарту при повышенных температурах (рис. 5.15). Дальнейший расчет ведем по схеме $2\theta_{\text{изм}} - 2\theta_{\text{испр}} - \theta - d - a, b, c$. Затем воспроизводим всю съемку. Полученные результаты двух съемок совпадают в пределах

* Параметр ячейки и углы $2\theta (hkl)$ используемой платиновой пластины обычно несколько отличаются от значения $a_{20^\circ\text{C}} = 3,9229 \text{ Å}$ для чистой платины, по которому рассчитаны данные табл. 5.2. Поэтому из табл. 5.2 берут разности углов $2\theta_{t_1} - 2\theta_{t_2}$, а не их величины. Например, разности $2\theta_{20^\circ\text{C}} - 2\theta_x = 148,28^\circ - 147,97^\circ = 0,31^\circ$ (табл. 5.7) по данным табл. 5.2 (п построеного по ним графика) соответствует изменение температуры на 85°. Следовательно, $x = 105^\circ\text{C}$.

погрешностей $a \pm 0,005$, $b \pm 0,001$, $c \pm 0,002 \text{ \AA}$, рассчитанных по методике, изложенной в § 4.2.

На рис. 5.16 видно, что при нагревании структура интенсивно расширяется вдоль оси c , незначительно расширяется вдоль a и чуть сокращается вдоль b . При этом зависимость c и b от температуры в пределах погрешностей эксперимента линейна, а параметра a — нелинейна.

Уравнения зависимости параметров ячейки V_2O_5 от температуры рассчитываем методом наименьших квадратов. Для параметра b коэффициенты

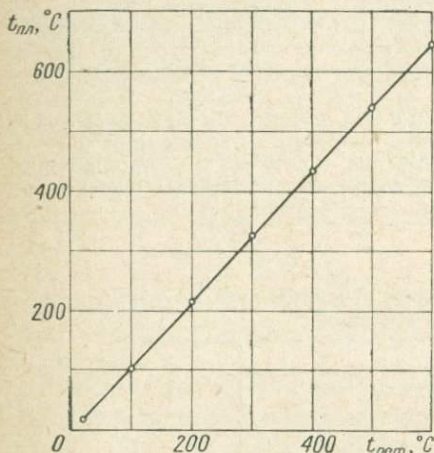


Рис. 5.14. График несоответствий показаний потенциометра ($t_{пот}$) истинным значениям температуры образца, определенным по веществу с известным коэффициентом теплового расширения (платина) ($t_{пл}$).

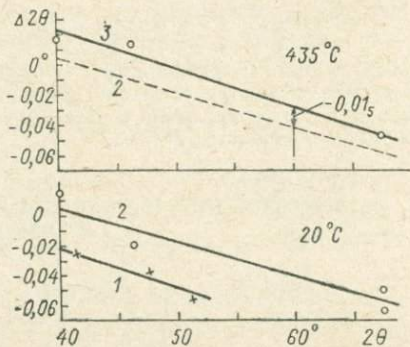


Рис. 5.15. Графики поправок $\Delta 2\theta = f(2\theta)$.

При комнатной температуре: 1 — по исследуемому веществу, 2 — по подложке-стандарту; 3 — при температуре $435^\circ C$ по стандарту.

уравнения прямой $b_i = b_0 + b_1 t$ согласно формулам (5.13) равны (исходные данные приведены в табл. 5.8)

$$b_0 = \frac{39,180 \cdot 2,85622 \cdot 10^6 - 17,6814 \cdot 10^3 \cdot 4965}{11 \cdot 2,85622 \cdot 10^6 - 4965^2} = 3,564;$$

$$b_1 = \frac{11 \cdot 17,6814 \cdot 10^3 - 4965 \cdot 39,180}{11 \cdot 2,85622 \cdot 10^6 - 4965^2} = -5 \cdot 10^{-6};$$

$$b_i = 3,564 - 5 \cdot 10^{-6} t.$$

Аналогично рассчитываем линейную зависимость параметра c от температуры: $c_t = 4,365 + 201 \cdot 10^{-6} t$.

Для нелинейной зависимости параметра a от температуры принимаем * форму кривой второго порядка и рассчитываем коэффициенты многочлена (5.8) по формулам (5.10):

$$\Delta = n \left[\sum t^2 \sum t^4 - (\sum t^3)^2 \right] - \sum t \left[\sum t \sum t^4 - \sum t^2 \sum t^3 \right] + \sum t^2 \left[\sum t \sum t^3 - (\sum t^2)^2 \right] = 11 \left[2,85622 \cdot 10^6 \cdot 1114,715 \cdot 10^9 - (1,757602 \cdot 10^9)^2 \right] -$$

* При большей точности измерения параметров ячейки, достижимой при исследовании высокосимметричных кристаллов, зависимость параметров от температуры рассчитывают на ЭВМ в общем виде многочлена степени m по системе (5.7).

— 4965 [4965 · 1114,715 · 10⁹ — 2,85622 · 10⁶ · 1,757602 · 10⁹] + 2,85622 · 10⁶ [4965 × 1,757602 · 10⁹ — (2,85622 · 10⁶)²] = 111,258 · 10¹⁵.

Аналогично рассчитываем определители $\Delta a_0 = 1280,61 \cdot 10^{15}$; $\Delta a_1 = 0,5 \cdot 10^{12}$; $\Delta a_2 = 7,08 \cdot 10^9$ и коэффициенты уравнения кривой $a_0 = 11,510$; $a_1 = 4,5 \cdot 10^{-6}$; $a_2 = 63,6 \cdot 10^{-9}$. По формуле (5.8)

$$a_t = 11,510 + 4,5 \cdot 10^{-6}t + 63,6 \cdot 10^{-9}t^2.$$

Значащих цифр в коэффициентах уравнения берем на одну больше, чем этого требует точность единичного измерения параметра $a \pm \pm 0,005 \text{ \AA}$, поскольку уравнение рассчитано по многим (в данном случае 11) измерениям. Вклад второго члена $4,5 \cdot 10^{-6}$ даже при максимальной температуре существования соединения $4,5 \cdot 10^{-6} \cdot 690 = 0,003 \text{ \AA}$ не превышает погрешности единичного измерения, поэтому коэффициент $a_1 = 4,5 \cdot 10^{-6}$ достаточно взять с одной-двумя значащими цифрами. Третий член $63,6 \cdot 10^{-9} \cdot 690^2 = 0,030$ берем с тремя значащими цифрами.

Полученные уравнения зависимости параметров ячейки от температуры необходимо проверить, рассчитав значения параметров ячейки для некоторых температур и сопоставив их со значениями, снятыми с графиков (рис. 5.16).

Коэффициенты теплового расширения пентоксида ванадия по кристаллографическим осям рас-

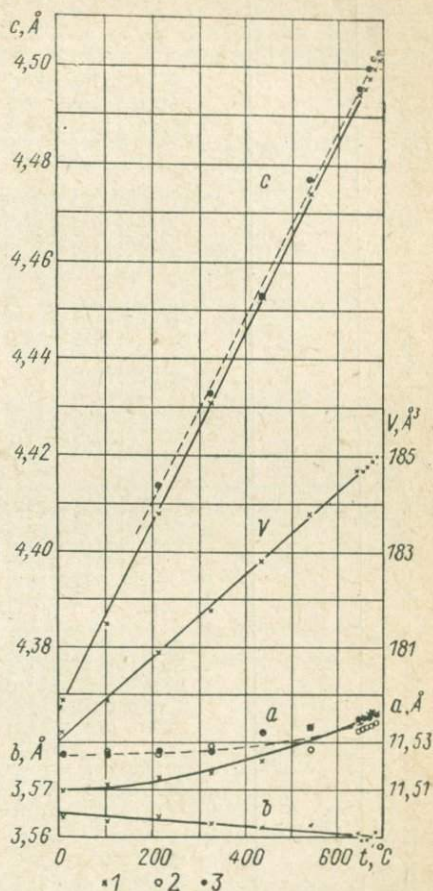


Рис. 5.16. Параметры ячейки пентоксида ванадия (V_2O_5), определенные на порошковом (1) и текстурированном (2 — нагревание, 3 — охлаждение) препаратах.

считываем дифференцированием найденных функций $a' = f(t)$, где a' есть a, b, c .

$$\alpha_a = \frac{1}{a} \cdot \frac{da}{dt} = (1/11,510)(4,5 \cdot 10^{-6} + 2 \cdot 63,6 \cdot 10^{-9}t) = 0,4 \cdot 10^{-6} + 11,0 \cdot 10^{-9}t;$$

$$\alpha_b = (1/3,565)(-5 \cdot 10^{-6}) = -1,4 \cdot 10^{-6};$$

$$\alpha_c = (1/c) \cdot 201 \cdot 10^{-6} = 201 \cdot 10^{-6} / (4,365 + 201 \cdot 10^{-6}t).$$

Согласно определению коэффициента теплового расширения $\alpha = \frac{1}{a} \cdot \frac{da}{dt}$ приращение da/dt относят к величине параметра a при температуре t . Точность расчета коэффициента α позволяет обычно относить приращение к приближенному значению параметра. В частности, при расчете коэффициента α_a мы использовали значение параметра a при комнатной температуре,

ТАБЛИЦА 5.8

Исходные данные для расчета уравнений прямых $b_t = b_0 + b_1 t$ и $c_t = c_0 + c_1 t$ и кривой второго порядка $a_t = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$ для пятиоксида ванадия

t	t^2	b	tb	c	tc	t^3	t^4	a	ta	$t^2 a$
20	400	3,564 ₅	71,29	4,369	87,380	8 000	160 000	11,510	230,200	4 604
105	11 025	3,563 ₅	374,17	4,385	460,425	1 157 625	121 550 625	11,512	1 208,760	126 920
215	46 225	3,564 ₅	766,37	4,408	947,720	9 938 375	2 136 750 625	11,515	2 475,725	532 281
325	105 625	3,563	1 157,98	4,431	1 440,075	34 328 125	11 156 640 625	11,517	3 743,025	1 216 483
435	189 225	3,562	1 549,47	4,453	1 937,055	82 312 875	38 806 100 625	11,522	5 012,070	2 180 250
540	291 600	3,562 ₅	1 923,75	4,474	2 415,960	157 464 000	85 030 560 000	11,535	6 228,900	3 363 606
645	416 025	3,560 ₅	2 296,52	4,495	2 899,275	268 336 125	173 076 800 625	11,539	7 442,655	4 800 512
655	429 025	3,559 ₅	2 331,47	4,496	2 944,880	281 011 375	184 062 450 625	11,541	7 559,355	4 951 377
665	442 225	3,559 ₅	2 367,07	4,498	2 991,170	294 079 625	195 562 950 625	11,542	7 675,430	5 104 161
675	455 625	3,560	2 403,00	4,500	3 037,500	307 546 875	207 594 140 625	11,542	7 790,850	5 258 824
685	469 225	3,561	2 439,29	4,502	3 083,870	321 419 125	220 172 100 625	11,542	7 906,270	5 415 795
$\sum 4965$	2 856 225	39,180	17 681,38	49,011	22 245,310	1 757 602 125	1 114 715 205 625	126,817	57 273,240	32 954 813
$\sum^* 4965$	$2,856225 \times 10^6$	39,180	$17,6814 \times 10^3$	49,011	$22,2453 \times 10^3$	$1,757602 \times 10^9$	$1114,715 \cdot 10^9$	126,817	$57,27324 \times 10^3$	$32,95481 \times 10^6$

Примечание. В строке \sum^* приведены округленные значения сумм. Сумма измеренных с погрешностью величин a имеет шесть значащих цифр, поэтому в остальных суммах сохраняем на одну значащую цифру больше. Аналогично для b и c .

хотя рассчитывали коэффициент расширения для широкого интервала температур. Повторив расчет для значения a при 685°C : $\alpha_a = (4,5 \cdot 10^{-6} + 2,63,6 \cdot 10^{-9} t)/11,540 = 0,4 \cdot 10^{-6} + 11,0 \cdot 10^{-9} t$, убеждаемся, что это не изменило результата. Однако величина параметра c так сильно возрастает при нагревании, что при расчете коэффициента расширения следует использовать его значение при каждой данной температуре (см. значения коэффициента α_c при температурах 0 и 685°C в табл. 5.10).

ТАБЛИЦА 5. 9

Зависимость параметров ячейки пятиокси ванадия от температуры

Параметры	Значения			Погрешности определения
	в функции от температуры	при 20°C	при 685°C	
$a, \text{Å}$	$11,510 + 4,5 \cdot 10^{-6} t + 63,6 \cdot 10^{-9} t^2$	11,510	11,540	$\pm 0,005$
$b, \text{Å}$	$3,564 - 5 \cdot 10^{-6} t$	3,564	3,560 ₅	$\pm 0,001$
$c, \text{Å}$	$4,365 + 201 \cdot 10^{-6} t$	4,369	4,503	$\pm 0,002$
$V, \text{Å}^3$	avc	179,2	185,0	$\pm 0,2$

ТАБЛИЦА 5. 10

Зависимость коэффициентов теплового расширения пятиокси ванадия от температуры

Коэффициенты	Значения, 10^{-6}		
	в функции от температуры	при 0°C	при 685°C
$\alpha_1 = \alpha_a$	$0,4 + 0,0110 t$	0,4	7,9
$\alpha_2 = \alpha_b$	-1,4	-1,4	-1,4
$\alpha_3 = \alpha_c$	$201 \cdot 10^{-6} / (4,365 + 201 \cdot 10^{-6} t)$	46,0	44,6
α_V	$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$	45,0	51,2
α_{cp}	$\alpha_V / 3 = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) / 3$	15,0	17,1

В ромбических кристаллах пятиокси ванадия главные коэффициенты теплового расширения совпадают с $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$.

Результаты расчета параметров ячейки и коэффициентов теплового расширения представляем в форме таблиц (табл. 5.9 и 5.10).

Изучение тепловых деформаций структуры бадделита [19]. Баделлит (ZrO_2) кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами ячейки $a = 5,1477$, $b = 5,2030$, $c = 5,3156 \text{ Å}$, $\beta = 99^\circ 23'$ (ASTM, 13-307). Дебаеграмму уточняем с использованием монокристалльной и высокотемпературной съемок. При температурах $20-200^\circ\text{C}$ параметры рассчитываем по рефлексам 041, 200, 022, $20\bar{2}$, $11\bar{1}$, 111 (рис. 5.17). При более высоких температурах разрешаются и рефлексы 400, 130, 020, 002. При температурах моноклинно-тетрагонального превращения ZrO_2 ($1150-1250^\circ\text{C}$) параметры моноклинной ячейки рассчитываем по рефлексам 041, 130, $20\bar{2}$, 220, 022, 020, 002, $11\bar{1}$, 111, а тетрагональной — по 112, 002, 101. Поправки на углы отражения при всех температурах вводим по рефлексам платиновой подложки-стандарта.

Из рис. 5.18 видно, что тепловая деформация бадделита резко анизотропна: структура интенсивно расширяется вдоль кристаллографической оси c , менее интенсивно — вдоль оси a и не расширяется по b . В интервале $20-800^\circ\text{C}$

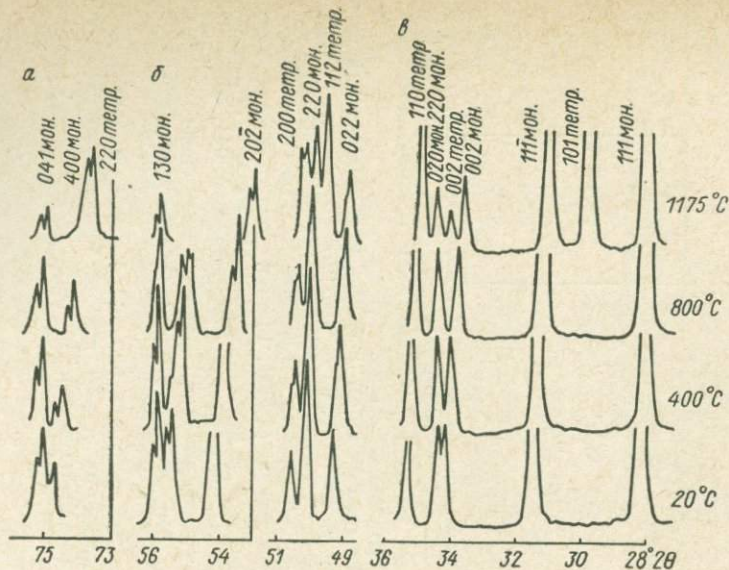


Рис. 5.17. Рефлексы, использованные для определения параметров моноклинной и тетрагональной ячеек двуокиси циркония в интервале 20—1200° С ($\text{CuK}\alpha$). Скорость счета, имп./сек: *a* — 50; *b* — 100; *в* — 200.

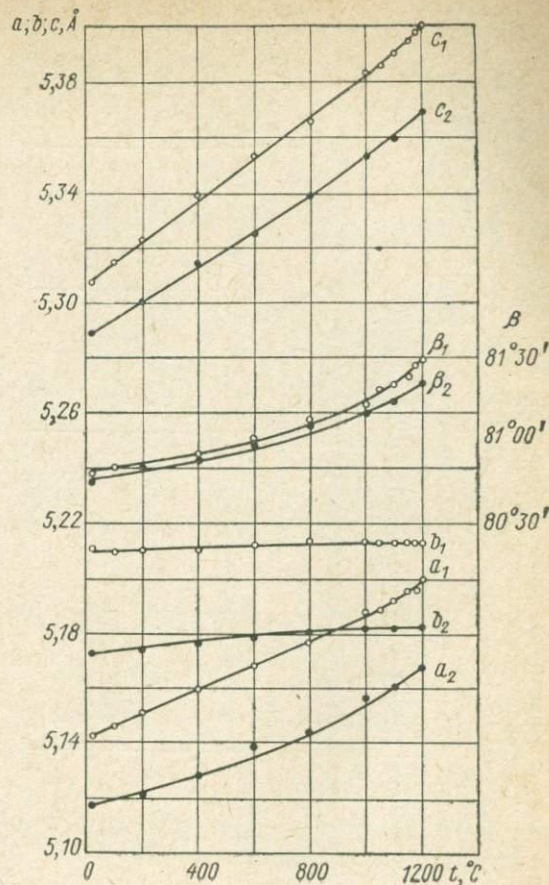


Рис. 5.18. Изменение параметров ячейки ZrO_2 (1) и HfO_2 (2) при нагревании на воздухе.

ТАБЛИЦА 5.11

Расчет коэффициентов теплового расширения структуры бадделита по разным направлениям a' .
 Экспериментально измеренные величины $\Delta' = a_{t_2} - a_{t_1}'$ имеют две значащие цифры; для сохранения этой точности промежуточные расчеты ведут на порядок точнее

$t, ^\circ\text{C}$	a	Δ	α_a	b	Δ	α_b	c	Δ	α_c	$a \sin \beta =$ $= d_{(100)}$	Δ	$\alpha_{\perp}(100)$	$c \sin \beta =$ $= d_{(001)}$	Δ	$\alpha_{\perp}(001)$	β	$\frac{\beta_{t_2} + \beta_{t_1}}{2}$
20	5,143			5,210			5,309			5,076			5,241			80° 48'	
800	5,177	0,034	8,5	5,213	0,003	0,7		0,074	14,1	5,115	0,039	9,8		0,079	15,3	81 07	80° 58'
1000	5,187	0,010	9,6	5,213	0,000	0	5,383			5,127	0,012	11,7	5,320			81 13	81 10
1200	5,199	0,012	11,6	5,213	0,000	0	5,400	0,017	15,8	5,141	0,014	13,6	5,341	0,021	19,7	81 29	81 21

ТАБЛИЦА 5.12

Расчет главных коэффициентов теплового расширения α_1 и α_3 и их ориентировки в плоскости (010) $\varphi = \hat{\alpha}_3$ [001] моноклинной структуры бадделита

Интервал $t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{11} = \alpha_{\perp}(100)$	$\alpha_{33} = \alpha_c$	α_{μ}	μ	$\sin \mu$	$\sin^2 \mu$	$\cos \mu$	$\cos^2 \mu$	2μ	$\sin 2\mu$	$\alpha_{11} \times \sin^2 \mu$	$\alpha_{33} \times \cos^2 \mu$	$\alpha_{13} \times \sin 2\mu$	α_{13}	r^2	r	α_1	α_3	$\text{tg } 2\varphi$
20—800	9,8	14,1	15,3	9° 02'	0,157	0,0247	0,988	0,976	18° 04'	0,310	0,242	13,8	1,3	4,2	22,2	4,7	7,3	16,7	1,95
800—1000	11,7	14,1	15,3	8 50	0,154	0,0237	0,988	0,976	17 40	0,303	0,277	13,8	1,2	4,0	17,7	4,2	8,7	17,1	3,33
1000—1200	13,6	15,8	19,7	8 39	0,150	0,0227	0,989	0,978	17 18	0,297	0,309	15,5	3,9	13,1	173,3	13,2	1,5	27,9	11,9

зависимость параметров от температуры в пределах погрешностей измерения линейна, выше 800° С — нелинейна. Поэтому коэффициенты расширения рассчитываем для нескольких интервалов температуры (табл. 5.11) по формуле (5.5).

Ход расчета главных коэффициентов теплового расширения по формулам (5.16) приводим в табл. 5.12. Сначала находим компоненты тензора в системе координат $x \perp (100)$, $z \parallel [001]$: $\alpha_{11} = \alpha_{\perp(100)}$; $\alpha_{33} = \alpha_c$; $\alpha_{13} = (\alpha_{\mu} - \alpha_{11} \sin^2 \mu - \alpha_{33} \cos^2 \mu) / \sin 2\mu$, где в качестве α_{μ} берем, например,

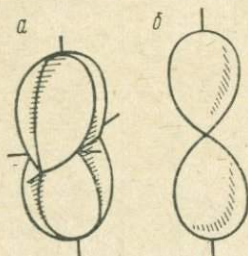


Рис. 5.19. Фигуры коэффициентов теплового расширения бадделита.

$a - \alpha_1 > 0, \alpha_2 = 0, \alpha_3 > 0$
 > 0 — при 20—1000° С;
 $b - \alpha_1 = 0, \alpha_2 = 0, \alpha_3 > 0$
 > 0 — вблизи 1200° С.

определяемые из эксперимента величины коэффициентов $\alpha_{\perp(001)}$ ($\mu = \perp(001) \wedge [001] = 90 - \beta$).

Расчитанные значения коэффициентов расширения бадделита приведены в табл. 5.13. На рис. 5.19 показаны фигуры коэффициентов теплового расширения, соответствующие условиям $\alpha_1 > 0, \alpha_2 = 0, \alpha_3 > 0$ (а) и $\alpha_1 = \alpha_2 = 0, \alpha_3 > 0$ (б), которые имеют место при расширении бадделита в интервале 20—1000° С и вблизи 1200° С соответственно.

ТАБЛИЦА 5.13

Коэффициенты теплового и химического расширения структуры бадделита

Интервал $t, ^\circ\text{C}$	Значения $\alpha, 10^{-6}$						φ
	α_1	α_2	α_3	α_V	α_a	α_c	
20—800	7,3	0,7	16,7	24,7	8,5	14,1	31°
800—1000	8,7	0	17,1	25,8	9,6	14,1	36
1000—1200	→0	0	→ α_V	~30	11,6	15,8	42
0—7,5 ат. % Се	0	5→0	17	~20	8	8	44

Аналогичные деформации структуры бадделита вызывает введение в нее примеси церия (нижняя строка в табл. 5.13) [18].

Тепловые деформации изоструктурной с бадделитом двуокиси гафния аналогичны деформациям структуры бадделита (рис. 5.18).

§ 5.4. ВАРИАНТЫ РЕНТГЕНОГРАФИИ В УСЛОВИЯХ НЕКОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Многое из сказанного о высокотемпературной дифрактометрии поликристаллов относится и к фотографическому варианту рентгенографии поликристаллов, высокотемпературной рентгенографии моно-

кристаллов, низкотемпературной рентгенографии. Некоторые особенности этих методов перечислены ниже.

Фотографический вариант высокотемпературной рентгенографии поликристаллов [21]. Существуют высокотемпературные камеры Дебая — Шеррера для получения общей наглядной картины фазового состава, камеры обратной съемки для прецизионного определения параметров ячейки, фокусирующие камеры для экспрессного измерения параметров. Любая из них менее универсальна, чем высокотемпературный дифрактометр. Недостатком фотометода является также невозможность оперативного вмешательства исследователя в процесс съемки, как это делают при работе на дифрактометре, где каждый новый записанный рефлекс может внести коррективы в план съемки. Однако при малых количествах поликристаллического материала фотометод оказывается единственно возможным.

Образец в камерах Дебая — Шеррера — это проволока, нить или цилиндр, спрессованный из порошка; порошок, приклеенный к проволоке или спаян термопары; порошок, проволока или нить, помещенные в кварцевый капилляр. В камерах обратной съемки образцу придают плоскую форму, в фокусирующих камерах — плоскую или изогнутую.

Пленку в высокотемпературных рентгеновских камерах располагают вне рабочего объема, реже внутри него. При наружной закладке пленки увеличиваются расстояние образец — пленка, экспозиция съемки и точность измерения параметра. При внутренней закладке эти показатели уменьшаются; усложняется также перезарядка пленки, поэтому сконструированы многокадровые (до нескольких десятков) автоматические кассеты. В обоих случаях пленку защищают от света черной бумагой, а от теплового излучения — экранами из алюминиевой фольги. Кассету, как правило, охлаждают проточной водой. Для учета изменений в размере пленки ее заряжают асимметрично и в процессе съемки наносят на нее световые или механические метки.

Высокотемпературная рентгенография монокристаллов [22, 16]. Существует в фотографическом и в дифрактометрическом вариантах. При исследовании монокристаллов отсутствуют трудности индирования дифракционной картины и подбора рефлексов для измерения параметров ячейки. Значительная интенсивность рефлексов от монокристалла позволяет, как правило, использовать рефлексы высокоугловой прецизионной области рентгенограммы и, следовательно, достаточно точно определять коэффициенты теплового расширения. Особенно предпочтителен метод при измерении коэффициентов расширения низкосимметричных кристаллов.

Монокристалльная высокотемпературная рентгенография возможна при наличии совершенного монокристалла исследуемого соединения размером $\geq 0,1$ мм. Трудностями метода является крепление кристалла без его загрязнения клеем и необходимость точного ориентирования кристалла при всех температурах съемки.

Метод используют для изучения симметрии и структуры кристаллов при разных температурах. В фазовом анализе он несет менее наглядную информацию, чем метод порошка.

Для высокотемпературного исследования монокристаллов обычно используют любые монокристалльные камеры или гониометры, приспособляемая к ним нагревательные устройства. Распространен и другой путь — установка гониометрических головок в высокотемпературных камерах и приставках к дифрактометру, предназначенных для исследования поликристаллов.

Низкотемпературная рентгенография. Некоторые фазы существуют только при пониженных температурах. Для других фаз желательно расширить интервал температур исследования за счет низкотемпературной области, тем более что при охлаждении тела уменьшается амплитуда тепловых колебаний атомов и возрастает интенсивность дифракционной картины.

Образец охлаждают от комнатных температур до близких к абсолютному нулю при помощи сжиженных газов (жидким азотом до -196°C , жидким водородом и гелием до более низких). При этом используют разные способы отвода тепла от образца к жидкости: через металлический контакт, через струю испаряющегося холодного газа, непосредственным обливанием образца сжиженным газом и т. д. [22, 16]. В простейших низкотемпературных камерах температура образца равна температуре жидкости и меняется скачкообразно путем смены жидкости. Для плавного регулирования температуры образца устанавливают нагревательное устройство, а в случае обдува образца холодным газом изменяют его скорость и сам газ подогревают.

Серьезной проблемой в низкотемпературной рентгенографии является предохранение образца от конденсации на нем влаги воздуха — заиндевания. Даже тончайший слой инея (~ 10 мкм) дает свои «лишние» рефлексы. Поэтому рабочий объем камеры вакуумируют или герметизируют, а воздух осушают влагопоглотителем, например пятиокисью фосфора. В случае обдува образца холодным газом принимают меры к высушиванию газа и защите его от загрязнения влагой воздуха.

Эталонирование низкотемпературной съемки по углам отражения несложно, поскольку при низких температурах вещества химически инертны, рабочий интервал температур неширок, коэффициенты теплового расширения тел при охлаждении уменьшаются, а вместе с ними уменьшается и опасность разъюстирования камеры.

К рентгеновскому дифрактометру ДРОН-1 прилагается низкотемпературная установка КРН-190, которая позволяет проводить рентгенографирование методом «на отражение» от плоских образцов в виде порошков, шлифов и жидкостей в диапазоне температур от $+30$ до -190°C при вакууме не хуже $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Образец охлаждают за счет теплового контакта через кювету и держатель с жидким азотом, залитым в баллон для хладагента. Для получения температуры выше -190°C на держателе образца установлен нагре-

ватель. Кроме собственно камеры в установку входит стойка для измерения, регулирования и поддержания заданной температуры и стакан для холодных концов термопары. Рабочий объем камеры вакуумируют форвакуумным насосом.

Камера КРН-190 (рис. 5.20) снабжена баллоном 1 для хладагента. К нижней части баллона припаян держатель образца 2,

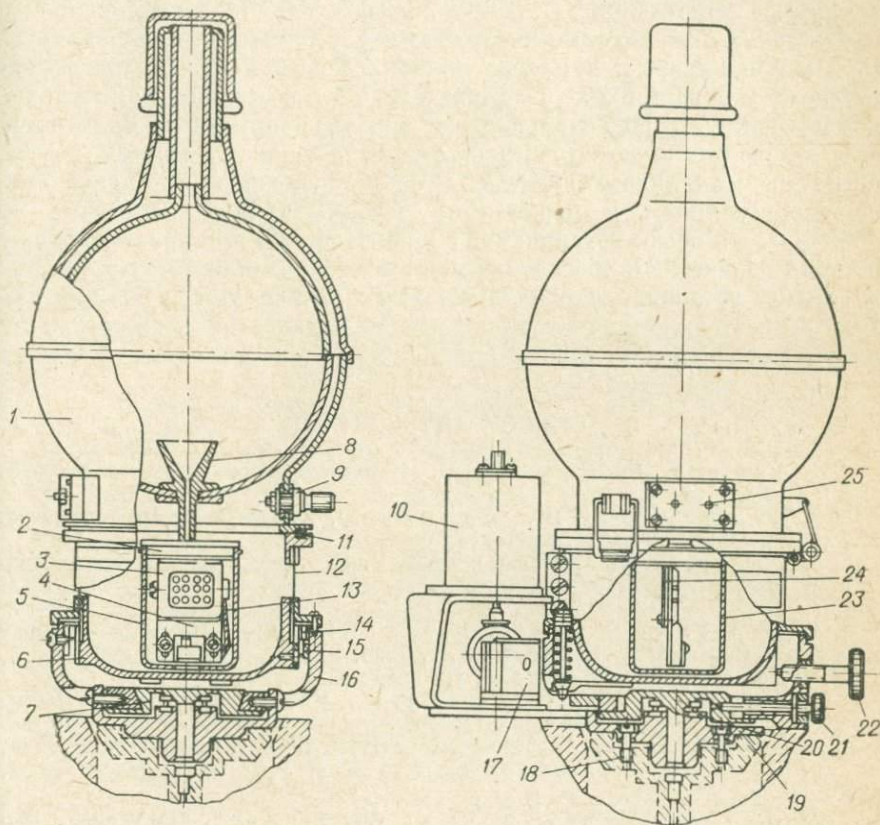


Рис. 5.20. Низкотемпературная рентгеновская камера КРН-190.

имеющий направляющие типа «ласточкин хвост», в которые вставляют кювету 3 с образцом. Кювету поджимают подвижной планкой 4. На другой стороне держателя крепят нагревательный элемент 24, концы которого выведены из корпуса камеры через вакуумные вводы 9. Для равномерного распределения температуры по образцу на держатель установлен экран 23 с окнами, закрытыми алюминиевой фольгой 5. Для измерения температуры образца к держателю припаян рабочий спай хромель-копелевой термопары 13, электроды которой выведены из корпуса через вакуумные уплотнения 25. Внутри баллона для хладагента впаяна воронка 8, служащая для подвода

азота к держателю образца. Баллон для хладагента с держателем образца установлен на основании 6, в котором имеется штуцер для откачки воздуха из камеры и окна для прохождения первичного и дифрагированного рентгеновских лучей; окна герметично закрыты вакуумоплотной бериллиевой фольгой 12.

В месте соединения основания с баллоном имеется кольцевое вакуумное уплотнение 11. Таким образом, баллон 1 с основанием 6 представляют собой герметичную камеру, в которой создают вакуум. Вакуумная камера с помощью планок 14 установлена в призмы 15 нижнего основания 16, в результате чего возможно покачивание камеры вокруг горизонтальной оси при вращении винта 22. В нижнем основании имеются направляющие 7 типа «ласточкин хвост», по которым с помощью винта 21 камеру перемещают в направлении, перпендикулярном к первичному пучку. Нижнее основание 16 оканчивается осью, вставляемой в кронштейн 19, и опирается на подшипник качения 20, обеспечивающий колебания камеры. Кронштейн 19 камеры устанавливают на гониометр и закрепляют двумя винтами 18. На хвостовике кронштейна укреплен механизм колебания, состоящий из электродвигателя 10 и редуктора 17.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М., ИЛ, 1961. 364 с.
2. Бушманов Б. Н., Хромов Ю. А. Физика твердого тела. М., «Высшая школа», 1971. 224 с.
3. Гутер Р. С., Овчинский Б. В. Элементы численного анализа и математической обработки результатов опыта. М., Физматгиз, 1962. 355 с.
4. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Справочник. М., «Мир», т. 1, 1965, 371 с.; т. 2, 1965, 406 с.; т. 3, 1966, 317 с.; т. 4, 1966, 482 с.; т. 5, 1966, 408 с.
5. Ежкова З. И., Жданов Г. С., Уманский М. М. Метод рентгенографического определения тензора термического расширения в низкосимметричных кристаллах. — «Кристаллография», 1959, т. 4, № 5, с. 723—726.
6. Жданов Г. С. Физика твердого тела. М., Изд-во Моск. ун-та, 1962. 502 с.
7. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М., «Наука», 1971. 424 с.
8. Липсон Г., Стилл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., «Мир», 1972. 384 с.
9. Меркуляева Т. И., Филатов С. К. Высокотемпературная рентгенография миллерита (γ -NiS) на воздухе. — «Кристаллография и кристаллохимия», 1974, вып. 3, с. 128—135.
10. Минералы. Справочник. М., Изд-во АН СССР, т. 1, 1960, 617 с.; т. 2, вып. 1, 1963, 296 с.; т. 2, вып. 2, 1965, 342 с.; т. 2, вып. 3, 1967, 676 с.; т. 3, вып. 1, 1972, 883 с.
11. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961. 863 с.
12. Най Дж. Физические свойства кристаллов. М., ИЛ, 1967. 386 с.
13. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2. М., Изд-во Моск. ун-та, 1960. 632 с.
14. Справочник физических констант горных пород. М., «Мир», 1969. 544 с.

15. Справочник химика. Т. 1. Л., «Химия», 1971. 1071 с.
16. Уманский М. М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований. М., Физматгиз, 1960. 348 с.
17. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. М., ИЛ, 1966. 568 с.
18. Филатов С. К. Некоторые структурно-геометрические закономерности деформаций кристаллов при изменении температуры, давления и химизма. — «Кристаллография и кристаллохимия», 1973, вып. 2, с. 5—12.
19. Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А. Аномальное тепловое расширение ZrO_2 и HfO_2 в интервале 20—1200° С. — «Кристаллография», 1969, т. 14, № 5, с. 804—808.
20. Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А., Журавина Т. А. Уточнение фазовой диаграммы циркониевой части системы ZrO_2 — CaO по данным высокотемпературной дифрактометрии. — *Kristall und Technik*, 1969, Bd. 4, № 2, S. 311—320.
21. Финкель В. А. Высокотемпературная рентгенография металлов. М., «Металлургия», 1968. 204 с.
22. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М., Физматгиз, 1963. 380 с.
23. Чинь Тхи Ле Тхы, Филатов С. К. Высокотемпературная дифрактометрия и термография сульфата, бромата и сульфат-бромата натрия. — «Ж. неорг. химии», 1972, т. 17, № 6, с. 1547—1550.
24. Шубников А. В. О некоторых особенностях тепловых деформаций кристаллов. — «Кристаллография», 1956, т. 1, № 1, с. 95—104.
25. Brand J. A., Goldsmidt H. J. The temperature calibration of a high temperature X-ray diffraction camera. — *J. Scient. Instrum.*, 1956, vol. 33, № 2, p. 41—45.
26. Filatov S. K. Anomal Warmeausdehnung von V_2O_5 . — *Kristall und Technik*, 1971, Bd. 6, № 6, S. 777—785.
27. Handbook of chemistry and physics. 37 Ed., Editor in chief Charles D. Hodgman, 1955—1956, USA, vol. 1, 1500 p.
28. Lonsdale K. Experimental studies of atomic vibrations in crystals. — *Z. Kristallogr.*, 1959, Bd. 112 (Max Laue Festschrift), S. 188—212.
29. Thermophysical properties of high temperature solid materials. Ed. Tolonkian Y. S., N. Y. — Ld., 1967. 621 p.

**ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
РЕНТГЕНОГРАФИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ**

Для регистрации дифракционной картины от монокристаллов используют либо дифрактометры, либо рентгеновские камеры с фото-регистрацией. Несмотря на то что методы монокристалльной дифрактометрии получили за последние годы очень широкое распространение, не требующие сложного дорогостоящего оборудования фотографические методы продолжают играть важную роль. Их используют как при решении задач рентгеновской кристаллографии (определении параметров элементарной ячейки и симметрии кристалла), так и при определении структур кристаллов (выявлении расположения атомов в элементарной ячейке) на основании анализа интенсивностей дифракционных отражений. Причем в последнем случае фотографические методы применяют не только на начальных этапах, т. е. при выборе монокристалльного образца и его предварительной ориентировке. Фотографическая регистрация имеет ряд преимуществ при получении трехмерного набора интенсивностей дифракционных отражений от кристаллов с большими параметрами элементарных ячеек и от кристаллов, разлагающихся под действием рентгеновского излучения.

Рентгеновское исследование монокристаллов обычно начинают со съемки лауэграмм. Метод Лауэ (полихроматическое излучение, кристалл и пленка неподвижны) используют для выбора монокристалльного образца, определения его ориентации и предварительной юстировки. Метод вращения—качания (монохроматическое излучение, кристалл вращается, пленка неподвижна) позволяет уточнить юстировку кристалла, определить параметры элементарной ячейки. Дифракционный класс симметрии можно определить как по лауэграммам, так и по рентгенограммам качания. Все перечисленные задачи решаются и рентгенгонометрическими методами (монохроматическое излучение, пленка перемещается синхронно с вращением кристалла). Однако основное назначение рентгенгонометрических методов — получение набора однозначно индицируемых дифракционных отражений, с помощью которых можно определить пространственную (дифракционную) группу симметрии, а затем приступить к расшифровке структуры кристалла.

§ 6.1. ВЫБОР ОБРАЗЦА И ЕГО ПОДГОТОВКА ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Предварительный отбор монокристаллов производится под биноклярным или микроскопом. Наиболее благоприятны для исследования кристаллы размером 0,3—0,5 мм. Использование меньших по размерам кристаллов удлиняет время съемки, больших — ухудшает точность получаемых результатов. Особенно строгие требования к размерам и форме кристаллов предъявляются в задачах, решаемых

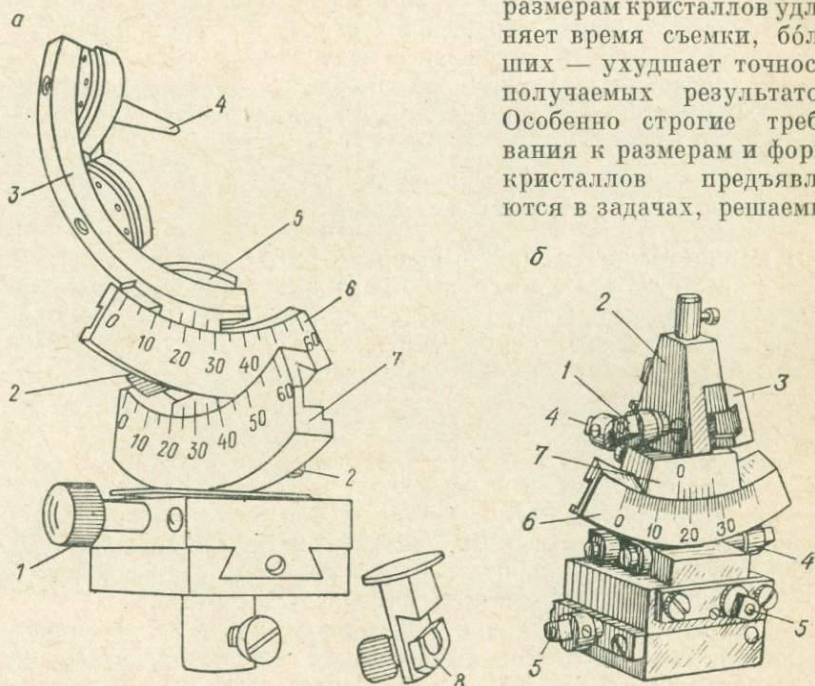


Рис. 6.1. Гониометрические головки.

a — к камере КРОН-2; 1 — центрировочный винт; 2 — юстировочный винт; 3 — насадка; 4 — кристаллоносец; 5 — гнездо насадки; 6 — малая дуга; 7 — большая дуга; 8 — кристаллодержатель.

б — стандартная (ГЗ): 1 — стопор; 2, 7 — секторы; 3 — малая дуга; 4 — юстировочные винты; 5 — центрировочные винты; 6 — большая дуга.

на основе анализа интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов (см. § 7.4).

Для укрепления кристалла на гониометрической головке (рис. 6.1) можно использовать стеклянную нить (диаметром 0,1—0,2 мм и длиной 5—7 мм), закрепляемую на кристаллоносце с помощью шеллака, пластилина или воска. Свободный конец нити смачивают раствором шеллака в спирте или клеем (БФ-2, БФ-4) и осторожно касаются им кристалла, расположенного на краю предметного стекла. Кристаллы можно укреплять и непосредственно в воске или пластилине. Если кристалл имеет огранку, то приклеивку выполняют с учетом его внешней симметрии.

Перед съемкой кристалл, установленный в центре пучка (см. с. 245), центрируют с помощью центрировочных винтов гониометри-

ческой головки (рис. 6.1). При исследовании ограненных кристаллов целесообразно провести предварительную юстировку кристалла с помощью оптического устройства камеры. Труба оптического устройства (11 на рис. 6.2; 6 на рис. 6.27) имеет откидную линзу, позволяющую получить микроскопическое увеличенное изображение кристалла. Без откидной линзы труба превращается в телескоп и позволяет точно установить отражение (сигнал) от грани кристалла на перекрестие нитей. Юстировочные повороты по дугам гониометрической головки выполняются с помощью юстировочных винтов (рис. 6.1). После этого обязательно проводят повторную центровку кристалла.

§ 6.2. МЕТОД ЛАУЭ (ПОЛИХРОМАТИЧЕСКИЙ)

В методе Лауэ условия дифракции [см. формулу (1.1)] выполняются за счет того, что в спектре первичного пучка имеется непрерывный набор длин волн. Кристалл при съемке укрепляется неподвижно. Углы между сериями атомных плоскостей и падающим пучком рентгеновских лучей не меняются.

Устройство камер

Съемка производится в камерах РК ОП [11, 3] (см. рис. 6.3), КРОН-2 [12, 3] (см. рис. 6.2) и др. Из-за нестандартности гониометрической головки (рис. 6.1, а) камеру КРОН-2 нерационально использовать для предварительной юстировки образцов перед съемкой в рентгенгониометрических камерах (см. § 6.4).

Камера КРОН-2. На корпусе 2 камеры (рис. 6.2) расположены: стойка коллиматора 13, гониометрическая головка 12, захваты 8 для крепления плоской кассеты 5, посадочное гнездо 10 для установки цилиндрических кассет 6 ($D = 57,3$ и $86,0$ мм), стопорный винт гониометрической головки 1 и винт для вертикального перемещения образца 3. На крышке 4 камеры укреплены оптическая труба 11 и осветитель 7. Внутри корпуса помещается горизонтальный лимб 9 и механизм колебания — вращения, состоящий из мотора, реле и контактов переключения. Интервал колебания ($0 \leq \omega \leq 360^\circ$) устанавливается с помощью двух откидных подвижных эксцентриков по шкале лимба 9, сцепленного с мотором специальной рукояткой (на рисунке не видна). При съемке рентгенограмм вращения эксцентрики прижимаются к оси лимба.

Камера снабжена ширмой 14 для предохранения пленки от засвечивания рассеянным излучением при съемке лауэграмм. Крышка 15 позволяет использовать плоскую кассету 5 для съемки лауэграмм, а крышка на кассете 5 — для съемки эпиграмм.

Гониометрическая головка камеры КРОН-2 (см. рис. 6.1, а) снабжена дугообразным держателем (насадкой) 3 с тремя посадочными гнездами 5 для кристаллоносца 4. Каждое посадочное гнездо 5 имеет восемь установочных отверстий. Большая дуга 7 гониометри-

ческой головки устанавливается параллельно оси коллиматора. Если при этом на обеих дугах 6 и 7 отсчет 30° , перестановка кристаллоносца в соседнее гнездо соответствует повороту на 45° вокруг оси коллиматора (угол χ). Перестановка кристаллоносца в соседнее положение в том же гнезде соответствует повороту на 45° вокруг своей оси; в верхнем гнезде — вокруг горизонтальной оси камеры (оси перпендикулярной к первичному пучку); в нижнем — вокруг

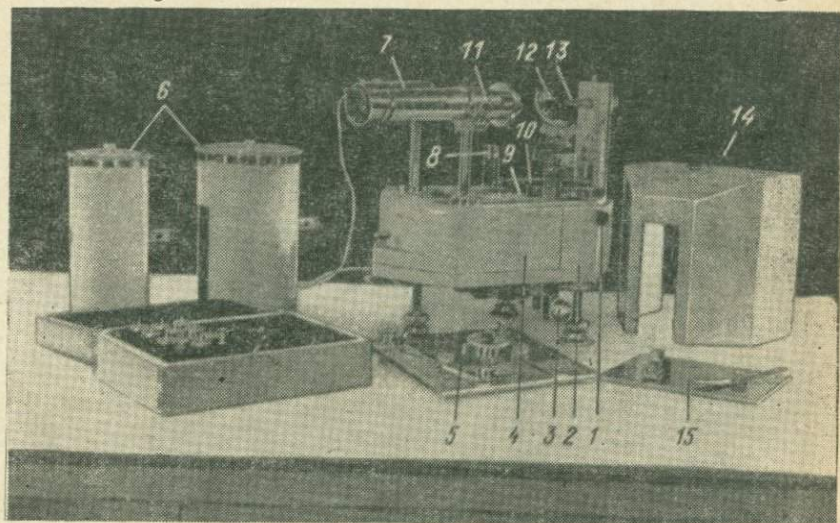


Рис. 6.2. Камера КРОН-2.

вертикальной оси камеры. Ползун 8 используется как кристаллодержатель (вместо насадки 3) при съемке рентгенограмм вращения.

Камера КРОП-А. Основанием камеры (рис. 6.3) служит треугольная плита 1, стоящая на трех установочных винтах, фиксируемых гайками 18 и рукояткой 17. На основании укреплены стойка коллиматора 6, снабженного набором диафрагм, и большая дуга камеры 5 с закрепленным на ней держателем 7 гониометрической головки 13.

Дуга 5 может поворачиваться вокруг вертикальной оси камеры на угол $\omega \leq 40^\circ$. Отсчет угла поворота производится по шкале 14. Дуга в нужном положении закрепляется винтом (на рисунке не виден). При $\omega = 0$ плоскость дуги перпендикулярна к первичному пучку.

Держатель 7 перемещается по дуге 5. При $\omega = 0$ это соответствует повороту вокруг оси коллиматора (угол χ). Положение держателя фиксируется по градусной шкале дуги 5 от $\chi = -10^\circ$ до $\chi = +120^\circ$. Держатель закрепляют на дуге винтом 11. Точную установку держателя производят вращением колеса верньера,

закрепленного винтом 10. При $\chi = 0$ ось гониометрической головки совпадает с вертикальной осью камеры.

Винт 8 закрепляет ось гониометрической головки, связывая ее с барабаном 9. Угол поворота головки вокруг ее оси ($0 \leq \varphi \leq 360^\circ$) отсчитывается по шкале барабана.

Механизм колебания камеры состоит из мотора, вращающего ось, на которую надевают один из кулачков 15, закрепляемых вин-

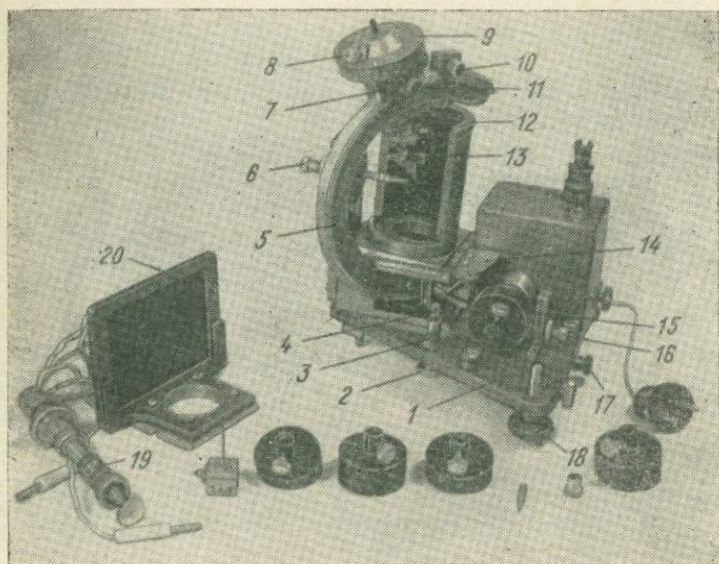


Рис. 6.3. Камера РКOP-A.

тами. Кулачки соответствуют интервалам колебания 2, 5, 10, 15 и 20°. Колебания кулачков передаются большой дуге камеры 5 с помощью пружины, прикрепленной к крючку 3, закрепленному винтом 4. Натяжение пружины регулируют, перемещая крючок 3 вдоль его оси или поворачивая его вместе со стойкой, закрепленной гайкой 2. Плавность колебаний достигается легким подтормаживанием кулачка с помощью пружины, поджимаемой винтом 16.

Камера снабжена осветителем 19 и двумя кассетами: плоской 20 и полусилиндрической 12 ($D = 57,3$ мм).

Съемка лауэграмм

Рентгеновская пленка в конверте из черной бумаги помещается в плоскую кассету (5 на рис. 6.2; 20 на рис. 6.3). Место падения первичного пучка на пленку закрывается небольшим асимметричным кусочком свинца (толщиной $\sim 0,3$ мм). Это ослабляет след первич-

ного пучка и позволяет определить его направление по отношению к пленке.

Кассета укрепляется в камере перпендикулярно к первичному пучку. В камере КРОН-2 она может быть установлена на расстоянии 30 или 40 мм от кристалла, в камере РКОП-А — на расстоянии 30 мм.

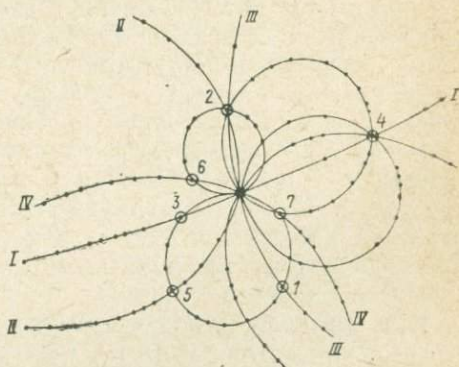
Перед началом съемки в камере КРОН-2 (рис. 6.2): 1) на обеих взаимно перпендикулярных дугах гониометрической головки 12 отсчет 30° , тогда ось вращения гониометрической головки совпадает с осью вращения камеры; 2) гониометрическая головка помещена в нижнее гнездо насадки; 3) большая дуга головки поворотом горизонтального лимба 9 установлена параллельно первичному пучку (отсчет на шкале лимба 9 фиксируется).

Перед началом съемки в камере РКОП-А (рис. 6.3): 1) на шкале колебаний 14 нулевой отсчет, в этом случае большая дуга камеры 5 закреплена перпендикулярно к первичному пучку; 2) на взаимно перпендикулярных дугах гониометрической головки 13 отсчет 15° , а на шкале большой дуги камеры 5 нулевой отсчет, тогда ось вращения гониометрической головки совмещена с осью вращения камеры; 3) одна из дуг головки (улавливаемся — большая) установлена параллельно первичному пучку (отсчет на барабане 9 фиксируется).

Интерпретация лауэграмм

Построение стереографической проекции кристалла. Для определения ориентировки кристалла от лауэграммы переходят к его стереографической проекции [2, 9]. При этом строят только гномостереографические проекции важных плоских сеток (иначе, стереографические проекции нормалей к ним) и стереографические проекции важных рядов кристаллической решетки, т. е. проекции плоскостей и направлений с малыми индексами.

Рис. 6.4. Схема лауэграммы иньбонита.



Серии пятен на лауэграмме (рис. 6.4) расположены по кривым второго порядка (эллипсы, гиперболы, параболы), которые отвечают отражениям от плоскостей определенной зоны и поэтому называются зональными кривыми.

Плоскости, имеющие малые индексы, т. е. в первую очередь координатные, обычно соответствуют рефлексам лауэграммы, лежащим на пересечении нескольких зональных кривых и окруженным

«слепыми» областями. Такие пятна не обязательно должны быть яркими.

Каждой зональной кривой на лауэграмме соответствует определенное кристаллографическое направление (ось зоны). Направления, имеющие малые индексы, т. е. в первую очередь координатные оси, — это направления с малыми периодами идентичности. Чем короче период идентичности вдоль оси зоны, тем в среднем ярче пятна, образующие зональную кривую, и тем больше слепая область, ее окружающая. Эти закономерности выражены тем сильнее, чем меньше угол между осью рассматриваемой зоны и первичным пучком. Если ось зоны параллельна первичному пучку, зональный эллипс вырождается в точку, совпадающую с центральным пятном рентгенограммы. На рентгенограмме остается лишь характерная круговая слепая область вокруг центрального пятна. По мере увеличения угла между осью зоны и первичным пучком от 0 до 90° зональная кривая на снимке постепенно выпрямляется и все перечисленные выше свойства, отличающие зональные кривые с малыми периодами идентичности, становятся менее заметными. Однако, прямым или почти прямым зональным кривым нужно уделять самое пристальное внимание, так как если такая зона все-таки видна, ей почти всегда соответствует направление с малым периодом идентичности.

Гномостереографические проекции двух плоскостей одной зоны определяют ее стереографическую проекцию в виде дуги большого круга, полюс которой является стереографической проекцией оси данной зоны. Поэтому для построения стереографической проекции любого направления достаточно построить гномостереографические проекции двух пятен выбранной зональной кривой. Если зональная кривая близка к прямой, точность определения положения направления мала, и при построении проекции полезно использовать большее количество пятен. На схеме лауэграммы (рис. 6.4) пятна, использованные при построении проекции, отмечены кружками.

Из рис. 6.5 видно, что расстояние между любым рефлексом лауэграммы и ее центром $l = D \operatorname{tg} 2\theta$, где D — расстояние от пленки до кристалла. Гномостереографическая же проекция плоскости находится на расстоянии $KN_1 = R \operatorname{tg} (45^\circ - \theta/2)$ от своего центра, где R — радиус сферы проекции (изображенная на рис. 6.5 окружность — проекция «сферы проекций»).

При переходе от лауэвских проекций плоскостей к их гномостереографическим проекциям в масштабе сетки Вульфа удобно пользоваться самодельной «гномостереографической» линейкой (рис. 6.6), на которой от общего начала отложены в противоположные стороны значения $D \operatorname{tg} 2\theta$ и $R \operatorname{tg} (45^\circ - \theta/2)$ (для $R = 100$ мм). Причем для удобства на линейке пишут значения аргумента, т. е. углов θ . Шкалу линейки, соответствующую значениям $R \operatorname{tg} (45^\circ - \theta/2)$, можно построить следующим образом. Располагают линейку вдоль горизонтального диаметра сетки Вульфа. Совмещают начало отсчета линейки с центром сетки Вульфа. Наносят значения $R \operatorname{tg} (45^\circ - \theta/2)$ через каждые

2° угла θ по градусной шкале сетки Вульфа. Рефлексу лауэграммы с $\theta = 0$ соответствует точка на горизонтальном диаметре сетки с $\rho = 90^\circ$, а рефлексу с $\theta = 90^\circ$ — точка с $\rho = 0$.

Перед построением стереографической проекции выбранные на лауэграмме пятна, ее центр, а также след от струны кассеты

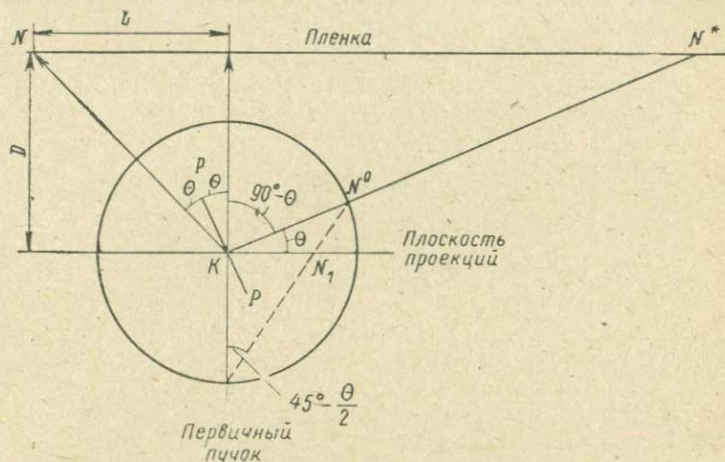


Рис. 6.5. Связь лауэвской и гномостереографической проекций.

D — расстояние от пленки до кристалла K ; проекции отражающей плоскости PP : N — лауэвская, N^* — гномоническая, N^o — гномосферическая, N_1 — гномостереографическая.

переносят на кальку, на которой будет строиться проекция. Нуль линейки совмещают с центром строящейся проекции.

Полученные гномостереографические проекции плоскостей используют для построения стереографических проекций соответствующих

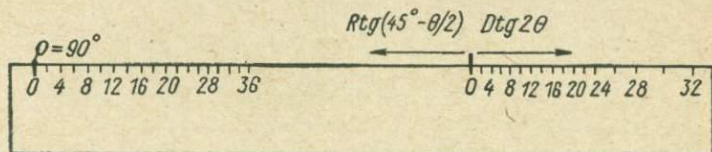


Рис. 6.6. Гномостереографическая линейка.

зон. Полюсы полученных дуг большого круга — стереографические проекции выбранных по лауэграмме кристаллографических направлений. Пересечения дуг — гномостереографические проекции важнейших кристаллографических плоскостей.

На лауэграмму попадают дифракционные лучи, соответствующие углам 2θ от 0 до 60 — 70° (предельный угол определяется размерами кассеты и расстоянием от кристалла до пленки). Поэтому в центре стереографической проекции остается слепая область 60 — 55° , не заполненная точками. Заполнить ее можно: 1) обычным методом

развития зон, определяя гномостереографические проекции плоскостей по пересечению проекций зон [8]; 2) построив сводную проекцию кристалла по трем лауэграммам [7]. Две дополнительные лауэграммы снимают после поворота кристалла вокруг оси гониометрической головки на 60° в обе стороны от основного положения.

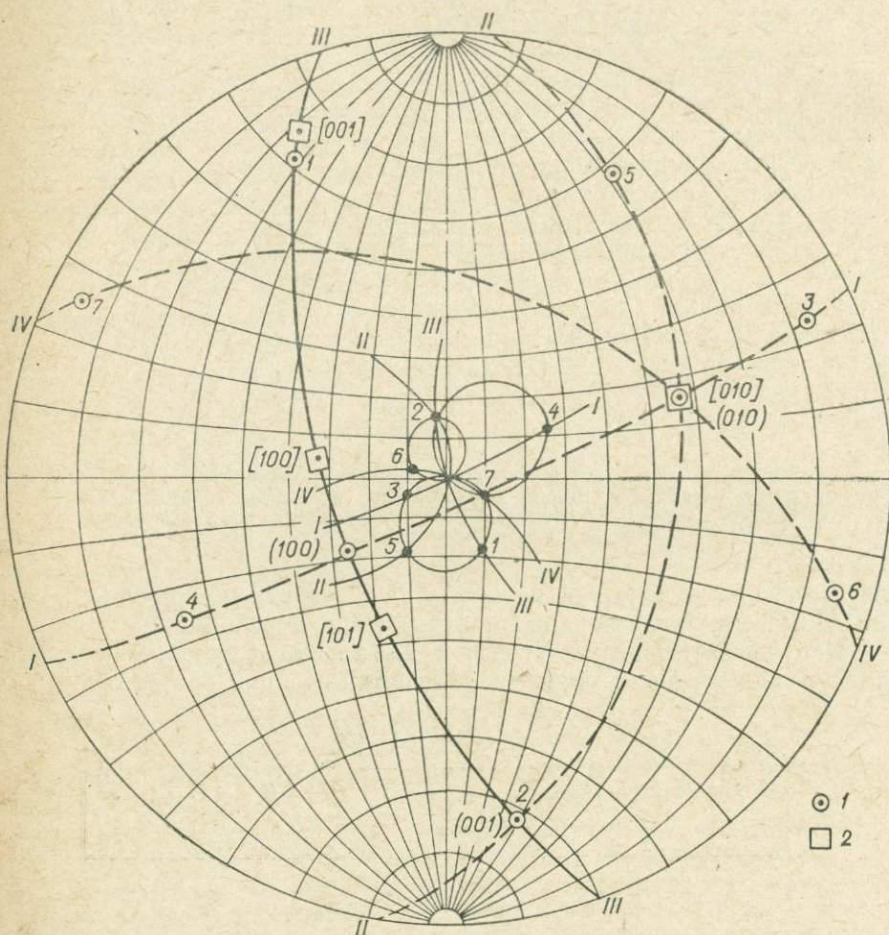


Рис. 6.7. Стереографическая проекция, построенная по лауэграмме иньбита. Проекция: 1 — гномостереографическая плоскости; 2 — стереографическая направления.

При построении сводной проекции полученные по дополнительным лауэграммам проекции поворачивают вокруг вертикального диаметра сводной на 60° в обратном направлении.

В результате на построенной по лауэграмме (рис. 6.4) проекции (рис. 6.7) имеются точки двух типов, соответствующие стереографическим проекциям: 1) рядов кристаллической решетки, 2) нормалей к ее плоским сеткам.

Выбор координатных осей и определение сингонии. Взаимное расположение важных узловых рядов кристаллической решетки и нормалей к ее важным плоским сеткам зависит от линейных (a , b , c) и угловых (α , β , γ) параметров элементарной ячейки и, следовательно, в общем случае для всех сингоний различно. Поэтому анализ взаимного расположения двух типов точек на стереографической проекции позволяет выявить кристаллографические оси и определить предварительно сингонию исследуемого кристалла.

В кубической сингонии любой ряд $[hkl]$ совпадает с нормалью к одноименной плоской сетке (hkl) . На стереографической проекции

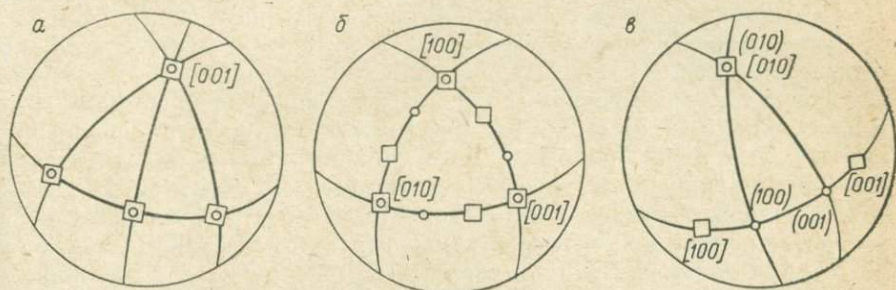


Рис. 6.8. Различие в стереографических проекциях кристаллов.

Сингония: a — средней категории; $б$ — ромбическая; $в$ — моноклиная.
Условные обозначения см. на рис. 6.7.

все выходы узловых рядов и нормалей к плоским сеткам совпадают. Нахождение по проекции кристаллографических осей сводится к поиску трех взаимно перпендикулярных направлений, являющихся осями симметрии четвертого или второго порядка.

В средних сингониях узловые ряды $[hk0]$, лежащие в координатной плоскости (001) , совпадают с нормальями к плоскостям $(hk0)$. Узловой ряд $[001]$ совпадает с нормалью к плоскости (001) .

На стереографической проекции (рис. 6.8, a) совпадающие выходы узловых рядов и нормалей к плоским сеткам располагаются только на одной дуге большого круга, полюсом которой является проекция оси $[001]$, совпадающая с нормалью к плоскости (001) . Тетрагональную сингонию отличают от тригональной и гексагональной по угловым расстояниям между проекциями узловых рядов $[hk0]$: 45° в тетрагональной системе и 30° в тригональной и гексагональной. Отличие тригональной сингонии от гексагональной выявляется при определении дифракционного класса симметрии (см. с. 234, 240). Выбор кристаллографических осей X и Y производится при определении периодов идентичности по рентгенограммам качания (см. с. 239) вдоль найденных по лауэграмме направлений $[hk0]$.

В ромбической сингонии кристаллографические оси $[100]$, $[010]$ и $[001]$ совпадают с нормальями к соответствующим координатным плоскостям (100) , (010) и (001) . В плоскости (100) лежат узловые

ряды $[0kl]$ и несовпадающие с ними по направлениям нормали к сеткам $(0kl)$; в плоскости (010) — ряды $[h0l]$ и нормали к сеткам $(h0l)$; в плоскости (001) — ряды $[hk0]$ и нормали к сеткам $(hk0)$.

На стереографической проекции (рис. 6.8, б) есть три дуги большого круга, образующие друг с другом углы 90° , на которых располагаются точки обоих типов. Точки пересечения этих дуг — выходы координатных осей $[100]$, $[010]$ и $[001]$, совпадающие с нормальными к координатным плоскостям.

В моноклинной сингонии кристаллографическая ось $[010]$ совпадает с нормалью к плоскости (010) , в которой располагаются ряды $[h0l]$ и несовпадающие с ними нормали к плоским сеткам $(h0l)$.

На стереографической проекции (рис. 6.8, в) имеется только одна дуга большого круга, общая для точек обоих типов, полюсом которой является проекция оси $[010]$, совпадающая с нормалью к плоскости (010) . Оси $[100]$ и $[001]$ выбирают среди рядов, проекции которых лежат на общей дуге большого круга. Предпочтение отдается направлениям с небольшими периодами идентичности, угол между которыми близок к 90° . Окончательный выбор этих осей производится обычно по рентгенометрическим разверткам (см. § 6.4)

В триклинной сингонии узловые ряды не совпадают с нормальными к одноименным плоским сеткам. В кристалле нет плоскостей, общих для узловых рядов и нормалей к плоским сеткам. По стереографической проекции за координатные выбираются направления по возможности с небольшими периодами идентичности, соответствующие примитивной ячейке с углами, близкими к 90° .

Следует иметь в виду, что соотношения между линейными и угловыми параметрами элементарной ячейки не определяют однозначно сингонию кристалла. Поэтому сингония, определенная по лауэграмме, может быть завышена. Например, моноклинный кристалл с углом β , близким к 90° , будет по стереографической проекции выглядеть ромбическим, а если два его линейных параметра приблизительно равны, даже тетрагональным.

Юстировка неограниченных кристаллов. Совмещение кристаллографических направлений с осью вращения камеры или первичным пучком необходимо для определения симметрии кристалла, параметров элементарной ячейки и дальнейших рентгенометрических исследований. Вывод на ось вращения применяют чаще, так как это позволяет решать все перечисленные выше задачи одновременно (см. § 6.3, 6.4 и 7.4).

Юстировку кристалла можно производить только по лауэграмме, снятой при условиях, приведенных на с. 223. Ориентировку лауэграммы относительно пучка будем производить по тени от асимметричного кусочка свинца, наклеенного на кассету. Условимся при построении стереографической проекции рассматривать кристалл навстречу первичному пучку. Тогда проекции всех кристаллографических направлений будут находиться на передней части сферы проекций. Направления необходимых поворотов кристалла будем определять следующим образом: 1) поворот вокруг первичного пучка — смотрим

навстречу пучку; 2) поворот вокруг горизонтальной оси камеры — пучок идет слева направо.

В камере КРОН-2 (см. рис. 6.2) кристалл можно поворачивать вокруг трех направлений.

1. Вокруг горизонтальной оси камеры поворот осуществляется перемещением по большой дуге гониометрической головки (в интервале $\pm 30^\circ$) (рис. 6.1, а) или перестановкой в верхнем гнезде насадки (поворот на угол, кратный 45°). На сетке Вульфа точки перемещаются по малым кругам, которые соответствуют параллелям сетки Вульфа, повернутой на 90° .

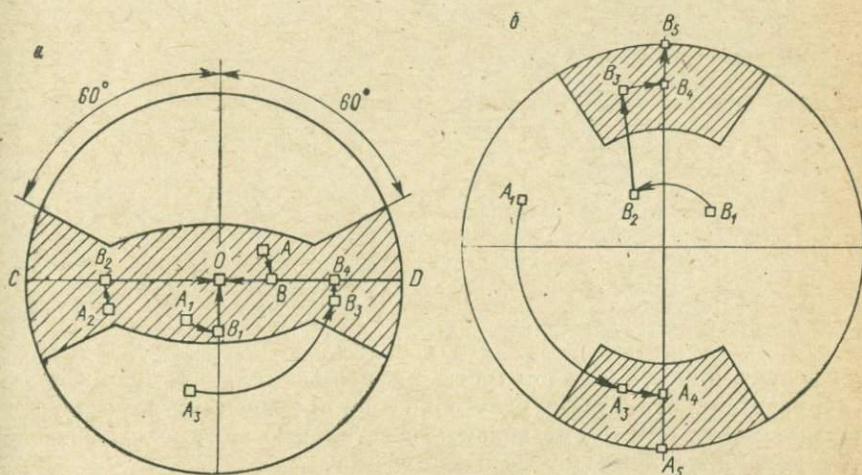


Рис. 6.9. Схема совмещений кристаллографических направлений в камере КРОН-2.

Совмещения: а — с первичным пучком, б — с осью вращения.

2. Вокруг первичного пучка поворот производится перемещением по малой дуге головки (в интервале $\pm 30^\circ$) или перестановкой в другое гнездо насадки (поворот на угол, равный 45 или 90°). Перестановка из крайних гнезд насадки возможна только в одну сторону. Направление поворота зависит от положения насадки на гониометрической головке. На сетке Вульфа точки перемещаются по кругу.

3. Вокруг оси вращения камеры поворот осуществляется вращением горизонтального лимба (без насадки в интервале $\pm 360^\circ$) или перестановкой в нижнем гнезде насадки (поворот на угол, кратный 45°). На сетке Вульфа точки перемещаются по параллелям.

Направления, проекции которых попадают в заштрихованные области на рис. 6.9, совмещают с первичным пучком или с осью вращения камеры без помощи насадки.

Примеры. Вывод направлений на первичный пучок без помощи насадки (рис. 6.9, а).

1. Направление А можно совместить с первичным пучком перемещениями кристалла: а) по большей дуге головки, $A \rightarrow B$ (поворот вокруг горизонтальной

оси камеры против часовой стрелки, т. е. по направлению первичного пучка); б) вращением лимба, $B \rightarrow 0$ (поворот вокруг оси вращения камеры по часовой стрелке).

II. Направление A_1 выводят на первичный пучок перемещениями: а) по малой дуге головки, $A_1 \rightarrow B_1$ (поворот вокруг первичного пучка против часовой стрелки); б) по большой дуге головки, $B_1 \rightarrow 0$ (поворот вокруг горизонтальной оси камеры по часовой стрелке, т. е. против первичного пучка).

III. Направление A_2 совмещают с первичным пучком перемещениями: а) по малой дуге головки, $A_2 \rightarrow B_2$, (поворот вокруг первичного пучка по часовой стрелке); б) вращением лимба, $B_2 \rightarrow 0$ (поворот вокруг оси вращения камеры против часовой стрелки).

Вывод направлений на ось вращения камеры без помощи насадки (рис. 6.9, б). Для вывода направления B_3 достаточно переместить кристалл: а) по малой дуге головки, $B_3 \rightarrow B_4$ (поворот вокруг первичного пучка по часовой стрелке); б) по большой дуге головки, $B_4 \rightarrow B_5$ (поворот вокруг горизонтальной оси камеры по часовой стрелке).

Остальные направления перемещают в заштрихованные на рис. 6.9 области с помощью насадки.

Вывод на первичный пучок. Направление A_3 можно переместить в заштрихованную на рис. 6.9, а область перестановкой кристаллоносца в верхнее гнездо насадки, $A_3 \rightarrow B_3$ (поворот вокруг первичного пучка).

Вывод на ось вращения.

I. Направление A_1 можно переместить в заштрихованную на рис. 6.9, б область перестановкой кристаллоносца из нижнего гнезда насадки в верхнее, $A_1 \rightarrow A_3$ (поворот на 90° вокруг первичного пучка).

II. Направление B_1 выводят на ось вращения перестановкой кристаллоносца из нижнего гнезда в верхнее, $B_1 \rightarrow B_2$ (поворот на 90° вокруг первичного пучка) и перемещением кристаллоносца в верхнем гнезде, $B_2 \rightarrow B_3$ (поворот на 45° вокруг горизонтальной оси камеры).

Следует помнить, что повороты с помощью большой дуги головки и горизонтального лимба целесообразно производить в последнюю очередь, иначе они будут вносить в остальные юстировочные довороты дополнительные угловые поправки.

В камере РКОП-А (см. рис. 6.3) юстируемый кристалл поворачивают вокруг трех направлений.

1. Вокруг оси гониометрической головки на угол $\varphi \leq 360^\circ$, поворот осуществляется вращением барабана 9. Точки на сетке Вульфа перемещаются по параллелям.

2. Вокруг первичного пучка на угол $\chi \leq 120^\circ$ поворот выполняют перемещением держателя головки 7 по большой дуге камеры 5. Из исходного положения поворот производится только в одну сторону (по часовой стрелке). Точки на сетке Вульфа перемещаются по кругу проекций.

3. Вокруг оси вращения камеры на угол $\omega \leq 40^\circ$ поворот осуществляется вращением большой дуги камеры 5. Точки на сетке Вульфа перемещаются по параллелям.

Кроме того, кристалл можно перемещать по малой и большой дугам стандартной гониометрической головки в интервале $\pm 45^\circ$ (в исходном положении — вокруг первичного пучка и горизонтальной оси камеры).

Примеры (рис. 6.10). *Вывод направлений на первичный пучок.* Камера позволяет выводить на первичный пучок направления, проекции которых находятся в экваториальном поясе, ограниченном ломаными линиями EF и GH . Если не

использовать перемещения кристалла по дугам гониометрической головки, то область выводимых направлений ограничена параллелями AB и CD .

1. Проекция направлений находится в области, ограниченной параллелями AB и CD (точки M , M' , N , N').

1. Точки расположены в нижней половине круга проекций. Точку M (правая часть круга) перемещают: 1) по параллели до центрального меридиана по

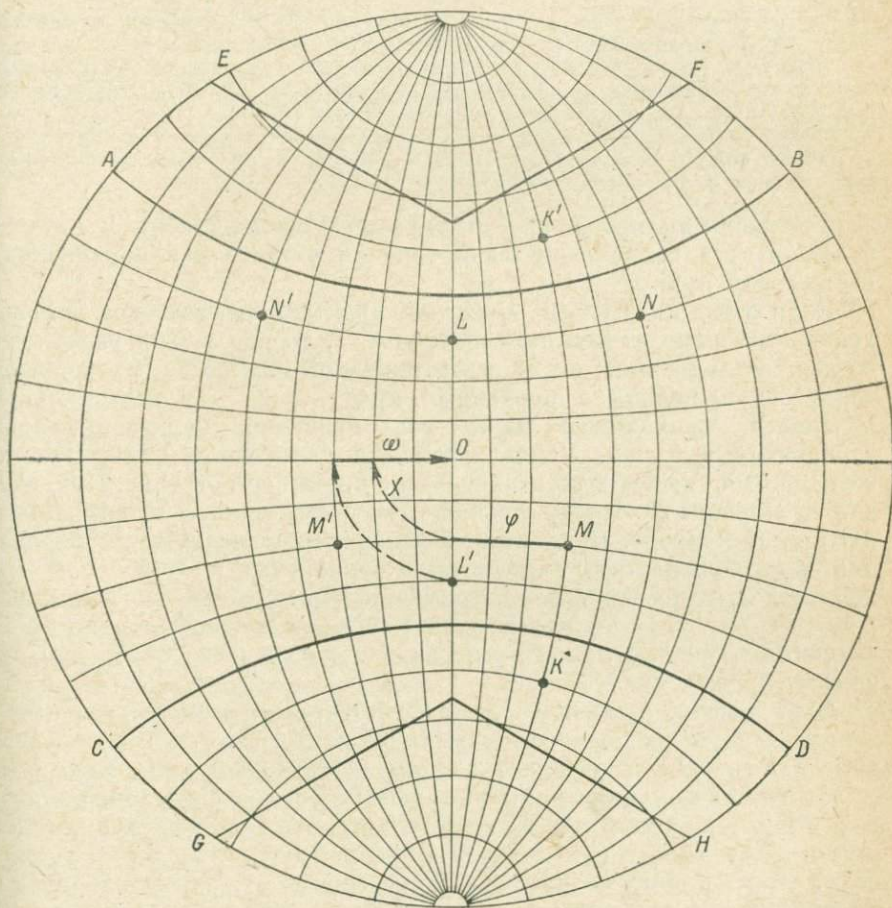


Рис. 6.10. Схема юстировочных поворотов кристалла в камере РКП-А.

часовой стрелке ($\varphi = 30^\circ$); 2) по кругу проекций на экватор по часовой стрелке ($\chi = 90^\circ$); 3) по экватору в точку O против часовой стрелки ($\omega = 20^\circ$). Точку M' (левая часть круга) перемещают аналогичным образом. Отличие состоит в том, что поворот на угол $\varphi = 30^\circ$ выполняют против часовой стрелки.

2. Точки расположены в верхней половине круга проекций. С точками N (правая часть круга) и N' (левая часть круга) производят следующие операции: 1) перемещают по параллелям до центрального меридиана (совмещают с точкой L); для N $\varphi = 50^\circ$ по часовой стрелке, для N' $\varphi = 50^\circ$ против часовой

стрелки; 2) точку L заменяют центросимметричной точкой L' (L' — нижний конец направления L , спроектированный на заднюю часть сферы проекций); 3) перемещают L' на переднюю часть сферы проекций ($\varphi = 180^\circ$); 4) выполняют повороты χ и ω так, как это описано выше для точки M .

II. Проекция направлений находится в секторе, ограниченном ломаными EF и GH , но за пределами проанализированной выше области. Точки K и K' перемещают предварительно в сектор $ABCD$ с помощью большой дуги гониометрической головки, а затем поступают так же, как с точками M , M' , N , N' .

Вывод направлений на ось вращения камеры. На ось вращения можно вывести любое направление. Для этого достаточно поворотов φ и χ .

Точку M (нижняя половина круга проекций) перемещают: 1) по параллели до круга проекций против часовой стрелки ($\varphi = 60^\circ$); 2) по кругу проекций до нижнего полюса сетки по часовой стрелке ($\chi = 70^\circ$).

Точку N (верхняя половина круга проекций) перемещают: 1) по параллели до круга проекций по часовой стрелке ($\varphi = 140^\circ$); 2) по кругу проекций до верхнего полюса сетки по часовой стрелке ($\chi = 60^\circ$).

Уточнение юстировки кристалла по лауэграмме. Разбираем случай: большая дуга гониометрической головки установлена параллельно первичному пучку.

Если выводимое на ось вращения кристаллографическое направление отклонено от нее на малый угол ε , то его можно разложить на две составляющие: ε_{\parallel} — в вертикальной плоскости, проходящей через ось вращения и первичный пучок, и ε_{\perp} — в вертикальной плоскости, проходящей через ось вращения перпендикулярно к первичному пучку. Условно считаем в дальнейшем отклонения ε по часовой стрелке. При этом для ε_{\perp} смотрим навстречу первичному пучку, а для ε_{\parallel} пучок должен идти слева направо. Поправочный доворот производится в направлении, противоположном направлению отклонения ε . Поворот ($-\varepsilon_{\parallel}$) производится по большой дуге гониометрической головки, поворот ($-\varepsilon_{\perp}/\cos \alpha$) — по малой дуге гониометрической головки (α — величина смещения малой дуги головки из среднего положения на большой дуге).

Если ε мало, ось некоторой зоны кристалла расположена почти вертикально и на лауэграмме выявляется близкая к горизонтальной линия пятен — отражения от плоскостей этой зоны. Если $\varepsilon = \varepsilon_{\perp}$, эта линия — прямая, образующая со средней линией лауэграммы угол, равный ε_{\perp} . Его легко измерить транспортиром. Если $\varepsilon = \varepsilon_{\parallel}$, лауэвская проекция зоны превращается в пологую гиперболу. При наличии обоих отклонений (рис. 6.11, а) ось гиперболы наклоняется и ее концы у краев пленки оказываются на разной высоте. В этом случае [3]

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{y_l + y_{np}}{2l \operatorname{tg} \theta} \cdot 3438;$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{y_l - y_{np}}{2l} \cdot 3438,$$

где $\pm y_l$ и $\pm y_{np}$ — высоты точек гиперболы, расположенных на одинаковых расстояниях l от центрального пятна лауэграммы.

Коэффициент, равный 3438, вводится для перехода от радианов к минутам. Значения углов θ определяют из соотношения

$$\operatorname{tg} 2\theta = l/D, \quad (6.1)$$

где D — расстояние от кристалла до пленки.

Расчет удобно производить на расстоянии $l = D = 30$ мм. Для контроля направления юстировочных доворотов можно также определить по ориентировке гиперболы относительно средней линии лауэграммы. Для этого гиперболу надо мысленно разложить на две составляющие, соответствующие отклонениям ε_{\parallel} и ε_{\perp} . В рассматриваемом примере (рис. 6.11, а; пучок идет на нас) необходимы

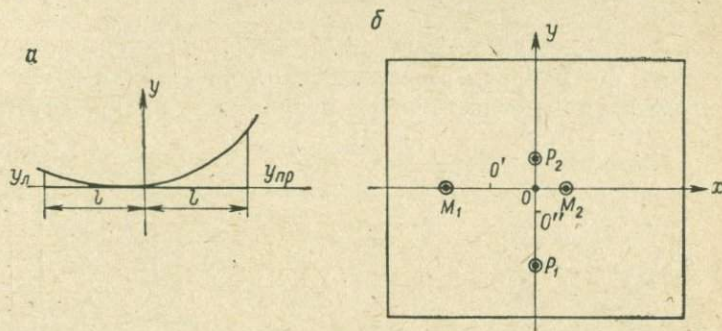


Рис. 6.11. Схема уточнения юстировки кристалла по лауэграмме. Вывод: а — на ось вращения; б — на первичный пучок.

двороты вокруг первичного пучка по часовой стрелке и вокруг горизонтальной оси камеры — против часовой стрелки (по пучку).

Если с осью вращения совмещается направление, являющееся в дифракционном классе кристалла осью симметрии четного порядка, то на лауэграмме должна выявиться горизонтальная линия симметрии. В этом случае уточнение юстировки может быть проведено с большей точностью. Промеряют расстояния y_1 и y_2 между двумя симметричными и достаточно удаленными от линии симметрии пятнами, расположенными близко к вертикальной оси лауэграммы. Разница в величинах y_1 и y_2 соответствует только отклонению ε_{\parallel} . Поэтому для вывода направления необходимо снять две лауэграммы: 1) большая дуга гониометрической головки параллельна первичному пучку; 2) малая дуга головки параллельна первичному пучку. В обоих случаях расчет отклонения ведется по формуле

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{1}{4} D \frac{y_2 - y_1}{y_1 y_2 + D^2} \cdot 3438,$$

где D — расстояние от кристалла до пленки.

При выводе на первичный пучок угол отклонения ε юстируемого кристаллографического направления можно разложить на две составляющие: ε_{\parallel} — в вертикальной плоскости, проходящей через

ось вращения и первичный пучок, и $\varepsilon_{гор}$ — в горизонтальной плоскости, перпендикулярной к оси вращения. Поправочный доворот ($-\varepsilon_{\parallel}$) производится по большой дуге гониометрической головки, параллельной первичному пучку; поворот ($-\varepsilon_{гор}$) — вращением всей головки вокруг ее оси. Если юстируемое направление является осью симметрии четного порядка, используются пятна лауэграммы, симметрично связанные друг с другом (M_1 и M_2 , P_1 и P_2 на рис. 6.11, б). Для определения ε_{\parallel} выбирают пятна вблизи оси y , $\varepsilon_{гор}$ — вблизи оси x . Тогда [3]

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{\theta_{P_1} - \theta_{P_2}}{2};$$

$$\varepsilon_{гор} = \frac{\theta_{M_1} - \theta_{M_2}}{2}.$$

Значения θ определяют из соотношения (6.1). Направления доворотов находят по направлениям смещения точек O' и O'' от центра O ориентированной относительно первичного пучка лауэграммы.

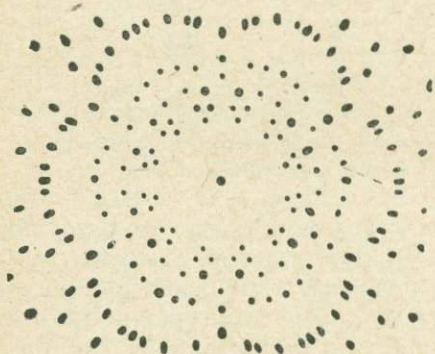


Рис. 6.12. Ориентированная лауэграмма берилла.

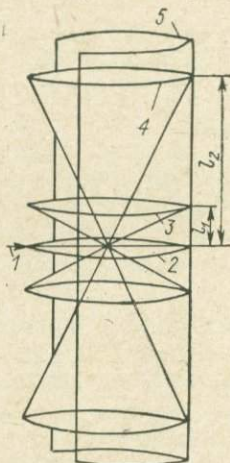


Рис. 6.13. Схема метода вращения — качания [4].
1 — пучок рентгеновских лучей; слоевые линии: 2 — нулевая, 3 — первая, 4 — вторая; 5 — цилиндрическая пленка.

В рассматриваемом примере (рис. 6.11, б; пучок идет на нас) доюстировочный поворот вокруг горизонтальной оси камеры ($-\varepsilon_{\parallel}$) производится по часовой стрелке; вокруг оси вращения ($-\varepsilon_{гор}$) — против часовой стрелки.

Симметрия лауэграмм. Может быть описана одной из десяти плоских точечных групп: C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 , C_1 , C_{2l} , C_{3l} , C_{4l} , C_{6l} [3, с. 219]. Вследствие закона центросимметричности [3, с. 250] по ней можно определить только дифракционный (лауэвский) класс симметрии (табл. 6.1). Симметрия относительно центральной точки лауэграммы

соответствует симметрии кристаллографического направления, выведенного на первичный пучок. Линии симметрии на пленке отвечают плоскостям симметрии дифракционного класса кристалла, параллельным выведенному на пучок направлению. На рис. 6.12 приведена ориентированная лауэграмма берилла. С первичным пучком совмещена ось симметрии шестого порядка. Дифракционный класс $6/m\bar{6}$. Несмотря на наглядность, с которой дифракционная симметрия проявляется на лауэграммах, метод Лауэ редко используют для определения дифракционного класса симметрии исследуемого кристалла, так как обычно для этого приходится снимать дополнительные лауэграммы. Определение лауэвского класса другими методами приведено на с. 240, 250, 251, 258.

ТАБЛИЦА 6.1

Распределение точечных групп симметрии по классам дифракционной симметрии

Сингония	Дифракционный класс	Точечная группа
Триклинная	$\bar{1}$	$1; \bar{1}$
Моноклиная	$2/m$	$m; 2; 2/m$
Ромбическая	mmm	$mm; 222; mmm$
Тетрагональная	$4/m$	$\bar{4}; 4; 4/m$
	$4/m\bar{2}m$	$\bar{4}2m; 4mm; 422; 4/m\bar{2}m$
Тригональная	$\bar{3}$	$3; \bar{3}$
	$\bar{3}m$	$3m; 32; \bar{3}m$
Гексагональная	$6/m$	$\bar{6}; 6; 6/m$
	$6/m\bar{2}m$	$\bar{6}2m; 6mm; 622; 6/m\bar{2}m$
Кубическая	$m\bar{3}$	$23; m\bar{3}$
	$m\bar{3}m$	$\bar{4}3m; 432; m\bar{3}m$

§ 6.3. МЕТОД ВРАЩЕНИЯ — КАЧАНИЯ

Схема метода

В методе вращения — качания (рис. 6.13) условия дифракции [см. формулу (1.1)] монохроматического пучка лучей выполняются за счет вращения кристалла вокруг одного узлового ряда решетки.

Дифракционные лучи ограничены направлениями образующих коаксиальных конусов, ось которых совпадает с осью вращения. Пересечения конусов с цилиндрической пленкой дают семейство окружностей, которые на распрямленной пленке (рис. 6.14) имеют вид

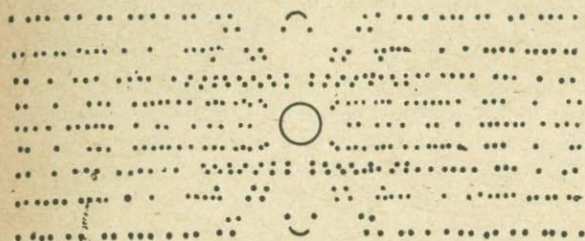


Рис. 6.14. Схема рентгенограммы вращения.

прямых линий. Эти линии, называемые слоевыми, являются проекциями на цилиндрическую пленку линий пересечения сферы отражения плоскостями обратной решетки: нулевой, первой и т. д. (об обратной решетке см. § 6.5).

Съемка рентгенограмм

Рентгенограммы вращения и качания снимают вдоль кристаллографических направлений, совмещенных с осью вращения камеры. Поэтому съемке рентгенограмм вращения — качания обычно предшествует съемка лауэграмм, с помощью которых выбранные направления выводят на ось вращения (см. с. 228).

При съемке используют цилиндрические кассеты (в камере РКОП-А полуцилиндрическую). Устройство камеры РКОП-А (с. 221) не позволяет снимать рентгенограммы полного вращения. Для ослабления следа от первичного пучка либо применяют диафрагму с лувшкой, либо наклеивают на черный конверт в месте падения пучка кусочек свинца.

Перед началом экспозиции необходимо: 1) установить интервал колебания (с. 220, 222, 255); 2) включить мотор.

Интерпретация рентгенограмм

Уточнение юстировки кристалла. Для определения параметров элементарной ячейки и дальнейших исследований кристалла рентгеногониометрическими методами (см. § 6.4) необходимо совместить кристаллографическое направление с осью вращения камеры с точностью не менее 10—15'. В противном случае на рентгенограмме вращения будет наблюдаться раздвоение слоевых линий.

Рассматриваем наиболее распространенный случай: большая дуга гониометрической головки установлена параллельно первичному пучку. Отклонение ε юстируемого кристаллографического направле-

ния от оси вращения раскладываем на две составляющие: ε_{\parallel} и ε_{\perp} (о выполнении соответствующих им доворотов см. с. 232).

Доюстировку производят по рентгенограммам качания. При $\varepsilon = 0$ нулевая слоевая линия на рентгенограмме — горизонтальная прямая. Если $\varepsilon = \varepsilon_{\parallel}$, нулевая слоевая изогнута, как на рис. 6.15, а; если $\varepsilon = \varepsilon_{\perp}$ — как на рис. 6.15, б. В общем случае нулевая слоевая линия

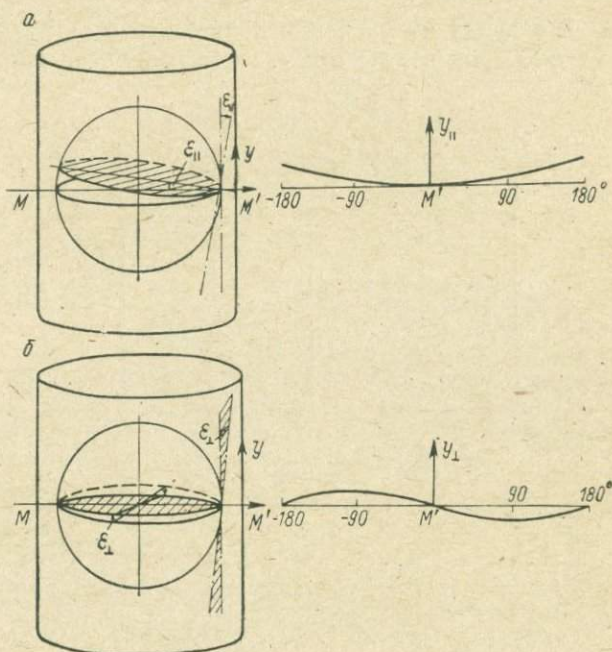


Рис. 6.15. Искажение нулевой слоевой линии при неточной юстировке кристалла [3].

Кристаллографическая ось отклонена в плоскости, проходящей через ось вращения, параллельно первичному пучку (а) и перпендикулярно к нему (б).

имеет форму, изображенную на рис. 6.16. Расчет отклонений производится по формулам [3]

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{\parallel} &= \frac{\Delta l_{\perp} + \Delta l_{\text{пр}}}{2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{3438}{D}; \\ \varepsilon_{\perp} &= \frac{\Delta l_{\perp} - \Delta l_{\text{пр}}}{\sin 2\theta} \cdot \frac{3438}{D}, \end{aligned} \right\} \quad (6.2)$$

где $\pm \Delta l_{\perp}$ и $\pm \Delta l_{\text{пр}}$ — отклонения нулевой слоевой линии от горизонтальной прямой на одинаковых расстояниях L слева и справа от центральной точки рентгенограммы; D — диаметр цилиндрической кассеты.

Значения углов θ в минутах определяют из соотношения $\theta \approx \approx (L/D) \cdot 3438$.

При диаметре цилиндрической кассеты, равном 57,3 мм,

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{\parallel} &= \frac{\Delta l_{\text{л}} + \Delta l_{\text{пр}}}{2 \sin^2 \theta} \cdot 60; \\ \varepsilon_{\perp} &= \frac{\Delta l_{\text{л}} - \Delta l_{\text{пр}}}{\sin 2\theta} \cdot 60, \end{aligned} \right\} \quad (6.2a)$$

где значения θ в градусах численно равны L в миллиметрах.

Замеры удобно производить при $L = 45$ мм. Тогда формулы (6.2a) упрощаются:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{\parallel} &= (\Delta l_{\text{л}} + \Delta l_{\text{пр}}) \cdot 60; \\ \varepsilon_{\perp} &= (\Delta l_{\text{л}} - \Delta l_{\text{пр}}) \cdot 60. \end{aligned} \right\} \quad (6.2б)$$

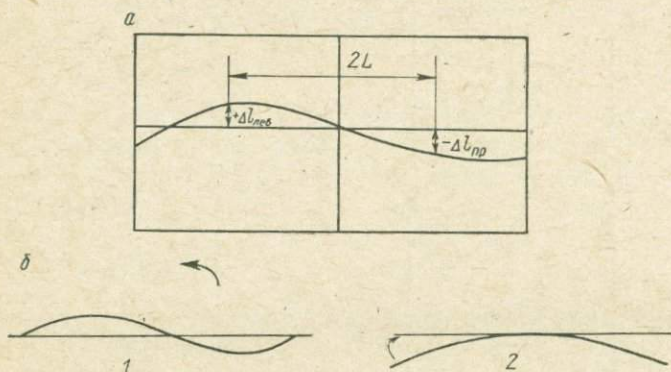


Рис. 6.16. Схема уточнения юстировки кристалла по рентгенограмме качания (общий случай).

a — вид нулевой слоевой линии; $б$ — ее составляющие, соответствующие ε_{\perp} (1) и ε_{\parallel} (2).

Направления юстировочных доворотов можно определить как по полученным знакам ε_{\parallel} и ε_{\perp} , так и по форме нулевой слоевой линии. В последнем случае нулевую слоевую надо мысленно разложить на две составляющие, соответствующие отклонениям ε_{\parallel} и ε_{\perp} . В случае, показанном на рис. 6.16 (пучок идет на нас), надо сделать повороты: вокруг первичного пучка — против часовой стрелки; вокруг горизонтальной оси камеры — по часовой стрелке (против пучка).

Практически доюстировку производят следующим образом.

1. На пленку, ориентированную относительно первичного пучка (один из углов надрезан), снимают рентгенограмму качания в интервале углов $15-20^\circ$. Большая дуга гониометрической головки установлена параллельно первичному пучку. Отсчет φ на лимбе, перпендикулярном к оси вращения зафиксирован.

Полученную рентгенограмму используют для определения знаков $\Delta l_{\text{пр}}$ и $\Delta l_{\text{л}}$ (направления юстировочных доворотов).

2. На другую пленку снимают две рентгенограммы качания; обе в интервале углов $15-20^\circ$. Соответствующие отсчеты на лимбе перпендикулярном к оси вращения: φ и $\varphi + 180^\circ$. По этой пленке

измеряют на равных расстояниях от центра рентгенограммы (обычно $L = 45$ мм) расхождение между двумя нулевыми слоевыми линиями $2\Delta l_{\text{пр}}$ и $2\Delta l_{\text{л}}$ (рис. 6.17).

Значения $\pm \varepsilon_{\perp}$ и $\pm \varepsilon_{\parallel}$ определяют по формулам (6.2а или 6.2б).

3. Сделав соответствующие юстировочные повороты (отсчет на лимбе равен φ), снова снимают две рентгенограммы колебания (φ и $\varphi + 180^\circ$) на одну пленку. Если раздвоенные нулевой слоевой линии окончательно не исчезло, процедуру доюстировки повторяют еще раз.

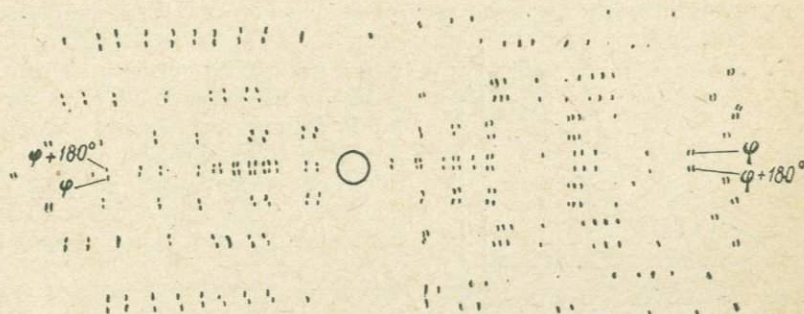


Рис. 6.17. Две рентгенограммы колебания (φ и $\varphi + 180^\circ$), полученные на одну пленку от недоюстированного кристалла.

Пример. Определяем юстировочные повороты кристалла по двум рентгенограммам качания (пучок идет на нас; на большой дуге стандартной гониометрической головки отсчет $18^\circ 10'$).

На расстоянии $L = 45$ мм $2\Delta l_{\text{л}} = -0,8$ мм; $\Delta l_{\text{л}} = -0,4$ мм; $2\Delta l_{\text{пр}} = +3,5$ мм; $\Delta l_{\text{пр}} = +1,75$ мм. Из формул (6.2 б)

$$\varepsilon_{\perp} = [(-0,4) - (+1,75)] \cdot 60 = -2,15 \cdot 60 = -2^\circ 09';$$

$$\varepsilon_{\parallel} = [(-0,4) + (+1,75)] \cdot 60 = +1,35 \cdot 60 = +1^\circ 21'.$$

Доюстировочные повороты: вокруг первичного пучка — по часовой стрелке (по малой дуге головки) $-2^\circ 09' / \cos 3^\circ 10' = 2^\circ 09' / 0,9984 = 2^\circ 10'$; вокруг горизонтальной оси камеры — против часовой стрелки (по большой дуге головки) $1^\circ 21'$ (см. с. 232).

Определение параметров элементарной ячейки. По рентгенограмме вращения — качания можно найти период идентичности T по направлению, совмещенному с осью вращения. Параметры элементарной ячейки кристалла определяют, выводя на ось вращения соответствующие кристаллографические оси.

На рис. 6.18 показана связь между углом ν (дополнительным к углу полураствора дифракционного конуса $\bar{\nu}$), периодом идентичности T ряда решетки, совмещенного с осью вращения ($\sin \nu_n = n\lambda/T$) и расстоянием l_n между нулевой и n -й слоевыми линиями рентгенограммы ($\text{tg } \nu_n = l_n/R$, где R — радиус цилиндрической кассеты). Следовательно,

$$T = \frac{n\lambda}{\sin \arctg(2l_n/D)} \quad (6.3)$$

Расстояние $2l_n$ измеряют между симметричными относительно нулевой слоевой линии пятнами. Для каждой пары слоевых линий делают 2—3 измерения в разных участках пленки. При этом не следует использовать пятна на краях пленки, так как в этой области усиливается эффект разбюстировки. Перед началом работы рекомендуется, используя формулу (6.3), экспериментально определить радиус цилиндрической кассеты по рентгенограмме вращения кристалла с известными параметрами решетки (например, кварца).

Пренебрегая разноточностью определения, в качестве наиболее вероятного значения периода идентичности берут среднее арифметическое по всем измерениям. Так

как погрешность в определении параметра по первой слоевой линии наибольшая, то, если это возможно (T достаточно велико), результаты измерения по ней при расчете $T_{\text{ср}}$ не используют. Отклонения от $T_{\text{ср}}$ отдельных измерений

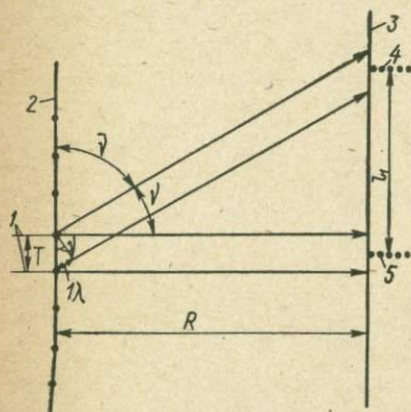


Рис. 6.18. Схема определения периода идентичности вдоль оси вращения [4]. 1 — пучок рентгеновских лучей; 2 — ряд решетки, параллельный оси вращения; 3 — пленка; слоевые линии: 4 — первая, 5 — нулевая.

показывают порядок погрешности определения. Пример расчета периода идентичности по рентгенограмме вращения приведен в табл. 6.2.

Определение числа формульных единиц в ячейке. Зная размеры элементарной ячейки, можно установить число формульных единиц, приходящихся на одну ячейку:

$$Z = \frac{VD}{Mm},$$

где V — объем ячейки, Å^3 ; D — плотность кристалла, г/см^3 ; M — молекулярная масса; $m = 1,67 \cdot 10^{-24}$ — масса атома водорода.

При расчете используют определенные экспериментально (например, пикнометрическим методом) плотности реальных дефектных кристаллов. Вследствие этого и из-за неточности определения объема ячейки значения Z получаются не целые, а лишь близкие к целым. Округлив расчетное значение Z до ближайшего целого числа, можно определить плотность идеального кристалла, называемую рентгеновской:

$$D_x = Z \frac{Mm}{V}.$$

Симметрия рентгенограмм вращения — качания. Определение дифракционного класса симметрии. Рентгенограмма полного вращения

ТАБЛИЦА 6.2

Расчет параметра c по рентгенограмме вращения преобразенскита,
 $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,5418 \text{ \AA}$

Номер слоевой линии	$2l_n$	$\text{tg } v$	v	$\sin v$	c	Δc
1	8,6	1,4502	8° 33'	0,1487	10,37	
	8,4	0,1465	8 20	0,1450	10,63	
	8,5	0,1483	8 26	0,1467	10,51	
2	17,4	0,3036	16 53	0,2904	10,61 ₈	-0,03
	17,4	0,3036	16 53	0,2904	10,61 ₈	-0,03
	17,5	0,3054	16 59	0,2921	10,55 ₆	+0,03
3	27,9	0,4869	25 58	0,4379	10,53 ₈	+0,05
	27,8	0,4852	25 53	0,4365	10,59 ₆	-0,01
	27,8	0,4852	25 53	0,4365	10,59 ₆	-0,01
4	41,0	0,7155	35 35	0,5819	10,59 ₈	-0,01
	41,0	0,7155	35 35	0,5819	10,59 ₈	-0,01
	41,1	0,7172	35 39	0,5828	10,58 ₂	+0,01
5	61,1	1,0663	46 50	0,7294	10,56 ₈	+0,02
	60,9	1,0628	46 45	0,7284	10,58 ₃	+0,01
	61,0	1,0645	46 47	0,7288	10,57 ₇	+0,01
$c_{\text{CP}}=10,59 \pm 0,02 \text{ \AA}$						

всегда обладает двумя взаимно перпендикулярными линиями симметрии. Тип симметрии рентгенограм качания ($C_1, C_2, C_{v\perp}, C_{v\parallel}, C_{2v}$) [3, с. 206] зависит от ориентации элементов симметрии дифракционного класса кристалла относительно оси вращения и первичного пучка. Симметрия относительно первичного пучка проявляется только тогда, когда кристалл находится в среднем положении угла качания, т. е. при специальных положениях кристалла относительно первичного пучка.

Для определения дифракционного (лауэвского) класса симметрии кристалла (табл. 6.1) целесообразно использовать рентгенограммы, по которым определялись параметры элементарной ячейки, т. е. рентгенограммы, полученные при общих (случайных) положениях кристалла относительно первичного пучка. Они обладают симметрией либо C_1 (на рентгенограмме нет горизонтальной линии симметрии), либо $C_{v\perp}$ (нулевая слоевая — линия симметрии). Это позволяет определить наличие в лауэвском классе кристалла плоскостей симметрии, перпендикулярных к кристаллографическим осям, что достаточно для полной характеристики дифракционного класса симметрии.

Исключение представляют кристаллы кубической сингонии, в которых для определения дифракционного класса необходимо снять дополнительно рентгенограмму качания вдоль [110].

§ 6.4. РЕНТГЕНГОНИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Рентгенгонометрические методы съемки являются разновидностями метода вращения. Рентгенгонометры снабжены ширмой-экраном с прорезью, которая пропускает дифракционные лучи, соответствующие конусу только одной слоевой линии рентгенограммы вращения (см. с. 236). Специальный механизм, перемещающий пленку синхронно с вращением кристалла, «развертывает» выделенную слоевую линию в плоскость. Таким образом получаются изображения плоскостей обратной решетки кристалла (см. § 6.5). Ниже описываются рентгенгонометры КФОР-4 и РГНС-2 (камера Вайсенберга). С помощью рентгенгонометра КФОР получают неискаженные изображения плоскостей обратной решетки, рентгенгонометра Вайсенберга — искаженные.

Метод получения неискаженного изображения обратной решетки (КФОР)

Схема метода. Метод заключается в послойном «фотографировании» сеток обратной решетки. Неискаженное изображение плоскости обратной решетки можно получить, если в конструкции при-

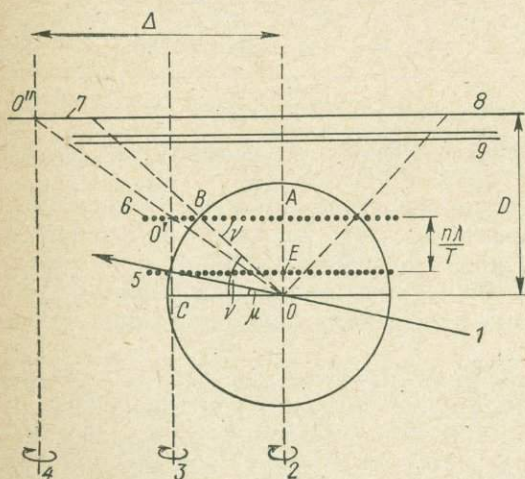


Рис. 6.19. Схема метода фотографирования обратной решетки.

В положении отражения выведена n -я плоскость.

1 — пучок рентгеновских лучей; оси вращения: 2 — кристалла, 3 — обратной решетки, 4 — пленки; слоевые плоскости: 5 — нулевая, 6 — n -я; 7 — слепая область; 8 — пленка; 9 — экран.

D — расстояния от кристалла до пленки; Δ — расстояние между осями вращения кристалла и пленки; μ — угол падения первичного пучка (угол между первичным пучком и экваториальной плоскостью, перпендикулярной к оси вращения); ν — угол падения лучей дифракционного конуса (угол между дифракционным лучом и экваториальной плоскостью).

бора с точностью до подобия воспроизводится геометрическая схема получения дифракционных лучей от плоскостей обратной решетки с помощью сферы отражения (рис. 6.19). Для этого необходимы следующие условия:

1) плоская фотопленка и исследуемая плоскость обратной решетки параллельны;

2) пленка вращается синхронно и в одном направлении с плоскостью обратной решетки (с кристаллом); оси их вращения параллельны; кристалл мыслится помещенным в центр сферы отражения (точка O);

3) центр сферы отражения (точка O), центры вращения плоскости обратной решетки (O') и пленки (O'') должны лежать на одной прямой.

Легко рассчитать величину смещения осей вращения кристалла и пленки Δ . Из соотношения подобия следует $\Delta/D = AO'/AO$; $AO' = OC = R \cos \mu$ (R — радиус сферы отражения); $AO = R \sin \nu$. Отсюда

$$\Delta = D \frac{\cos \mu}{\sin \nu}. \quad (6.4)$$

Плоскость обратной решетки при пересечении со сферой отражения дает круг сечения с радиусом, равным $R \cos \nu$ (рис. 6.19). Дифракционный луч возникнет, как только узел сетки обратной решетки коснется поверхности сферы отражения. При вращении обратной решетки поверхность сферы отражения пересекут все узлы плоскости, лежащие внутри сферы. Возникнет конус дифракционных лучей. Вершиной его будет центр сферы отражения, а основанием — круговое сечение (см. также [4], рис. 177).

При данном значении угла падения первичного пучка μ каждой из параллельных плоскостей обратной решетки соответствует на сфере отражения свой круг сечения со своим углом дифракционного конуса. Изменяя угол μ , меняем положение исследуемой плоскости, а тем самым угол раствора конуса и соответственно ν .

Подбирая для каждой плоскости обратной решетки угол μ , можно последовательно расположить их так, чтобы они имели один и тот же круг сечения на сфере отражения. Это так называемый метод «постоянного конуса», который и используется. В приборе предусмотрены два экрана с круговой прорезью, которые позволяют вырезать дифракционные конусы с углом $\nu = 36^\circ$ и 45° .

Преимущества метода постоянного конуса: а) все плоскости обратной решетки изображаются в одном масштабе, что облегчает сопоставление их и расчет; б) так как дифракционные лучи всегда падают под одним углом, интенсивности пятен определяются с меньшей погрешностью. Недостатком метода является наличие «слепой области» на пленке для n -х плоскостей обратной решетки (рис. 6.19). На пленку не попадают отражения от узлов, близких к оси вращения.

Устройство рентгенгонометра КФОР-4. На рис. 6.20 изображена камера для фотографирования обратной решетки (КФОР-4), которая состоит из основания 1 и поворотного (относительно основания) стола 4. На основании крепятся стойка коллиматора 18 с четырьмя парами съемных диафрагм разного диаметра и стойка

с визирным крестом и светящимся под пучком экраном 12. На поворотном столе закреплены стойки гониометрической головки 11, кассеты 14 и съемных экранов 3, а также механизм вращения 5. Кроме двух экранов с круговыми прорезями под углом $\nu = 36^\circ$ и 45° предусмотрен экран с круговым вырезом и крестообразно натянутыми струнами 2, который служит для съемки лауэграмм и рентгенограмм вращения. На щите экрана укреплена задвижка 13, препятствующая попаданию первичного пучка на пленку.

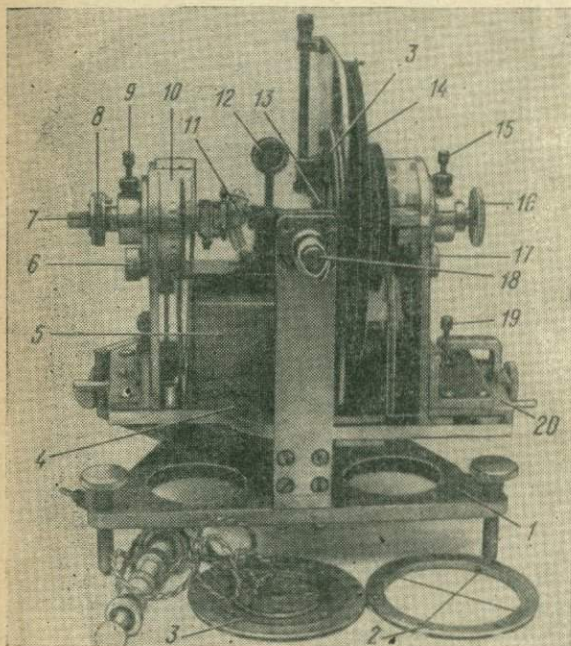


Рис. 6.20. Камера фотографирования обратной решетки (КФОР-4).

Угол поворота столика μ устанавливается по горизонтальному лимбу (на рисунке не виден), расстояние Δ — по шкале 20. Угол поворота гониометрической головки отсчитывается по лимбу 10.

Винтами 6 и 17 можно отключать от механизма вращения головку и кассету. Винт 7 сообщает оси головки поступательное движение. Головка и кассета закрепляются на оси гайкой 8 и винтом 16. Винты 9, 15 и 19 являются фиксирующими, 9 и 15 позволяют при необходимости фиксировать угловое положение головки и кассеты. Их нужно освобождать перед включением механизма вращения. Винт 19 перед установкой нового значения Δ освобождается, затем снова закрепляется.

Возможности рентгенгонометра КФОР. Камера позволяет получать:

1) лауэграммы для уточнения юстировки кристалла; кристалл и пленка неподвижны;

2) рентгенограммы вращения для определения периода решетки вдоль оси вращения кристалла; кристалл вращается, пленка неподвижна;

3) неискаженное изображение плоскости обратной решетки; вращаются и кристалл, и пленка.

Установка кристалла. Метод требует весьма точной установки и юстировки кристалла. Если гониометрическая головка с уже отъюстированным кристаллом перенесена в КФОР с другой рентгеновской камеры, то необходимы тщательная центрировка и проверка юстировки. Кристалл устанавливается точно в оптическом центре камеры, на практике — в центре пучка (проверку оптического центра см. ниже). Если кристалл — длинная иголка, то концы ее должны находиться по разные стороны пучка; если кристалл толстый, то в центре пучка должна быть его головка. Все операции по установке и центрировке проводятся с лупой, навинченной на коллиматор.

Проверка параметров камеры. Величины D и угла ν (см. рис. 6.19) являются основными параметрами камеры; $D \approx 30$ мм, $\nu = 36^\circ$ и 45° . Значения этих величин для каждой камеры записаны в ее паспорте, но каждый раз перед началом работы их необходимо уточнить.

Проверка оптического центра камеры. Тщательно отцентрировать кристалл и в лупу проверить, остается ли он на месте при двух крайних положениях поворотного столика 4 (рис. 6.20). В случае смещения оптического центра кристалл придется подправлять перед каждой новой съемкой.

Уточнение угла ν . Установить экран с $\nu = 36^\circ$ или 45° , $\Delta = 0$. Покачивая в обе стороны от этих углов поворотный столик, добиться, чтобы наиболее яркая часть пучка была в центре визирного креста. Взять приблизительно 10 отсчетов по горизонтальному лимбу и усреднить.

Уточнение величины D . Поворотный столик установить в положение угла μ , равного только что определенному значению ν . Формула (6.4) преобразуется:

$$\Delta = D \operatorname{ctg} \nu. \quad (6.5)$$

Рассчитать величину Δ для паспортного значения D (~ 30 мм). На коллиматор поставить диафрагму большого диаметра. Снять на пленку первичный пучок, устанавливая последовательно значения Δ через 0,2 мм (по нониусу шкалы 20) по 3—5 положений по обе стороны от расчетного значения Δ . Для этого в конвертик (полоску из черной бумаги) заложить пленку с отрезанным кончиком, откуда начинается отсчет. Конвертик поместить в кассету. Каждую съемку первичного пучка производить при полном обороте кассеты. После каждой съемки пучка конвертик передвигать вручную.

После проявления пленки определяется значение Δ по наименьшему кружку. Процедура повторяется с интервалом 0,1 мм. Наименьший кружок на второй пленке — истинное значение Δ . Подставляя найденное значение Δ в формулу (6.5), определяют D .

Уточнение юстировки кристалла. Отклонение в юстировке кристалла не должно превышать $10'$. Уточнение производится по торцевой лауэграмме. Используется экран с перекрестом нитей, $\Delta = 0$, $\mu = 45^\circ$. Кристалл и пленка неподвижны. Положение гониометрической головки должно быть строго фиксированным: большая дуга лежит в плоскости первичного пучка и оси вращения головки, т. е. в горизонтальной плоскости, малая дуга — в перпендикулярной к ней плоскости (не следует забывать закреплять положение головки и кассеты винтами 9 и 15).

Съемка производится при закрытой задвижке 13, но предварительно для получения следа первичного пучка на несколько секунд

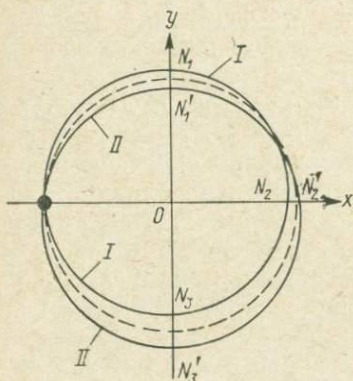


Рис. 6.21. Искажение на пленке зональной окружности (штриховая линия) в эллипс при угловом положении кристалла φ (I) и $\varphi + 180^\circ$ (II).

надо открыть задвижку, снизив при этом напряжение до 10—15 кв. Порядок зарядки кассеты следующий: два листа черной бумаги, пленка, лист черной бумаги, крышка кассеты.

Ось вращения головки перпендикулярна к пленке и проходит через перекрестие нитей. При точной юстировке, т. е. при совпадении выводимого направления с осью вращения, пересечение дифракционного конуса с пленкой дает на ней пятна, расположенные точно по окружности, центр которой находится в точке перекрестия нитей. При деюстировке вместо окружности будет эллипс.

Расположение дуг гониометрической головки, по которым производится доворот, требует измерения искажения по двум взаимно перпендикулярным направлениям. На пленке это оси x и y , совпадающие со следами перекрестия нитей (рис. 6.21). Измерение по оси x дает величину отклонения по большой дуге ε_{\parallel} , по оси y — по большой ε_{\parallel} и малой ε_{\perp} дугам.

Из-за сомнения в правильности положения перекрестия нитей уточнение лучше проводить по одной пленке, на которую производится съемка при двух положениях кристалла: φ и $\varphi + 180^\circ$ (рис. 6.21). Чтобы различить их, на отдельную пленку снимают кристалл в положении φ (I на рис. 6.21). Все поправки следует вводить в это положение.

Поправку рассчитывают по формулам [11]

или

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{\parallel} &= \frac{1}{4} \left(\operatorname{arctg} \frac{ON_2}{D} - \operatorname{arctg} \frac{ON'_2}{D} \right) \\ \varepsilon_{\parallel} &= \frac{1}{4} \left[\left(\operatorname{arctg} \frac{ON_1}{D} + \operatorname{arctg} \frac{ON_3}{D} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \left(\operatorname{arctg} \frac{ON'_1}{D} + \operatorname{arctg} \frac{ON'_3}{D} \right) \right]; \\ \varepsilon_{\perp} &= \frac{1}{4} \left[\left(\operatorname{arctg} \frac{ON_1}{D} + \operatorname{arctg} \frac{ON'_3}{D} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \left(\operatorname{arctg} \frac{ON'_1}{D} + \operatorname{arctg} \frac{ON_3}{D} \right) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (6.6)$$

Нельзя забывать, что ON_1 , ON_2 и ON_3 — для положения I , ON'_1 , ON'_2 , ON'_3 — для положения II .

Значения ε_{\parallel} и ε_{\perp} могут быть получены со знаком «+» или «-». Знак ε_{\parallel} и ε_{\perp} совпадает со знаком отклонения выводимого направления по осям x и y , т. е. $+\varepsilon_{\parallel}$, например, означает, что выводимое направление отклонено в положительную сторону оси x . При всех измерениях глаз наблюдателя должен быть направлен по пучку (тень от выреза на экране должна быть на пленке слева вверх).

Правило для контроля: $+\varepsilon_{\parallel}$ — сектор с кристаллом передвинуть по большой дуге головки вправо, $+\varepsilon_{\perp}$ — по малой дуге вверх; при знаке минус все довороты в обратную сторону.

Пример. Исходные отсчеты на дугах гониометрической головки: по большой дуге $23^{\circ} 06'$, по малой дуге $14^{\circ} 16'$; $D = 29,95$ мм.

Результаты измерений на пленке, мм:

$$\begin{aligned} ON_1 &= 30,2; & ON_2 &= 28,8; & ON_3 &= 28,4; \\ ON'_1 &= 28,8; & ON'_2 &= 29,8; & ON'_3 &= 31,0. \end{aligned}$$

После подстановки в формулы (6.6) получаем

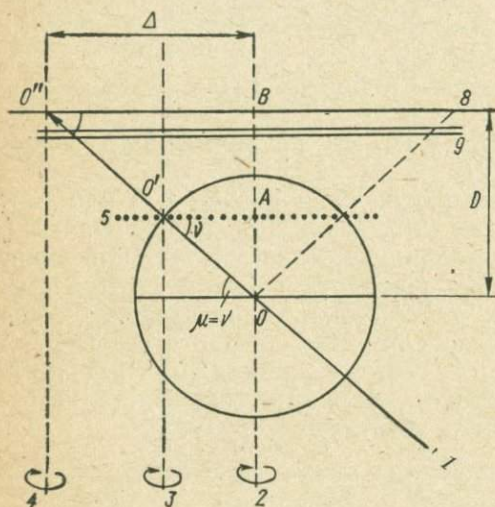
$$\begin{aligned} \varepsilon_{\parallel} &= \frac{1}{4} \left(\operatorname{arctg} \frac{28,8}{29,95} - \operatorname{arctg} \frac{29,8}{29,95} \right) = \\ &= \frac{43^{\circ} 53' - 44^{\circ} 51'}{4} = \frac{-58'}{4} \approx -15' \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\parallel} &= \frac{1}{4} \left[\left(\operatorname{arctg} \frac{30,2}{29,95} + \operatorname{arctg} \frac{28,4}{29,95} \right) - \left(\operatorname{arctg} \frac{28,8}{29,95} + \operatorname{arctg} \frac{31,0}{29,95} \right) \right] = \\ &= \frac{(45^{\circ} 14' + 43^{\circ} 29') - (43^{\circ} 53' + 45^{\circ} 59')}{4} = \frac{-69'}{4} \approx -17'; \\ \varepsilon_{\perp} &= \frac{1}{4} \left[\left(\operatorname{arctg} \frac{30,2}{29,95} + \operatorname{arctg} \frac{31,0}{29,95} \right) - \left(\operatorname{arctg} \frac{28,8}{29,95} + \operatorname{arctg} \frac{28,4}{29,95} \right) \right] = \\ &= \frac{(45^{\circ} 14' + 45^{\circ} 59') - (43^{\circ} 53' + 43^{\circ} 29')}{4} = \frac{3^{\circ} 51'}{4} \approx +58'. \end{aligned}$$

Следовательно, выводимое направление отклонено влево по оси x и вверх по оси y , т. е. находится в левом верхнем квадранте. Сектор с кристаллом надо повернуть влево по большой дуге на $16'$ и вверх по малой дуге на $58'$. Истинное положение: по большой дуге $22^\circ 50'$, по малой дуге $13^\circ 18'$.

Получение рентгенограммы вращения. Используется для определения периода решетки вдоль оси вращения кристалла. Экран с перекрестием нитей, $\Delta = 0$. Угол μ произволен, но принято брать его соответствующим углом экранов ν , т. е. 36 или 45° (угол 36° более выгоден). Кристалл вращается, пленка неподвижна. Съемка



ведется при закрытой задвижке. Лишь на несколько секунд открывают ее, чтобы получить след первичного пучка, снизив при этом напряжение на трубке до $10-15$ кв.

Из рис. 6.19 ясно, что на пленке дифракционные конусы разных плоскостей обратной решетки оставляют след в виде концен-

Рис. 6.22. Схема получения кфорограммы нулевой плоскости обратной решетки

1-5 и 8, 9 — см. на рис. 6.19.

трических окружностей. Окружность нулевой плоскости содержит в себе первичный пучок. Затем идут 1-я, 2-я и другие слоевые линии. Из рис. 6.19 следует также, что расстояние между плоскостями обратной решетки $n\lambda/T = OA - OE$, $OA = R \sin \nu_n$, $OE = R \sin \mu$ ($R = 1$, см. § 6.5).

$$T = \frac{n\lambda}{\sin \nu_n - \sin \mu}, \quad (6.7)$$

при этом

$$\operatorname{tg} \nu_n = \frac{D}{r_n},$$

где n — номер слоевой линии; λ — длина волны; μ и ν_n — углы конуса лучей нулевой и n -й слоевых линий; D — расстояние от кристалла до пленки; r_n — радиус кольца на пленке.

Рекомендуется измерять диаметр кольца, а не радиус из-за возможного нарушения положения перекрестия нитей.

Съемка кфорограмм. Кристалл и пленка вращаются. Экран $\nu = 36^\circ$ или 45° . Удобнее развертки всех слоевых линий делать с одним экраном.

Для получения развертки нулевой слоевой линии $\mu = \nu$, $\Delta = = D \operatorname{ctg} \nu$ (рис. 6.22). Съемку вести при закрытой задвижке. Для по-

лучения следа первичного пучка на пленке открыты задвижку на время полного оборота кассеты, снизив напряжение на трубке до 10—15 кв. Для получения следа первичного пучка для разверток n -х слоевых линий устанавливать те же параметры, что и для нулевой плоскости.

Для получения разверток n -х слоевых линий надо прежде рассчитать значения μ и Δ . Поскольку в КФОР-4 использован метод постоянного конуса, то n -ю сетку обратной решетки необходимо вывести в плоскость того же малого круга сечения сферы отражения, что и нулевую (рис. 6.19 и 6.22). Это достигается изменением угла μ , что приводит к изменению значения Δ . Величина μ (как это видно из рис. 6.19) определяется по формуле

$$\sin \mu = \sin \nu - \frac{n\lambda}{T}, \quad (6.8)$$

где T — период решетки вдоль оси вращения.

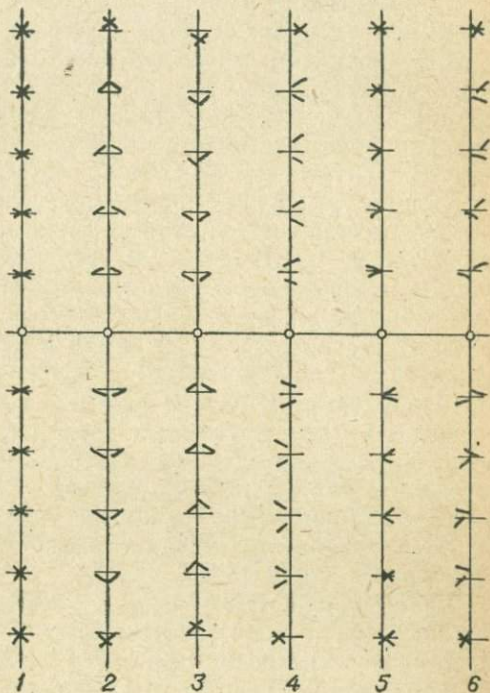


Рис. 6.23. Вид пятен на центральных линиях нулевой кфорограммы при неточной установке (по [11]).

1 — правильная установка; 2 — масштаб завышен, уменьшить Δ или μ ; 3 — масштаб занижен, увеличить Δ или μ ; 4 — повернуть задний установочный винт против часовой стрелки; 5 — повернуть задний установочный винт по часовой стрелке; 6 — комбинация 3 и 4.

Значение Δ вычисляют по формуле (6.4).

Пятна на кфорограмме передают форму кристалла и, кроме того, в связи с геометрией прохождения узла через сферу отражения принимают форму крестика. В случае распада крестика требуется дополнительное уточнение параметров прибора (предполагается, что на предыдущих этапах кристалл был тщательно отцентрирован и отъюстирован).

Анализ влияния неточной установки на вид пятен нулевой кфорограммы дан на рис. 6.23. При съемке развертки n -й слоевой линии обычна погрешность в определении периода идентичности вдоль оси вращения T [см. формулу (6.8)], а также недостаточно точная установка камеры. Для введения поправок можно воспользоваться тем же рис. 6.23 при одном жестком условии: учитывать на кфорограмме

характер искажений для пятен, достаточно удаленных от центра кфорограммы. Тогда случай 2 будет указывать на завышенное значение T , случай 3 — на заниженное. Неточная установка описывается случаями 4 и 5. Точно так же случай 6 — комбинация 3 и 4. Дополнительным признаком для завышенного значения T будет искривление нецентральных линий выпуклостью наружу, для заниженного — выпуклостью внутрь. Необходимые поправки указаны в подписи к рис. 6.23.

Для получения рабочих кфорограмм перекрывают половину круговой прорези экрана листом свинца толщиной 1,5—2 мм.

Интерпретация кфорограмм. Симметрия кфорограмм. Плоская сетка обратной решетки обладает симметрией плоской точечной группы и плоской трансляционной группы. Соответственно симметрия кфорограммы может быть описана десятью типами плоских точечных групп: $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, C_1, C_{2l}, C_{3l}, C_{4l}, C_{6l}$ [2, 3].

Линиям симметрии на кфорограмме отвечают в кристалле оси симметрии, перпендикулярные к оси вращения, и плоскости, параллельные ей. Симметрия относительно центральной точки кфорограммы соответствует симметрии оси, совпадающей с осью вращения. Обратная решетка всегда центросимметрична, поэтому всегда центросимметрична и нулевая плоскость обратной решетки. Нулевая кфорограмма может иметь симметрию только $C_2, C_4, C_6, C_{2l}, C_{4l}, C_{6l}$. Ненулевые плоскости обратной решетки могут быть и нецентросимметричными, поэтому кфорограммы их могут иметь симметрию всех десяти типов плоских групп. Симметрия кфорограмм позволяет определить лишь дифракционный (лауэвский) класс симметрии вследствие закона Фриделя [3, с. 250]. Дифракционный класс определяется однозначно при сопоставлении симметрии нулевой и n -х кфорограмм (табл. 6.3).

Выбор координатных осей и индицирование. Кфорограмма представляет собой «фотографию» сетки обратной решетки. Каждому узлу обратной решетки с индексом hkl соответствует пятно на пленке, которому приписывается тот же индекс. Один из индексов определяется номером слоевой линии. В начале работы надо сориентировать сетку обратной решетки и пленку. Для этого на кфорограмме необходимо найти направления, соответствующие координатным осям, лежащим в плоскости обратной решетки.

Если известны параметры прямой решетки, то задача нахождения осей и индицирования проста. Нужно только знать масштаб изображения. Масштаб снимка можно определить из принципа подобия (см. рис. 6.22): $O''B/O'A = OB/OA$. Обозначим расстояние на пленке $O''B$ через l , соответствующее ему расстояние $O'A$ на сетке обратной решетки — через T^* . Тогда

$$\frac{l}{T^*} = \frac{D\lambda}{\sin \nu} = K, \quad (6.9)$$

где K — константа прибора для данного конуса ν ; $1/\lambda$ — радиус сферы отражения.

ТАБЛИЦА 6.3

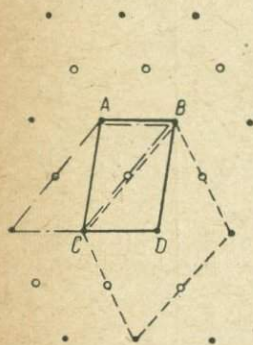
Определение дифракционного класса по симметрии рентгенометрических разверток

Сингония	Дифракционный (лауэвский) класс	Вращение вокруг оси	Симметрия разверток	
			нулевая	n -я
Триклинная	$\bar{1}$	[100] [010] [001]	C_2	C_1
Моноклинная	$2/m$	[010] [100] [001]	C_2 C_{2l}	C_2 C_l
Ромбическая	mmm	[100] [010] [001]	C_{2l}	C_{2l}
Тетрагональная	$4/m$	[001] [100]	C_4 C_{2l}	C_4 C_l
	$4/mmm$	[001] [100]	C_{4l} C_{2l}	C_{4l} C_{2l}
Тригональная	$\bar{3}$	[0001]	C_6	C_3
	$\bar{3}m$	[0001] [10 $\bar{1}$ 0]	C_{6l} C_2	C_{3l} C_2
Гексагональная	$6/m$	[0001] [10 $\bar{1}$ 0]	C_6 C_{2l}	C_6 C_l
	$6/mmm$	[0001] [10 $\bar{1}$ 0]	C_{6l} C_{2l}	C_{6l} C_{2l}
Кубическая	$m\bar{3}$	[100] [110] [111]	C_{2l} C_{2l} C_6	C_{2l} C_l C_3
	$m\bar{3}m$	[100] [110] [111]	C_{4l} C_{2l} C_{6l}	C_{4l} C_{2l} C_{3l}

Расчитав параметры обратной решетки T^* , по формуле (6.9) вычисляют соответствующие расстояния nl на пленке в миллиметрах, где $n = 1, 2, 3 \dots$. Координатные оси проявятся на кфорограмме в виде центральных линий, пятна на которых лежат на таких же расстояниях. Рекомендуется начинать определение с любой n -й плоскости, так как на ней меньше проявляются систематические погасания. Приписывают индексы пятнам на найденных координатных

осях. Остальные индексы определяют по пересечениям рядов, параллельных координатным осям.

Если параметры ячейки заранее неизвестны, то начинать индексирование следует по первой и второй разверткам слоевой линии. Элементарный узор сетки может иметь форму прямоугольника, ромба или параллелограмма. При совмещении центров кфорограмм 1-й и 2-й слоевых линий узоры могут совпадать или быть смещенными. Если узоры совпадают, то ячейка примитивная; координатные оси выбираются по кратчайшим трансляциям. Узоры не будут совпадать в случае центрированных ячеек C, I, F, R . Следует оговориться, что в случае C -ячейки узор также совпадает, если вращение кристалла производится вокруг оси, перпендикулярной к центрированной грани.



Особое внимание надо обратить на соотношение прямой и обратной решеток. Каждой обратной решетке соответствует единственная прямая решетка. Но если обратной решетке P^* отвечает прямая P , решетке $C^* - C$, то обратной решетке F^* соответствует прямая I , а $I^* - F$. Это очень важно

•1 Рис. 6.24. Выбор центрированной ячейки обратной решетки в моноклинной сингонии.
 •2 Пятна слоевой плоскости: 1 — 1-й; 2 — 2-й.

при выборе координатных осей. Большую помощь в правильном выборе оказывает симметрия кфорограммы.

Пример. Пусть надо найти координатные оси на кфорограммах разверток 1-й и 2-й слоевых линий, снятых вдоль оси y моноклинного кристалла. Узоры не совпадают (рис. 6.24). Следовательно, прямая решетка центрирована. Две кратчайшие трансляции выделяют объемцентрированную обратную ячейку (сплошная линия). Но ей соответствует в прямом пространстве моноклиная F -ячейка, не удовлетворяющая правилу Браве о минимальности объема. Правильно выбранной будет обратная F^* -ячейка (штриховая линия), которой отвечает прямая I -ячейка. За оси координат принимаются, следовательно, диагонали AD и BC .

В данном моноклинном кристалле можно и иначе выбрать ячейку. Взяв за координатные оси ячейки отрезки AB и BC , получим обратную C^* -ячейку (штрих-пунктирная линия). Ей в прямом пространстве соответствует также C -ячейка. Выбор ячейки I или C не противоречит правилу Браве, так как они одинаковы по объему, но правильнее в данном случае выбрать I , поскольку угол β в ней более близок к прямому.

Подробно вопрос о выборе ячейки в различных сингониях разобран в работе [4]. После выбора координатных осей индексы отражений, расположенных на координатных осях, легко определить. Не следует забывать только, что часть отражений из-за симметрии может отсутствовать. Отсутствующие отражения обнаруживаются при сравнении кфорограмм разных слоевых линий.

Определение параметров решетки. В случае ортогональных ячеек, а также съемки кристалла вдоль оси y моноклинной синго-

нии или оси Z гексагональной, когда оси прямой и обратной решеток совпадают, можно простым измерением на пленке определить линейные и угловые величины решеток.

Параметр прямой решетки $T = 1/T^*$ вычисляется с привлечением выражения (6.9) по формуле

$$T = \frac{D\lambda}{l \sin \nu} = \frac{K}{l}, \quad (6.10)$$

где K — постоянная прибора; l — расстояние между ближайшими отражениями вдоль координатной оси на пленке, мм.

Параметр будет определен точнее, если измерять расстояние между отдаленными сим-

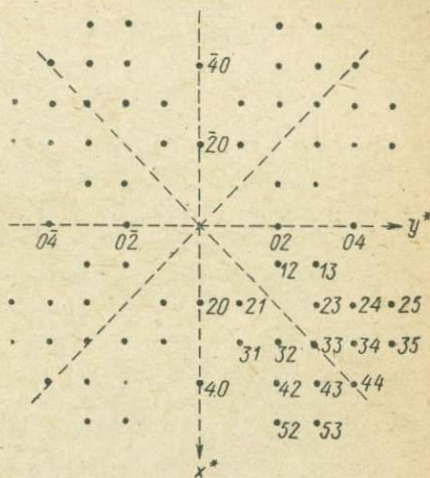


Рис. 6.25. Схема кфограммы нулевой сетки обратной решетки, снятой с кристалла ретгерита.

Вращение вокруг оси z , излучение $\text{CuK}\alpha$.

метричными относительно центра отражениями n -го порядка и делить его затем на количество осевых отрезков.

Угловые величины в плоскости сетки обратной решетки вычисляются по формуле [11]

$$\text{tg} \frac{A}{2} = \sqrt{\frac{(p-b)(p-c)}{p(p-a)}},$$

где a , b , c — стороны треугольника, содержащего определяемый угол A ; $p = 1/2 (a + b + c)$.

Если оси прямой и обратной решеток не совпадают, а это имеет место при вращении моноклинного кристалла вокруг оси x (или z) и гексагонального — вокруг оси x , параметры вычисляются по формулам, которые можно получить из выражения (6.9) и обратных соотношений (с. 270):

$$T = \frac{K}{l \sin \beta} \quad (\text{моноклинный кристалл});$$

$$T = \frac{2K}{l \sqrt{3}} \quad (\text{гексагональный кристалл}).$$

Если угол β заранее неизвестен, то его можно определить по нулевой и 1-й разверткам слоевых линий при вращении вокруг оси x (или z) с учетом угла смещения между осями x и x^* (или z и z^*) [4, 11]. Но определение это менее точное, чем непосредственно по кфограмме, снятой вдоль [010]. Случай триклинного кристалла подробно рассмотрен в работах [4, 11].

Пример. Кристалл ретгерита, тетрагональная сингония. Разбираем по схеме, когда неизвестны размеры ячейки и симметрия. Для интерпретации необходимы кфорограммы нулевой, 1-й и 2-й сеток обратной решетки при вращении вокруг оси z и нулевая кфорограмма при вращении вокруг оси x . Расположение пятен на кфорограммах (вращение вокруг оси z) с учетом их интенсивностей показало на присутствие оси 4 и четырех линий симметрии, проявляющихся на всех кфорограммах (рис. 6.25, штриховые линии). На основании симметрии кфорограмм кристалл относим к дифракционному классу $4/m\bar{m}m$ (см. табл. 6.3). При совмещении центров кфорограмм 1-й и 2-й сеток пятна совпали: ячейка примитивная. Осей ячейки выбираем по кратчайшим трансляциям, совпадающим с линиями симметрии, на кфорограмме 1-й сетки (оси x^* и y^*). Индексирование начинаем с любой ненулевой кфорограммы. Перед индексированием пятна следует перенести на кальку, причем достаточно одной четверти рентгенограммы. Индексирование показано на рис. 6.25.

Расчет параметра a ячейки. Кратчайшая трансляция вдоль оси x^* $l = 92,8 \text{ мм} : 8 = 11,6 \text{ мм}$ (где $92,8 \text{ мм}$ — расстояние между пятнами с индексами 40 и $\bar{4}0$); постоянная прибора

$$K = \frac{D\lambda}{\sin v} = \frac{29,95 \cdot 1,5418 \cdot 10^{-7}}{\sin 35^\circ 54'} = 78,75 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^2;$$

по формуле (6.10)

$$a = \frac{K}{l} = \frac{78,75 \cdot 10^{-7}}{11,6} = 6,78 \cdot 10^{-7} \text{ мм} = 6,78 \text{ \AA}.$$

Эквинаклонный метод Вайсенберга

Схема метода. В эквинаклонном методе [3,4] (рис. 6.26) при съемке разверток любой слоевой линии первичный и дифракционный лучи одинаково наклонены к экваториальному сечению сферы отражения ($\mu = -v$).

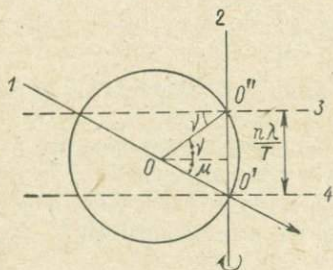


Рис. 6.26. Схема эквинаклонного метода Вайсенберга ($\mu = -v$):

1 — первичный луч; 2 — ось вращения; 3 — слоевые плоскости; 3 — n -я; 4 — нулевая; OO'' — дифракционный луч.

Это условие выполняется (см. рис. 6.26), если $\sin \mu = -\sin v = = \frac{1}{2} n\lambda/T$, где $n\lambda/T$ — расстояние от нулевой до n -й плоскости обратной решетки. Следовательно,

$$\mu = \arcsin \frac{n\lambda}{2T}. \quad (6.11)$$

Метод позволяет получать искаженные изображения обратной решетки на цилиндрическую пленку. Его достоинства: 1) отсутствие слепой области на пленках вблизи оси вращения — все узлы обратной решетки пересекают сферу отражения (см. рис. 6.26); 2) едино-

образе интерференционных кривых на нулевой и n -х вайсенбергограммах, что облегчает их интерпретацию*.

Устройство рентгенометра наклонной съемки РГНС-2 (рис. 6.27) состоит из основания 1 и поворотного относительно него стола 16. На основании 1 кроме поворотного стола закреплены: стойка коллиматора 7 с набором первых и вторых диафрагм, стойка оптического устройства 6, винт 14, фиксирующий положение поворотного стола, микрометричный винт 17 и шкала 2 поворотного стола.

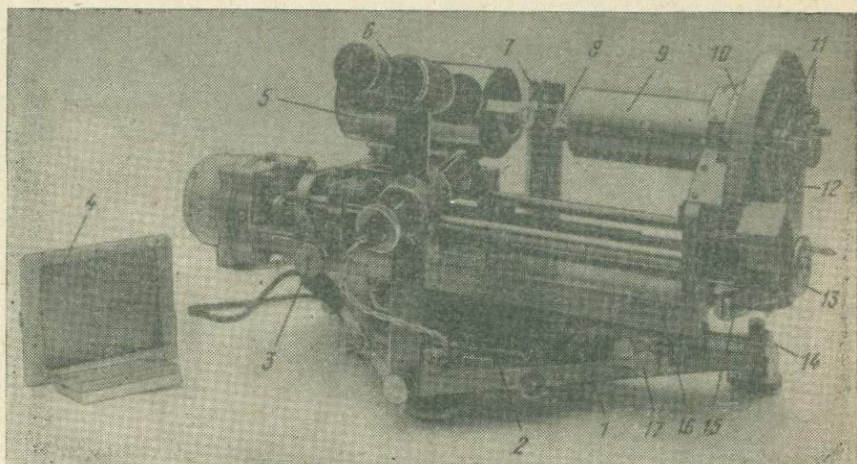


Рис. 6.27. Рентгеновский гониометр наклонной съемки РГНС-2.

На столе 16 укреплены: гониометрическая головка 8, каретка цилиндрической 5 и плоской 4 кассет, цилиндрическая ширма для выделения дифракционного конуса, состоящая из двух манжет — правой 9 и левой (на рисунке находится внутри кассеты).

На лицевой грани поворотного стола 16 нанесены шкалы: слева — для отсчета смещения левой манжеты ширмы (с помощью винта 3), справа — положения кассеты. Шкала смещения правой манжеты 9 находится под ней. Отсчет поворота гониометрической головки берется по лимбу 10. Интервалы колебания головки устанавливаются с помощью двух толкателей 11.

Рукоятка механизма переключения 15 может занимать одну из трех позиций: 1) гониометрическая головка вращается синхронно с поступательным движением кассеты (повороту на 2° соответствует перемещение на 1 мм); 2) головка вращается, кассета отключена от электродвигателя и перемещается вручную с помощью маховичка 13; 3) головка и кассета отключены от электродвигателя, кассета

* Метод Вайсенберга с перпендикулярным пучком этими достоинствами не обладает и поэтому обычно не используется.

в позиции 2. Все подготовительные операции выполняют при широко раздвинутых манжетах ширмы.

Для съемки разверток каждой слоевой линии стол гониометра 16 поворачивают против часовой стрелки на угол μ , рассчитанный по формуле (6.11). Отсчет берут по черным цифрам шкалы 2. Необходимый для расчета μ параметр решетки вдоль оси вращения кристалла находят по последней рентгенограмме качания, полученной при доюстировке [см. формулу (6.3)].

Левую манжету ширмы устанавливают в положение $\delta + b/2$, а правую $\delta - b/2$, где δ — смещение щели, b — ее ширина. Смещение δ — это расстояние между n -й и нулевой линиями рентгенограммы вращения, равное $R \operatorname{tg} \nu$, где R — радиус цилиндрической ширмы (25,5 мм) b — минимальная ширина щели, при которой не срезаются рефлексы выделенной слоевой линии. Для того чтобы это проверить, снимают рентгенограмму колебания в щели. При съемках нулевых вайсенбергограмм $\mu = \delta = 0$.

Перед началом экспозиции гониометрическую головку устанавливают в одно из крайних положений интервала колебания (равного 200°), кассету — соответствующим концом против щели ширмы, а рукоятку механизма переключения 15 — в позицию 1.

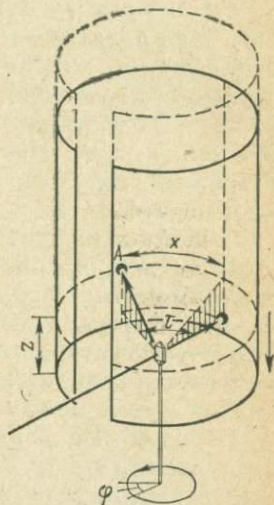


Рис. 6.29. Схема рентгенгонометра Вайсенберга (по [3]).

При малом времени съемки начало экспозиции должно точно совпадать с началом движения каретки и головки.

Интерпретация эквинаклонных вайсенбергограмм. Координаты дифракционных рефлексов. Каждое пятно в плоскости вайсенбергограммы характеризуется двумя координатами: вертикальной x и горизонтальной (вдоль оси вращения) z (рис. 6.28).

Из рис. 6.29 следует, что расстояние x (в миллиметрах) от дифракционного пятна A до средней линии пленки пропорционально углу τ (в градусах) между плоскостями, проведенными через ось вращения и первичный пучок и ось вращения и отраженный луч.

$$\tau = \left[\frac{360^\circ}{2\pi R} \right] x, \quad (6.12)$$

где R — радиус кассеты.

В РГНС-2 при $D = 57,3$ мм соблюдается численное равенство

$$x \approx \tau/2. \quad (6.13)$$

Для нулевой вайсенбергограммы

$$\tau = 20; \quad x \approx 0.$$

Для n -х вайсенбергограмм [3,40]

$$\left. \begin{aligned} \cos 2\theta &= \cos^2 \mu \cos \tau - \sin^2 \mu \\ \text{или} \quad \sin \theta &= \cos \mu \sin \frac{\tau}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (6.14)$$

Расстояние вдоль средней линии пленки z от дифракционного пятна A до произвольно выбранного начала координат пропорционально углу φ (см. рис. 6.29), на который повернулся кристалл за то время, пока пленка сместилась на расстояние z . В РГНС-2 z в миллиметрах соответствует $\varphi/2$ в градусах.

Симметрия вайсенбергограмм. Так как вайсенбергограммы (см. рис. 6.28) являются искаженными изображениями плоскостей обратной решетки, то симметрии в обычном смысле слова на них нет. Однако все вайсенбергограммы можно разбить на 10 типов, каждый из которых соответствует одной из плоских точечных групп симметрии (см. с. 250). Поэтому определение дифракционного класса симметрии по вайсенбергограммам производится тем же путем, что и по кфорограммам (см. с. 251). Отличие состоит в том, что линии симметрии, соответствующие в дифракционном классе кристалла параллельным оси вращения плоскостям и перпендикулярным к ней осям симметрии, проявляются на вайсенбергограммах в виде параллельных прямых, расположенных под углом $63,5^\circ$ к средней линии (оси z) рентгенограммы. Символы симметрично расположенных пятен отличаются знаками индексов. Расстояние Δz между линиями характеризует угол между соответствующими элементами симметрии.

Порядок оси, совмещенной с осью вращения, определяют по периоду идентичности T_z (в миллиметрах) вдоль оси z : $T_z = \omega/2$, где ω — элементарный угол поворота оси симметрии (в градусах).

Кроме того, вайсенбергограмма может обладать линией симметрии, совпадающей с ее средней линией. В этом случае верхняя половина рентгенограммы «симметрична» нижней. Косое отражение происходит вдоль наклонных (под углом $63,5^\circ$) прямых. Такая линия симметрии на n -х вайсенбергограммах характеризует присутствие в дифракционном классе симметрии плоскости, перпендикулярной к оси вращения.

Следствием центросимметричности обратной решетки является то, что нулевая вайсенбергограмма всегда содержит горизонтальную линию симметрии; период идентичности вдоль нее не превышает 90 мм.

Выбор координатных осей и индцирование. Каждый дифракционный максимум на вайсенбергограмме (см. рис. 6.28) соответствует определенному узлу обратной решетки. Регистрация дифракционной картины только от одной плоскости обратной решетки предопределяет один из трех дифракционных индексов hkl каждого отражения. Например, если кристалл вращается вокруг оси z , то на вайсенбергограмме нулевой плоскости каждый рефлекс будет иметь индексы типа $hk0$, на вайсенбергограмме 1-й плоскости — $hk1$ и т. д.

Для того чтобы определить два других неизвестных дифракционных индекса, необходимо выделить на рентгенограмме ряды обрат-

ной решетки, параллельные ее координатным осям. Задача существенно облегчается благодаря единообразию формы интерференционных кривых, каждая из которых соответствует определенному ряду обратной решетки. Если ряд обратной решетки является центральным (т. е. проходящим через ось вращения), то его проекция на вайсенбергограмме представляет собой прямую линию, образующую со средней линией пленки угол $\sim 63,5^\circ$. Если ряд обратной решетки не проходит через ось вращения, то его проекция на пленке выражается U-образной кривой. Положительный и отрицательный концы одного центрального ряда обратной решетки образуют по одну сторону от средней линии вайсенбергограммы две наклонные прямые на расстоянии 90 мм друг от друга. Параллельные ему нецентральные ряды обратной решетки дают на пленке систему вложенных друг в друга U-образных кривых, лежащих между этими прямыми.

Ряды обратной решетки, совпадающие с ее координатными осями, проектируются на нулевую вайсенбергограмму в виде наклонных прямых линий с узлами типа $h00$, $0k0$, $00l$. В большинстве случаев выбор координатных осей определяется симметрией нулевой и n -х вайсенбергограмм. В общем случае выбирают прямые, отвечающие направлениям с небольшими периодами идентичности, угол между которыми близок к 90° (Δz близко к 45 мм).

Если параметры ячейки заранее неизвестны, индцирование начинают с ненулевых вайсенбергограмм, так как на них меньше проявляются систематические погасания дифракционных рефлексов. Вначале на n -й вайсенбергограмме выделяют два ряда обратной решетки, параллельные ее координатным осям, с рефлексами типа

$h0n$ и $0kn$ (вращение по оси z); $hn0$ и Onl (вращение по оси y);
 $nk0$ и $n0l$ (вращение по оси x).

За исключением триклинных кристаллов, а также моноклинных, вращающихся вокруг осей x или z , эти исходные ряды также проектируются в виде наклонных прямых линий, часто совпадающих с линиями симметрии вайсенбергограмм. Если крайним положениям интервала колебания при съемке всех вайсенбергограмм соответствует один и тот же отсчет по лимбу 10 (рис. 6.27), при наложении рентгенограмм такие прямые совпадают.

Другие ряды обратной решетки, параллельные найденным координатным осям, будучи нецентральными, проектируются на каждую вайсенбергограмму в виде двух серий U-образных кривых, каждая из которых располагается между проекциями «+» и «-» концов одного из выделенных исходных рядов. Символы рефлексов на каждой кривой характеризуются двумя переменными на данной вайсенбергограмме ненулевыми индексами, один из которых остается постоянным вдоль всей кривой.

Так, например, на нулевой вайсенбергограмме нецентральные ряды обратной решетки, параллельные координатному ряду a^*

(вращение по оси z) дадут серию U-образных кривых, расположенных между прямыми с пятнами типа $h00$ и $\bar{h}00$. На каждой кривой будут располагаться рефлексы типа $hk0$ (вдоль кривой $k = \text{const}$). Чем выше или ниже от средней линии рентгенограммы располагается кривая, тем больше индекс k . На n -й вайсенбергограмме нецентральные ряды обратной решетки, параллельные ряду a^* , проявляются серией U-образных кривых с рефлексами типа hkn (вдоль кривой $k = \text{const}$).

Используя указанные закономерности, выделяют на вайсенбергограмме две серии интерференционных кривых с рефлексами, уже имеющими по два постоянных известных индекса.

I серия	II серия
1. $h = \text{const}$	$k = \text{const}$ (вращение по оси z , $l = n$)
2. $h = \text{const}$	$l = \text{const}$ (вращение по оси y , $k = n$)
3. $k = \text{const}$	$l = \text{const}$ (вращение по оси x , $h = n$)

Неизвестные два индекса любого рефлекса определяют по пересечению двух U-образных кривых (либо кривой и прямой) с известным типом индексов.

Например, пятно A (см. рис. 6.28) находится на пересечении кривых с рефлексами типа $h1n$ и $2kn$ (вращение по оси z). Следовательно, его индексы $21n$ (n — номер слоевой линии, на рисунке не указан).

При некотором навыке для индцирования вайсенбергограммы достаточно выявить на ней два исходных центральных ряда обратной решетки и только одну серию соответствующих U-образных кривых. В этом случае в качестве контрольных используют пятна на пересечении U-образных кривых с наклонными прямыми, рефлексы на которых должны подчиняться соотношению

$$\frac{h}{k} = \text{const} \quad (\text{вращение по оси } z)$$

$$\frac{h}{l} = \text{const} \quad (\text{вращение по оси } y);$$

$$\frac{k}{l} = \text{const} \quad (\text{вращение по оси } x).$$

Если интерференционные кривые плохо видны, для их выявления можно воспользоваться специальной сеткой (рис. 6.30).

Процесс индцирования затруднен отсутствием на рентгенограммах ряда рефлексов из-за систематических погасаний, закономерности которых не выявлены. Если известны хотя бы приблизительно параметры элементарной ячейки, правильность индцирования можно проверить, рассчитав для любого дифракционного максимума вертикальную координату на пленке x и сравнив ее с координатой соответствующего рефлекса рентгенограммы. Для n -х вайсенбергограмм $x_{hkl} \approx \arcsin(n\lambda/2d_{hkl} \cos \mu)$ [см. формулы (6.13), (6.14),

(1.1)]; для нулевой вайсенбергограммы $x \approx \arcsin(n\lambda/2d)$. Значение $1/d_{hkl}$ находят из квадратичных формул (см. табл. 2.8). Обычно такой расчет выполняют для рефлексов типа $h00$, $0k0$ и $00l$ (табл. 6.4)

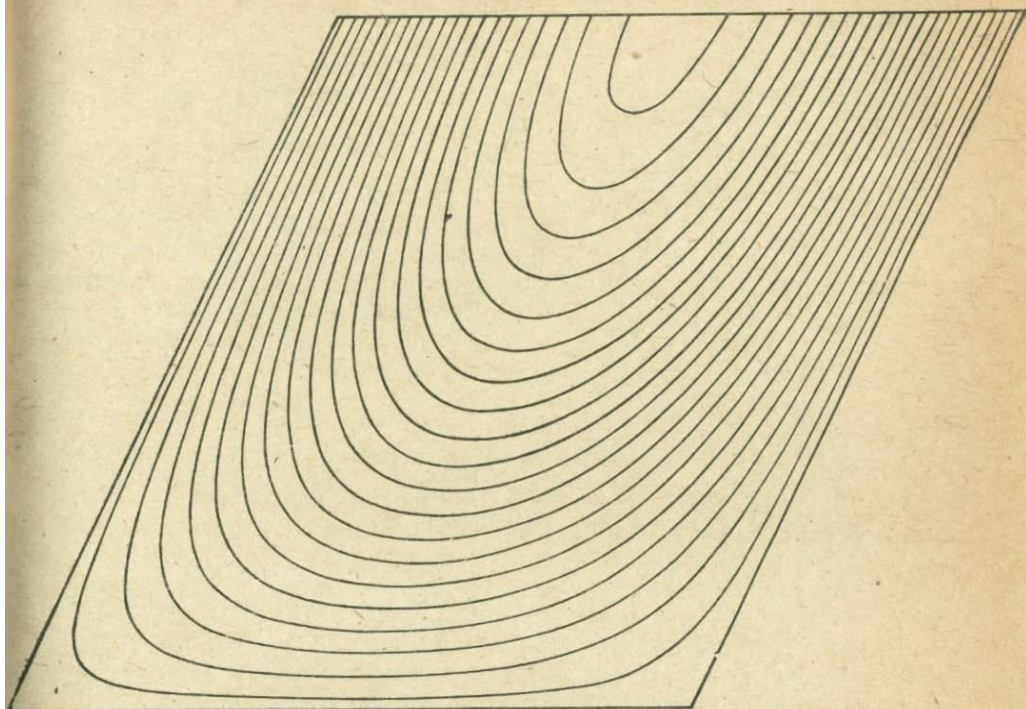


Рис. 6.30. Сетка интерференционных кривых для индирования эквинаклонных вайсенбергограмм, полученных в РГНС-2.

$D = 57,3$ мм; $x = \tau/2$; $z = \varphi/2$.

ТАБЛИЦА 6.4

Расчет координаты x (мм) на вайсенбергограмме для рефлексов типа $0k0$ и $h00$ Ромбический кристалл; $a = 77,7$ Å, $b = 13,24$ Å, $c = 7,83$ Å, излучение $\text{CuK}\alpha$

$0k0$	010	020	030	040	$h00$	100	200	300	400
$\frac{n\lambda}{d}$	0,1164	0,2328	0,3492	0,4656	$\frac{n\lambda}{d}$	0,2304	0,4608	0,6912	0,9216
$\sin \theta$	0,0582	0,1164	0,1746	0,2328	$\sin \theta$	0,1152	0,2304	0,3456	0,4608
$x (= \theta)$	3,3	6,7	10,0	13,5	$x (= \theta)$	6,6	13,3	20,2	27,4

Определение параметров элементарной ячейки. По нулевой вайсенбергограмме можно определить периоды идентичности вдоль координатных осей обратной решетки, перпендикулярных к оси вращения. Для определения параметра a^* используют рефлексы типа $h00$, $b^* - 0k0$, $c^* - 00l$.

Из формулы (6.12) для нулевой вайсенбергограммы

$$2\theta = \left[\frac{360^\circ}{2\pi R} \right] x.$$

При расчете используют определенный экспериментально (см. с. 240) радиус цилиндрической кассеты ($D \sim 57,3$ мм). Вертикальную координату рефлексов x удобно находить из соотношения

$$x = 2l_n \frac{\sin \alpha}{2},$$

где $2l_n$ — расстояние между рефлексами вайсенбергограммы, связанными горизонтальной

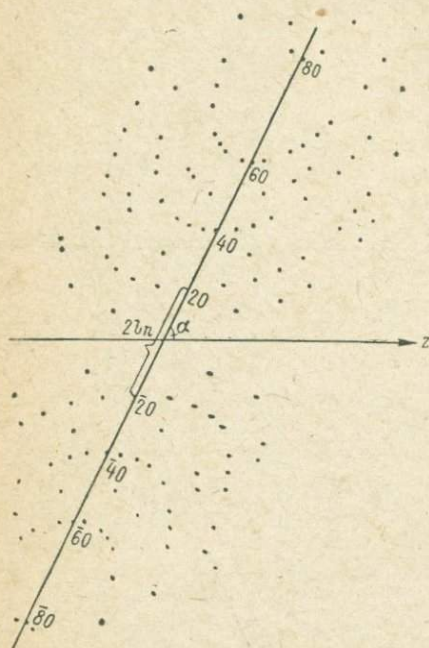


Рис. 6.31. Схема нулевой вайсенбергограммы.

линией симметрии (например, $h00$ и $\bar{h}00$, как на рис. 6.31); α — угол между наклонными прямыми вайсенбергограммы и ее средней линией.

Окончательно

$$\theta = 2l_n \left[\frac{360^\circ}{8\pi R} \sin \alpha \right] = 2l_n \left[\frac{45^\circ}{\pi R} \sin \alpha \right].$$

Стандартный переход от θ к d_{hkl} выполняется с помощью таблиц [5]. В случае кристаллов с неортогональной системой координат переход от d_{100} , d_{010} , d_{001} к параметрам решетки a , b , c осуществляется по формулам, приведенным в табл. 2.8 и на с. 270.

Пример. Расчет параметра a по нулевой вайсенбергограмме ромбического кристалла приведен в табл. 6.5.

Углы между осями координат обратной решетки, перпендикулярными к оси вращения, находят по расстоянию $2\Delta z$ между соответствующими наклонными прямыми. При вращении моноклинного кристалла вокруг кристаллографической оси z или x , если параметр вдоль оси вращения известен, угол $\beta \neq 90^\circ$ можно

ТАБЛИЦА 6.5

Расчет параметра a по нулевой вайсенбергограмме
Излучение $\text{CuK}\alpha$

hkl	$2l_n$	θ	d_{h00}	$a = d_{100} \frac{1}{a^*}$	Δa
200	29,4	13,34	3,880	7,76 ₀	+0,01
400	60,5	27,45	1,942	7,77 ₂	-0,00
600	96,2	43,85	1,292	7,75 ₂	+0,02
800	147,1	66,74	0,974	7,79 ₂	-0,02

$$a_{\text{ср}} = 7,77 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

определить по n -м вайсенбергограммам из смещения рефлекса $00l$ ($h00$) с оси вращения (по вертикальной координате x). $\theta_{00l} = [360^\circ/4\pi R]x_{00l}$ (см. формулу 6.12); $\beta = \arcsin(d_{001}/c)$.

Определение пространственной группы симметрии кристалла

На основании анализа совокупности дифракционных индексов симметрию кристалла можно охарактеризовать одной из 120 * дифракционных групп симметрии, каждая из которых объединяет в общем случае несколько пространственных групп. По рентгеновским данным нельзя установить присутствуют ли в кристалле элементы симметрии без трансляционных переносов: центр симметрии, зеркальные плоскости и поворотные оси. Элементы симметрии, включающие в себя трансляционные переносы, отличающиеся от основных трансляций a , b , c (дополнительные трансляции решетки Браве, плоскости скользящего отражения и винтовые оси), выявляются по наличию характерных погасаний дифракционных максимумов.

Законы погасания среди индексов типа hkl , $hkil$ выявляют тип решетки Браве; типа $0kl$, $h0l$, $hk0$, hhl , $hh2\bar{h}l$, $\bar{h}h0l$ — наличие плоскостей скользящего отражения; типа $h00$, $0k0$, $00l$, $000l$ — винтовых осей. (Правые и левые винтовые оси рентгеновски неразличимы). Правила погасания, характеризующие присутствие элементов симметрии, приведены в табл. 6.6. Следует иметь в виду, что правила погасания рефлексов более общих типов автоматически включают в себя погасания рефлексов частных типов независимо от того, обусловлены последние соответствующими элементами симметрии или нет. При определении дифракционной группы симметрии на основании выявленных законов погасаний можно воспользоваться приложениями 2 и 3.

К ошибочному определению дифракционной группы симметрии может привести: 1) специфическое расположение атомов в кристалле,

* См. примечание к приложению 2.

ТАБЛИЦА 6.6

Определение элементов симметрии кристалла по погасаниям дифракционных отражений

Тип отражений	Условия существования отражений	Выявленная симметрия	Компоненты переноса	Ориентация элемента симметрии
hkl	$h + k + l = 2n$	Объемноцентрированная решетка I	$\frac{a}{2} + \frac{b}{2} + \frac{c}{2}$	
	$h + k = 2n$	Базоцентрированная решетка C	$\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$	
	$h + l = 2n$	Бокоцентрированная решетка B	$\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$	
	$k + l = 2n$	Бокоцентрированная решетка A	$\frac{b}{2} + \frac{c}{2}$	
	$\left. \begin{array}{l} h+k=2n \\ h+l=2n \\ k+l=2n \end{array} \right\}$	Гранецентрированная решетка F	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a}{2} + \frac{b}{2} \\ \frac{a}{2} + \frac{c}{2} \\ \frac{b}{2} + \frac{c}{2} \end{array} \right.$	
$hkil$	$h - k + l = 3n$	Ромбоэдрическая решетка R в гексагональной установке	$\frac{a}{3} - \frac{b}{3} + \frac{c}{3}$	
OkI	$k = 2n$	Плоскость скольжения b	$\frac{b}{2}$	(100)
	$l = 2n$	Плоскость скольжения c	$\frac{c}{2}$	(100)
	$k + l = 2n$	Плоскость скольжения n	$\frac{b}{2} + \frac{c}{2}$	(100)
	$k + l = 4n$	Плоскость скольжения d	$\frac{b}{4} + \frac{c}{4}$	(100)
$h0l$	$h = 2n$	Плоскость скольжения a	$\frac{a}{2}$	(010)
	$l = 2n$	Плоскость скольжения c	$\frac{c}{2}$	(010)
	$h + l = 2n$	Плоскость скольжения n	$\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$	(010)
	$h + l = 4n$	Плоскость скольжения d	$\frac{a}{4} + \frac{c}{4}$	(010)
$nk0$	$h = 2n$	Плоскость скольжения a	$\frac{a}{2}$	(001)
	$k = 2n$	Плоскость скольжения b	$\frac{b}{2}$	(001)
	$h + k = 2n$	Плоскость скольжения n	$\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$	(001)
	$h + k = 4n$	Плоскость скольжения d	$\frac{a}{4} + \frac{b}{4}$	(001)

Тип отражений	Условия существования отражений	Выявленная симметрия	Компоненты переноса	Ориентация элемента симметрии
hhl	$l = 2n$	Плоскость скольжения c	$\frac{c}{2}$	$(1\bar{1}0)$
hhl	$2h + l = 4n$	Плоскость скольжения d	$\frac{a}{4} + \frac{b}{4} + \frac{c}{4}$	$(1\bar{1}0)$
$hh2\bar{h}l$	$l = 2n$	Плоскость скольжения c	$\frac{c}{2}$	$(1\bar{1}00)$
$h\bar{h}0l$	$l = 2n$	Плоскость скольжения c	$\frac{c}{2}$	$(11\bar{2}0)$
$h\bar{h}0l$	$2h + l = 6n$	Плоскость скольжения c	$\frac{c}{2}$	$(11\bar{2}0)$
$h00$	$h = 2n$	Винтовые оси $2_1, 4_2$	$\frac{a}{2}$	$[100]$
	$h = 4n$	Винтовые оси $4_1, 4_3$	$\frac{a}{4}$	$[100]$
$0k0$	$k = 2n$	Винтовые оси $2_1, 4_2$	$\frac{b}{2}$	$[010]$
	$k = 4n$	Винтовые оси $4_1, 4_3$	$\frac{b}{4}$	$[010]$
$00l$	$l = 2n$	Винтовые оси $2_1, 4_2$	$\frac{c}{2}$	$[001]$
	$l = 4n$	Винтовые оси $4_1, 4_3$	$\frac{c}{4}$	$[001]$
$000l$	$l = 2n$	Винтовая ось 6_3	$\frac{c}{2}$	$[0001]$
	$l = 3n$	Винтовые оси $3_1, 3_2, 6_2, 6_4$	$\frac{c}{3}$	$[0001]$
	$l = 6n$	Винтовые оси $6_1, 6_5$	$\frac{c}{6}$	$[0001]$

вызывающее закономерные погасания в отсутствии соответствующих элементов симметрии; 2) присутствие тяжелых атомов в частном положении, симметрия которого выше симметрии кристалла в целом, что приводит к псевдопогасаниям.

Окончательный выбор между пространственными группами симметрии, входящими в одну дифракционную, производится обычно в процессе расшифровки кристаллических структур. Предварительное заключение о присутствии в кристалле центра симметрии можно сделать, привлекая морфологию (гониметрия в совокупности с фигурами травления) и физические свойства кристалла (например, испытание на пьезоэффект).

Пример. Кристалл ретгерсита (см. с. 254) принадлежит к дифракционному классу $4/m\bar{3}m$. Для определения пространственной группы симметрии, нужно проанализировать по кфорограммам индексы hkl , $h0l$, $hk0$, hhl , $h00$ и $00l$.

Закономерные погасания наблюдались только среди отражений типа $h00$ и $00l$. Присутствовали рефлексы только с $h = 2n$ и $l = 4n$.

По этим закономерностям была определена дифракционная группа симметрии $4/m\bar{3}m P4_1-2_1$ (см. приложение 2, № 54), объединяющая две пространственные группы $P4_12_12$ и $P4_32_12$. Эти энантиоморфные группы симметрии рентгеновски неразличимы.

Измерение интенсивностей дифракционных отражений на пленках

Структуру кристаллов определяют на основе анализа интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов. Самым распространенным методом оценки интенсивностей рефлексов на пленках является визуальное сравнение их со шкалой марок почернения.

Съемку марок производят обычно в рентгенгонометре Вайсенберга. Используют либо первичный пучок, либо, что точнее, дифракционное отражение от исследуемого кристалла.

Отражение выбирают на развертке какой-либо слоевой линии (чаще всего нулевой). Выбранный рефлекс должен быть достаточно сильным, чтобы его изображение на пленке получалось при небольших экспозициях. Съемку марок в камере РГНС-2 (см. рис. 6.27) выполняют при тех же условиях, что и вайсенбергограмм (см. с. 257). Величину угла φ поворота кристалла из крайнего положения интервала колебания в отражающее рассчитывают по горизонтальной координате z (см. с. 258) выбранного рефлекса от соответствующего края пленки. Диапазон углов качания $\Delta\varphi$ устанавливают толкателями II в пределах $3-6^\circ$ в зависимости от возможности их сближения и размеров выбранного пятна. Чтобы первая марка получилась у края пленки, кассету перед началом съемки ставят соответствующим концом против щели ширмы. При переходе от марки к марке кассету сдвигают на $3-4$ мм. Во время ее перемещения дифракционное отражение не должно экспонироваться на пленку. Для этого перекрывают пучок или выводят кристалл из отражающего положения.

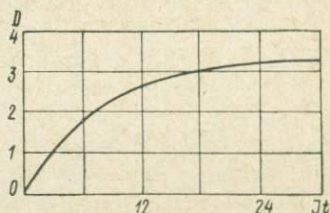
При съемке марок любым способом интервалы между экспозициями берут кратными $\sqrt[4]{2}$. Тогда почернения соседних марок отличаются примерно на 20%. В начале шкалы это соотношение нарушается, так как минимальная экспозиция соответствует одному качанию, следующая — двум и т. д. Полученная шкала марок почернения выглядит следующим образом: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 14, 17, 20, 24, 29, 35, 42, 50, 60, 72, 86, 103, 124, 149, 173, 215, 258, 310, 372, 446 и т. д. Марки должны охватывать интервал почернения от очень слабого до области соляризации. Перед первой маркой рекомендуется зафиксировать на пленке начало съемки экспонированием выбранного рефлекса в течение 10—15 качаний.

Марки снимаются на пленке того же сорта и на том же излучении, что и при получении дифракционной картины кристалла. Условия обработки пленки также должны быть одинаковыми.

При оценке интенсивностей рефлексов пленку с марками почернения накладывают на рентгенограмму так, чтобы анализируемое пятно и соответствующая марка находились в непосредственной близости друг от друга. Часто около рефлексов рентгенограммы фон выше, чем на всей пленке. Для его учета марку следует накладывать на завышенный фон около рефлекса.

Желание получить на пленках слабые отражения часто приводит к тому, что сильные отражения становятся переэкспонированными и глаз не в состоянии правильно оценить их интенсивности. Оценку

Рис. 6.32. Характеристическая кривая почернения эмульсии (без учета химической вуали).



сильных рефлексов производят на пленках с меньшей экспозицией. Для сокращения времени эксперимента можно закладывать в кассету одновременно 2—3 пленки. Точность определения интенсивностей порядка 20—40%.

Более точно интенсивности отражений на пленках можно определять путем измерения оптических плотностей почернения рентгенограмм, используя выражение

$$D = kJt, \quad (6.15)$$

где k — коэффициент пропорциональности; J — интенсивность дифрагированного рентгеновского излучения; t — время экспозиции; D — оптическая плотность почернения пленки.

$$D = \lg \frac{L_0}{L_i} = \lg L_0 - \lg L_i, \quad (6.16)$$

где L_0 и L_i — интенсивности пучка световых лучей соответственно до и после прохождения сквозь пленку.

Для одной рентгенограммы $t = \text{const}$ и, следовательно, выполняется соотношение

$$D = kJ. \quad (6.17)$$

Необходимо иметь в виду, что уравнения (6.15), (6.17) справедливы только для небольшого интервала значений D , границы которого устанавливаются на основании характеристической кривой эмульсии используемой пленки (рис. 6.32). Обычно интервал линейной зависимости плотности почернения от экспозиции находится

(без учета химической вуали) в пределах $0,3 \leq D \leq 1$. Для построения характеристической кривой для каждой новой партии пленки используют шкалу марок почернения. Для того чтобы не допустить ошибок, связанных с выходом за область линейности характеристической кривой, применяют многоплочную съемку, что позволяет получать сразу несколько рентгенограмм с кратными экспозициями. Так как плотность почернения по рефлексу не является однородной, для прецизионного определения интенсивностей отражений необходимо измерять интегральные оптические плотности пятен.

На точность результатов измерений оптических плотностей влияют также качество используемой пленки, время и температура проявления, качество проявителя.

Определение оптических плотностей рентгенограмм можно производить вручную с помощью микрофотометров или автоматически при использовании микроденситометров. В отечественных микрофотометрах МФ-2 и МФ-4 измерение плотностей почернения рентгенограмм происходит с помощью фотоэлемента и связанного с ним гальванометра. Пленку располагают так, чтобы ее можно было перемещать относительно узкого пучка световых лучей постоянной интенсивности L_0 . Прошедшие сквозь разные участки рентгенограмм различные по интенсивностям L_i световые пучки падают на фотоэлемент. Пропорциональный интенсивности света ток в цепи фотоэлемента измеряется зеркальным гальванометром. Силу тока можно регистрировать визуально в линейном или логарифмическом масштабах. Показания логарифмической шкалы равны $\lg L_i$ и связаны с плотностью почернения D соотношением (6.16). Разность отсчетов логарифмической шкалы для двух участков пленки равна разности их плотностей почернения:

$$\lg L_1 - \lg L_2 = D_1 - D_2.$$

Разность отсчетов логарифмической шкалы для дифракционного пятна и фона вблизи него соответствует искомой интенсивности рефлекса.

В микрофотометре ИФО-451 измерение плотностей почернения происходит в результате сравнения светового потока, прошедшего через пленку, со световым потоком эталонной ветви. Регистрация оптических плотностей на ленте с помощью самописца позволяет измерять интегральные плотности почернения.

Отечественные микрофотометры очень мало используют в рентгеноструктурных работах из-за их неприспособленности к автоматическому измерению интегральных оптических плотностей рентгенограмм и невысокого быстродействия.

Прецизионное и быстрое определение интегральных интенсивностей дифракционных максимумов на пленках можно выполнять с помощью автоматических микроденситометров, позволяющих фиксировать интегральные оптические плотности пятен. Автоматизация измерений, осуществляемая с помощью ЭВМ, обеспечивает

высокое быстродействие приборов (15 мин на 1000 отражений). Результаты выдаются в форме, удобной для последующей обработки (перфоленга, магнитная лента, цифровая печать). Точность измерений интенсивностей около 5%. Автоматические микроденситометры пока серийно не выпускаются.

§ 6.5. ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

Рентгеновские лучи, падающие на кристалл, создают дифракционную картину, которую удобно описывать с помощью обратной решетки. Идея обратности содержится в самой формуле Брегга — Вульфа ($2d \sin \theta = n\lambda$): чем больше межплоскостное расстояние d между отражающими плоскостями, тем меньше угол θ , т. е. тем ближе к первичному пучку падает отраженный луч.

К обратной решетке можно прийти следующим рассуждением. Структуру кристалла представляют в виде серий плоских атомных сеток. В «прямой» (реальной) решетке можно провести бесконечно большое число таких серий, различающихся своей ориентацией и межплоскостным расстоянием.

Ориентацию плоскости в пространстве можно выразить направлением нормали к этой плоскости. Таким образом, множество серий плоских сеток заменится пучком нормалей, исходящих из общей точки, которую можно принять за начало координат. Если на каждой нормали отложить от начала координат последовательный ряд точек на расстояниях, равных обратным величинам соответствующих межплоскостных расстояний d , а именно на расстояниях $1(1/d)$, $2(1/d)$, $3(1/d)$..., то решетка прямого пространства будет полностью отображена решеткой в обратном пространстве, т. е. обратной решеткой.

Если теперь обратиться к формуле Брегга — Вульфа, преобразованной в виде $n(1/d)\lambda = 2\sin \theta$, то можно обнаружить, что последовательный ряд точек на каждой нормали отвечает разным порядкам отражения от соответствующих серий плоских сеток. Первая точка будет иметь индексы hkl , вторая — $2h2k2l$, третья — $3h3k3l$ и т. д. Следовательно, индексы точек обратной решетки однозначно связаны с индексами отражений. Точки называются узлами обратной решетки. Иначе говоря, геометрически построенная обратная решетка соответствует дифракционному поведению кристалла.

Соотношения между прямой и обратной решетками. Всякой прямой решетке соответствует обратная. При этом примитивной прямой решетке отвечает примитивная обратная, базоцентрированная — базоцентрированная, но объемноцентрированной прямой соответствует гранецентрированная обратная, и наоборот. Последние два случая обусловлены тем, что часть узлов обратной решетки, отвечающих определенным отражениям, исчезает.

Зоне плоскостей прямой решетки соответствует узловяя сетка обратной решетки, нормаль к которой совпадает с осью зоны. Это — очень важное практическое соотношение, так как вращение

кристалла вокруг координатной оси (являющейся всегда осью важной зоны плоскостей) равносильно вращению сетки обратной решетки, перпендикулярной к этой оси.

Координатная система. Обратная решетка описывается в иной координатной системе, чем прямая. Все ее параметры обозначаются соответствующей буквой со звездочкой: a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* и т. д. В качестве координатных осей $x^*y^*z^*$ выбираются нормали к плоскостям (100), (010), (001). Осевым параметрам ячейки обратной решетки отвечают расстояния до ближайших узлов на осях x^* , y^* , z^* . Ниже приведены осевые соотношения прямой и обратной решеток всех сингоний.

Кубическая сингония. Нормали к координатным плоскостям (100), (010) и (001) параллельны координатным осям прямой решетки: оси прямой и обратной решеток совпадают. В кубической сингонии совпадают по направлению любые прямые $[hkl]$ и $[hkl]^*$.

$$a^* = \frac{1}{a}.$$

Практически удобнее иметь дело с решеткой в масштабе используемой длины волны λ . Тогда

$$a^* = \frac{\lambda}{a}.$$

Параметры обратной решетки в таком выражении являются безразмерной величиной.

Тетрагональная сингония. Оси прямой и обратной решеток совпадают по направлению.

$$a^* = \frac{\lambda}{a}; \quad c^* = \frac{\lambda}{c}.$$

Совпадают и прямые типа $[hk0]$ и $[hk0]^*$.

Ромбическая сингония. Совпадают только оси прямой и обратной решеток.

$$a^* = \frac{\lambda}{a}; \quad b^* = \frac{\lambda}{b}; \quad c^* = \frac{\lambda}{c}.$$

Моноклиная сингония. Совпадают по направлению лишь оси y и y^* . Нормали к координатным плоскостям (100) и (001), т. е. оси x^* и z^* , не совпадают с осями x и z (рис. 6.33).

$$a^* = \frac{\lambda}{a \sin \beta}; \quad b^* = \frac{\lambda}{b}; \quad c^* = \frac{\lambda}{c \sin \beta}; \quad \beta^* = 180^\circ - \beta.$$

Гексагональная сингония. Геометрически может рассматриваться как частный случай моноклиной сингонии с углом моноклинности 120° . Совпадают по направлению лишь оси z и z^* .

$$a^* = \frac{\lambda}{a \sin \gamma} = \frac{2}{a \sqrt{3}}; \quad c^* = \frac{\lambda}{c}; \quad \beta^* = 60^\circ.$$

Триклинная сингония. Ни одна из нормалей к координатным плоскостям не совпадает с кристаллографическими осями.

$$a^* = \lambda \frac{bc \sin \alpha}{V} = \lambda \frac{\sin \alpha}{aQ} = \frac{\lambda}{a \sin \beta^* \sin \gamma} = \frac{\lambda}{a \sin \beta \sin \gamma^*};$$

$$b^* = \lambda \frac{ac \sin \beta}{V} = \lambda \frac{\sin \beta}{bQ} = \frac{\lambda}{b \sin \alpha^* \sin \gamma} = \frac{\lambda}{b \sin \alpha \sin \gamma^*};$$

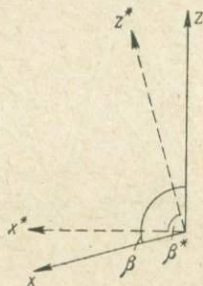
$$c^* = \lambda \frac{ab \sin \gamma}{V} = \lambda \frac{\sin \gamma}{cQ} = \frac{\lambda}{c \sin \alpha^* \sin \beta} = \frac{\lambda}{c \sin \alpha \sin \beta^*};$$

где

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

Рис. 6.33. Координатные оси прямой и обратной решеток моноклинного кристалла.

Проекция вдоль оси y .



или

$$V = abcQ, \text{ если } Q = \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}.$$

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

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

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}.$$

По тем же формулам рассчитываются объем, осевые и угловые параметры прямой решетки, если в соответствующих формулах вместо параметров прямой ячейки взять обратные и наоборот. Например,

$$a = \lambda \frac{b^* c^* \sin \alpha^*}{V^*} = \lambda \frac{\sin \alpha^*}{a^* Q^*} = \frac{\lambda}{a^* \sin \beta \sin \gamma^*} = \frac{\lambda}{a^* \sin \beta^* \sin \gamma}.$$

Формулы, выраженные через произведения, значительно удобнее при вычислениях.

Условия дифракции. Пусть плоскость I (рис. 6.34) находится в отражающем положении под углом θ_I к рентгеновскому пучку, т. е. удовлетворяется уравнение Брегга — Вульфа $2d_I \sin \theta_I = n\lambda$. В направлении ON_I возникает отраженный луч. Перепишем уравнение Брегга — Вульфа следующим образом:

$$\sin \theta_I = \frac{n(1/d_I)\lambda}{2}.$$

Геометрически это уравнение соответствует прямоугольному треугольнику (рис. 6.34), у которого противолежащий углу θ_1 катет равен $n(1/d_1)\lambda$, а гипотенуза равна 2. Но $n(1/d_1)\lambda$ в свою очередь есть вектор n -го узла P_I обратной решетки, построенной в масштабе λ , т. е. нормаль к серии отражающих плоскостей с межплоскостным расстоянием d_1 . Аналогично дифракционный эффект относительно плоскости II дает узел P_{II} на расстоянии $n(1/d_{II})\lambda$ от той же точки O и т. д. Построенные прямоугольные треугольники опираются на одну и ту же гипотенузу MO , равную 2.

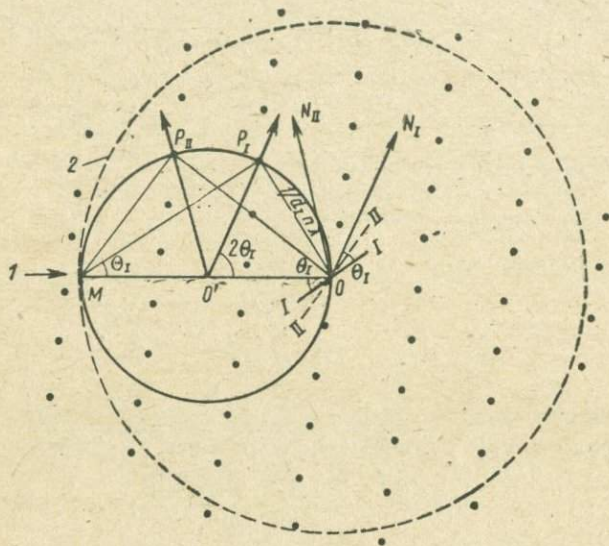


Рис. 6.34. Обратная решетка и условия дифракции.
1 — пучок рентгеновских лучей; 2 — сфера ограничения.

Подобное построение приводит к тому, что геометрическим местом вершин прямого угла оказывается окружность с диаметром, равным гипотенузе треугольников, т. е. равным 2 (напомним, что параметры обратной ячейки, отнесенные к масштабу λ , выражены также безразмерными величинами). В трехмерном пространстве это будет сфера, которая называется сферой отражения. Узлы P_I , P_{II} , ..., удовлетворяющие уравнению Брегга — Вульфа, являются узлами отражения.

Дифракционный эффект наблюдается тогда, когда узел обратной решетки попадает на поверхность сферы отражения. Этого можно достичь или вращением обратной решетки (вращением кристалла) или изменением ее масштаба (полихроматический метод, в котором участвует белый спектр рентгеновского излучения с различными длинами волн λ).

При таком построении за отраженные лучи принимаются прямые, параллельные ON_I , ON_{II} , ..., которые исходят из центра сферы отражения O' , и проходят через узлы отражения P_I , P_{II} ...

Таким образом, в точке O находится начало координат обратной решетки, а кристалл как бы помещается в центр сферы отражения — в точку O' .

Математическое обоснование подобного построения с помощью векторной алгебры и более подробное изложение обратной решетки приведено в работах [1, 3, 4, 6].

Дифрагирующие узлы на практике выявляют следующим образом. Строят сетку обратной решетки (вычисляя ее параметры по формулам, приведенным выше) и сферу отражения с радиусом, равным 1. Все построения удобно выполнять в таком масштабе, чтобы единица соответствовала 10 см на чертеже.

В дифракции будут участвовать все узлы обратной решетки, которые отстоят от начала координат обратной решетки (точки O) не дальше, чем на величину диаметра сферы отражения. Такая

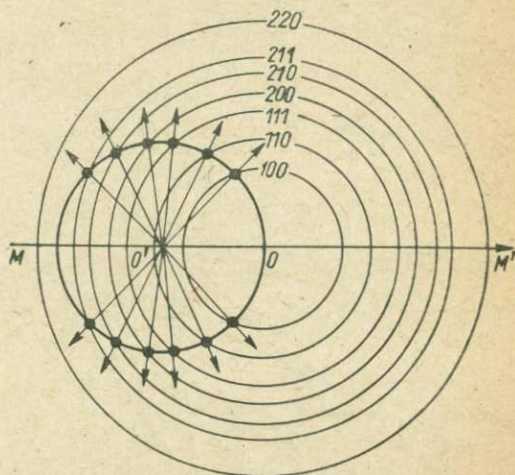


Рис. 6.35. Интерпретация дифракции с помощью обратной решетки и сферы отражения в методе порошка (по [2]).

сфера, с радиусом, равным 2, называется сферой ограничения (2 на рис. 6.34). Иначе говоря, в отражении могут участвовать лишь те узлы, которые находятся внутри сферы ограничения.

Три принципиально различных метода рентгеновской съемки кристалла интерпретируются с помощью обратной решетки следующим образом.

Метод вращения. Кристалл вращается вокруг кристаллографического направления (оси зоны). В обратном пространстве этому будет соответствовать вращение сеток обратной решетки, перпендикулярных к этой оси. На рис. 6.34 вращение сеток обратной решетки совершается вокруг точки O . Практически удобнее сетку оставлять неподвижной, а вращать сферу отражения, что, по сути, одно и то же. На рентгенограмме дифракционные пятна образуют слоевые линии, отвечающие следам пересечения сферы отражения плоскими сетками обратной решетки.

Метод порошка. Бесчисленное множество хаотически ориентированных кристалликов создает соответственно множество различно ориентированных одинаковых обратных решеток. Радиусы-векторы отражения одного и того же индекса hkl всех этих обратных решеток предстанут в пространстве в виде сферы с центром в точке O

и радиусом, равным длине этого вектора, а все обратное пространство — в виде системы вставленных друг в друга сфер одного и того же индекса для каждой из них (или нескольких индексов в случае наложения) (рис. 6.35). Дифракционные лучи исходят из точки O' и образуют в пространстве систему коаксиальных относительно рентгеновского пучка MM' конусов, а на рентгенограмме — дужки, с индексом, соответствующим индексу сферы обратной решетки.

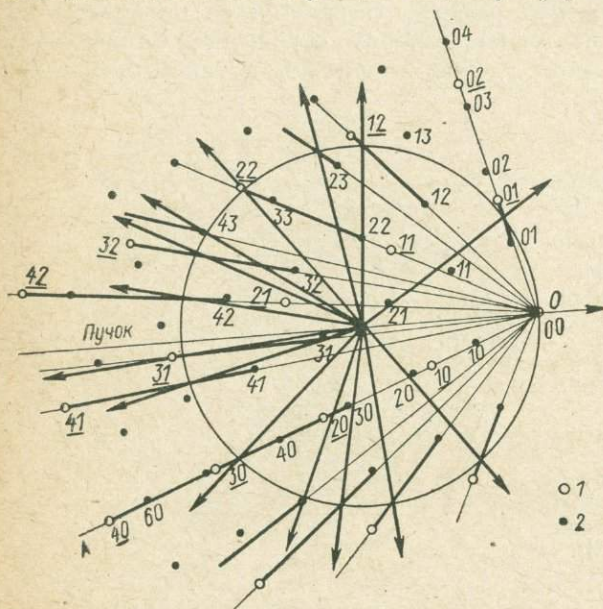


Рис. 6.36. Интерпретация дифракции с помощью обратной решетки и сферы отражения в методе Лауэ.

Обратная решетка в масштабе: 1 — λ_{\max} ; 2 — λ_{\min} .

Метод Лауэ (полихроматический). Используется белый рентгеновский спектр с различными длинами волн. Кристалл неподвижен. В обратном пространстве вместо одной обратной решетки будет множество одинаково ориентированных обратных решеток разного масштаба с общим началом координат. Масштаб каждой из них определяется длиной волны, участвующей в отражении, от λ_{\min} до λ_{\max} . Поскольку вместо одной обратной решетки возникает множество их, то вместо одного узла с данным индексом hkl появляется множество узлов с тем же индексом. Геометрическое подобие одинаково ориентированных решеток с единым центром в точке O приводит к тому, что геометрическим местом множества узлов для данного индекса hkl будет отрезок прямой, проходящей через точку O (центр подобия) и ограниченный узлами, соответствующими максимальному и минимальному значениям λ (на рис. 6.36 отрезки выделены жирной линией). При этом длина волны отраженного луча будет соответствовать той обратной решетке из множества, узел которой находится в точке пересечения отрезком сферы отражения.

Вследствие того что узлы, соответствующие разным порядкам отражения, лежат на одной прямой, отрезки могут частично накла-

дываться друг на друга (см., например, прямую *OA*). Эти совпадающие отрезки пересекут сферу отражения в одной точке, т. е. будут соответствовать одному направлению отраженного луча. Следовательно, одно пятно лауэграммы могут составлять отражения нескольких порядков от одной и той же серии плоскостей. Конечно, каждому порядку отражения будет отвечать своя длина волны.

На плоскую кассету ограниченного размера попадет сравнительно небольшая часть отраженных лучей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М., ИЛ, 1961. 364 с.
2. Аншелес О. М. Начала кристаллографии. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1952. 273 с.
3. Бокый Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1, изд. 2. М., Изд-во Моск. ун-та, 1964. 489 с.
4. Бургер М. Д. Рентгеновская кристаллография. М., ИЛ, 1948. 484 с.
5. Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т. 1, 2. М., «Недра», 1966. 724 с.
6. Джеймс Р. Д. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., ИЛ, 1950. 572 с.
7. Квитка С. С., Уманский М. М. Лауэграммы как метод гониометрического изучения кристаллов. — «Кристаллография». Труды Федоровской научной сессии, 1951, с. 192—213.
8. Комков А. И., Франк-Каменецкий В. А. Определение ориентировки неограниченного кристалла по одной лауэграмме методом развития зон. — «Учен. зап. Ленингр. ун-та, сер. геол. наук», 1954, вып. 4, № 178, с. 255—262.
9. Нардов В. В. Практическое руководство по геометрической кристаллографии. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1974. 143 с.
10. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2. М., Изд-во Моск. ун-та, 1960. 632 с.
11. Уманский М. М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований. М., Физматгиз, 1960. 346 с.
12. Франк-Каменецкий В. А., Румш М. А., Комков А. И. Рентгеновская камера для исследования ограниченных и неограниченных кристаллов. «Кристаллография», 1956, № 4, с. 468—471.

ИЗМЕРЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ
НА ДИФРАКТОМЕТРЕ

§ 7.1. ОБЗОР МЕТОДОВ

В настоящее время структурные мотивы для большинства минералов установлены и дальнейший прогресс в кристаллохимическом изучении минералов возможен при установлении деталей их структур. Надежное определение деталей требует существенного повышения точности измерения интенсивностей. Такое повышение возможно как при использовании отечественных или зарубежных автоматических дифрактометров, так и при ручных измерениях, выполняемых на широко распространенных дифрактометрах для исследования порошков. Опыт показывает, что при ручных измерениях возможно достижение точности оценки интенсивности, не уступающей измерениям на автоматическом приборе. Настоящая глава посвящена практическому опыту организации таких измерений на серийных дифрактометрах УРС-50ИМ и ДРОН-1, которые есть практически в любой рентгеновской лаборатории.

Основное требование, предъявляемое к дифрактометру для измерения монокристаллов, состоит в том, что его геометрия должна позволять выводить в отражающее положение почти любую плоскую сетку кристалла (узел обратной решетки) и измерять интегральную интенсивность отражений от этих плоскостей. Подробнее требования изложены в работах [3, 5, 6, 7].

По способу выведения узлов в отражающее положение различают послонные, порядные и узловые методы измерения монокристаллов. К послонным, в частности, относится метод перпендикулярного пучка, на котором подробно остановимся позже, и эквинаклонный метод.

В первом случае первичный пучок направлен под прямым углом к оси ω вращения кристалла, счетчик располагается под слоевым углом ν_i (см. рис. 7.1) к главной плоскости гониометра — горизонтальной плоскости, перпендикулярной к оси вращения кристалла. При данном угле ν_i производятся измерения всех узлов i -й плоскости обратной решетки. Этот метод измерения монокристаллов наиболее просто может быть реализован при небольших переделках порошкового дифрактометра.

К существенным недостаткам метода относятся следующие.

1. При больших углах ν и малых Υ (угол счетчика $\Upsilon = 2\theta$ при $\nu = 0$) вращение кристалла приводит к тому, что узлы обратной решетки пересекают сферу отражения под острыми углами, а это

вызывает необходимость увеличивать в несколько раз интервал поворота кристалла и, следовательно, время регистрации рефлекса.

2. Узлы вблизи оси вращения не могут быть выведены в отражающее положение, т. е. в обратной решетке появляется «слепая» область, образованная при вращении сферы отражения вокруг оси вращения обратной решетки.

В эквинаклонном методе первичный пучок наклонен на угол μ_i (§ 6.4) к главной плоскости гониометра, счетчик наклонен на $\nu_i = -\mu_i$. Этот метод измерения монокристаллов реализован в отечественном автоматическом дифрактометре ДАР (см. § 1.3).

Другой тип геометрии используется в автоматических четырехкружных дифрактометрах и в монокристалльной приставке ГП-3 к гониометру ГУР-5 (§ 1.3). В этом случае первичный и дифрагированный пучок для любого рефлекса располагаются в главной плоскости гониометра. Выведение некоторой плоской сетки кристалла hkl в отражающее положение осуществляется при поворотах вокруг осей χ , ϕ и ω (рис. 7.1). Поворот кристалла на угол ω соответствует повороту всей приставки вокруг оси гониометра по шкале образца, причем доступны повороты от 0 до 360°. При $\omega = 0$ плоскость большой дуги ГП-3 должна располагаться перпендикулярно к пучку.

В этом положении поворот кристалла на угол χ означает поворот вокруг оси, совпадающей с первичным пучком. При $\chi = 0$, в основном положении приставки ГП-3, ось поворотов гониометрической головки ϕ совпадает с осью гониометра ω , при $\chi = 90^\circ$ ось ϕ располагается перпендикулярно к пучку и оси гониометра.

Использование такой схемы обладает рядом преимуществ по сравнению с методом перпендикулярного пучка:

- 1) отсутствует «слепая» область;
- 2) все рефлексы регистрируются при положении счетчика в главной плоскости гониометра и все узлы обратной решетки с данной величиной $(\sin \theta)/\lambda$ пересекают сферу отражения под одним и тем же максимальным углом, так что регистрация интегральной интенсивности требует минимального времени.

К недостаткам метода применительно к дифрактометру ДРОН-1 и приставке ГП-3 относятся следующие:

- 1) установка каждой плоскости в отражающее положение требует вычисления и установки четырех углов χ , ϕ , ω , и $2\theta = \Upsilon$ (из первых трех углов значения любых двух определяют величину третьего), тогда как в методе перпендикулярного пучка в пределах слоя требуются только два угла: Υ и ω ;

- 2) как показывает опыт, надежные измерения интенсивности возможны при юстировке кристалла с точностью порядка 1—2'. Отсчеты по шкалам углов χ и ϕ могут быть сделаны со значительно меньшей точностью, так что на практике юстировка сбивается для каждого следующего рефлекса;

- 3) серийные приставки ГП-3 обладают недостатками, в частности ось ϕ обычно не совпадает с осью ω гониометра (при $\chi = 0$). Эта

разница в положении осей достигает 0,5 мм. Возможность совмещения осей φ и ω в приставке ГП-3 не предусмотрена. Центр вращения по дуге χ обычно не совпадает с рентгеновским центром гониометра. Поэтому при больших поворотах по осям χ и φ приходится заново центрировать и юстировать кристалл, так что использовать гониометр с приставкой ГП-3 для измерения монокристаллов без переделок не удастся.

Учитывая перечисленные выше достоинства и недостатки методов ручного измерения интенсивностей, можно считать наиболее целесообразным их сочетание, позволяющее использовать достоинства обоих методов. Такое сочетание возможно при следующей организации измерений. Кристалл устанавливают на приставке ГП-3 и при $\chi = 0$ юстируют по оси вращения ω , с которой совмещают, например, ось c кристалла. В дальнейшем измеряют интенсивности методом перпендикулярного пучка до углов $\nu = 30 \div 35^\circ$ без изменения углов χ и φ , после чего изменяют положение кристалла по осям χ и φ для совмещения с осью ω другой оси кристалла и выполняют повторную центровку и юстировку. В новой установке производят измерения методом перпендикулярного пучка до углов $\nu = 20 \div 30^\circ$ для получения высоких порядков отражения по l .

Измерение методом перпендикулярного пучка в двух-трех установках кристалла позволяет получить полную равномерно распределенную по трем осям обратной решетки информацию, причем недостатки метода измерения почти не проявляются, так как существенное увеличение времени измерения рефлекса имеет место при $\nu > 30^\circ$ и «слепая» область в одной установке кристалла перекрывается в другой его установке. Сочетание приставки ГП-3 с дугой для счетчика (позволяющей менять угол ν) существенно расширяет возможности гониометра, позволяя не только выводить в отражающее положение любую плоскость кристалла, но также делать это многими способами, так как вместо трех необходимых углов (χ , φ , $2\theta = \Upsilon$) в распоряжении появляется 5 углов (χ , φ , ω , Υ , ν).

§ 7.2. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДИФРАКТОМЕТРА ДРОН-1

Источник. Среди рентгеновских трубок, которыми могут комплектоваться отечественные дифрактометры, для измерения монокристаллов наиболее удобна трубка БСВ-10 с проекцией фокуса $0,8 \times 0,45$ мм. Уменьшение мощности трубки по сравнению с БСВ-8 и БСВ-9 с избытком компенсируется уменьшением фокуса, так что удельная мощность пучка у этой трубки наибольшая. Трубку необходимо установить так, чтобы на образец была направлена не штриховая, как для порошков, а изометричная проекция фокуса, т. е. трубками охлаждения вниз.

В комплект приставки ГП-3 входит коллиматор со сменными наконечниками и ловушкой, которые крепятся вместо входных щелей. Это устройство позволяет перемещать трубку коллиматора параллельно самой себе по двум направлениям и поворачивать ее вокруг двух осей. В коллиматоре первичный пучок ограничивается только в сменной насадке непосредственно перед кристаллом, так что угол расходимости первичного пучка получается около 6° . Коллиматор не рассверлен на стороне, обращенной к кристаллу, что приводит к появлению дебаевской картины от края коллиматора, значительно увеличивающей фон и затрудняющей его учет, поэтому на конец коллиматора полезно плотно

насадить цилиндр с торцевым отверстием, немного большим, чем отверстие в коллиматоре (см. рис. 7.2).

Для получения параллельного пучка целесообразно укрепить в трубке коллиматора дополнительную трубку с входной диафрагмой. На практике удобно закрепить клеем БФ в трубке коллиматор от какой-либо рентгеновской камеры, например от РКОП-А.

Ловушка. Для рентгеновского пучка ловушка сделана слишком массивной, так что она позволяет измерять отражения при углах $\gamma > 20^\circ$. Этот начальный угол можно уменьшить до 10° , ставивая ловушку наклонником. В случаях, когда необходимо измерение рефлексов под самыми малыми углами и переход

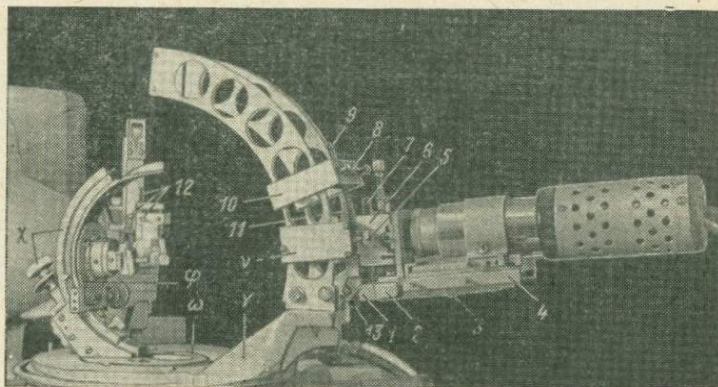


Рис. 7.1. Общий вид гониометра ГУР-5 с приставкой ГП-3, переоборудованного для измерения монокристаллов.

Стрелками помечены устройства, обеспечивающие повороты по осям ω , γ , φ , χ .

на более мягкое излучение нежелателен (например, при не совсем правильной форме кристалла и затруднениях при учете поглощения), ловушку целесообразно вовсе убрать, распилив одну из сменных насадок. Увеличивающийся при этом фон можно несколько уменьшить, укрепив коническую трубку у щели счетчика и нацелив ее на рентгеновский центр гониометра, т. е. на кристалл.

Конструкция устройства для наклона счетчика должна обеспечивать возможность наклона до 45° счетчика и жестко связанного с ним щелевого устройства по отношению к главной плоскости гониометра. Две возможные конструкции показаны на рис. 7.1 и 7.2. В основе конструкции лежит дуга (или две дуги), укрепленная на кронштейне счетчика гониометра. Радиус дуги должен соответствовать расстоянию от нее до кристалла, так чтобы счетчик при любом угле γ находился на одном расстоянии от рентгеновского центра гониометра. При таком согласовании нужно учитывать, что радиус гониометра ГУР-5 180 мм, а ГУР-4 160 мм.

На рис. 7.1 показан ползун 1 сложной формы, перемещающийся по двум дугам. Часть кронштейна счетчика 2 вместе со щелевым устройством 6 и креплением счетчика 4 отпилена и укреплена на ползуне при помощи винтов 3. Положение ползуна на дуге фиксируется при помощи винтов с накаткой 5, прижимающих к дугам фигурные вкладыши 11. Малые перемещения счетчика по дуге (необходимые для точной установки слоевого угла γ) задаются при помощи стержня с резьбой 9, изогнутого по радиусу дуги, и колесика с накаткой 8, помещенного в прорези второго ползуна 10. Обойма для фильтров 13 (на рис. 7.1 видна только ручка обоймы) укреплена на ползуне 1 перед окошком щелевого устройства. Эта обойма представляет собой качалку, упирающуюся в двух

фиксированных положениях в стенки фигурного ползуна 1. В обойме крепятся сбалансированные фильтры. При измерениях только с β -фильтром (Zr или Nb для Mo-излучения) фильтр можно закрепить в третьей щели 7.

На рис. 7.2 приведена другая конструкция устройства. По дуге 1, имеющей выступ в виде «ласточкина хвоста» перемещается ползун 2, на котором при помощи детали 3 жестко закреплены щелевое устройство 4 и счетчик 7. Микроперемещения по дуге осуществляются, как и на рис. 7.1. Сбалансированные фильтры укрепляются в движке обоймы 6 непосредственно на щелевом устройстве 4. Упоры на движке 5 обоймы 6 позволяют устанавливать фильтры в двух фиксированных положениях.

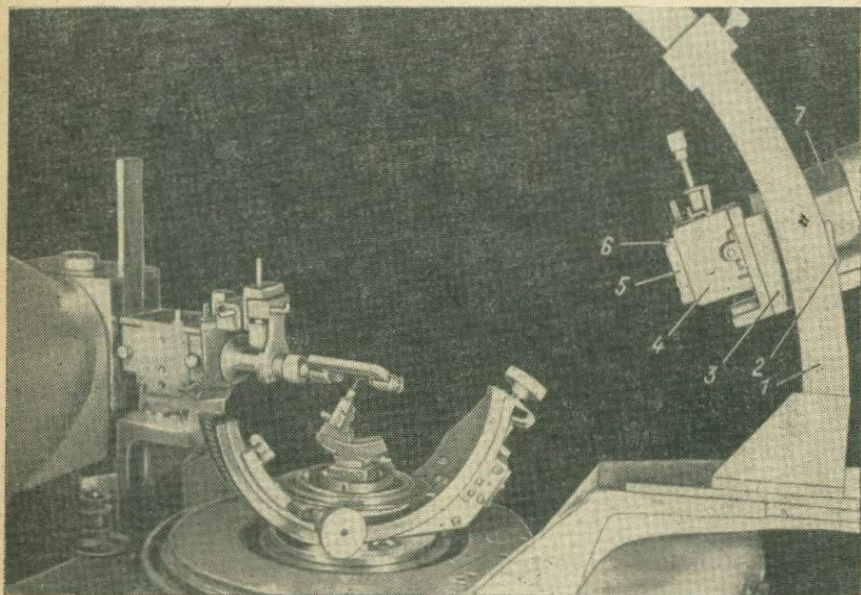


Рис. 7.2. Общий вид гониометра ГУР-5, переоборудованного для измерения монокристаллов.

Изменения электрической схемы. Измерения интегральной интенсивности удобно производить при неподвижном счетчике с широкой щелью и вращающемся кристалле (ω -метод). При этом целесообразно накапливать в пересчетном устройстве импульсы, понавшие в счетчик за время движения кристалла (обычно интервал ω 1—2°). Желательно одновременно включать мотор гониометра и пересчетное устройство и одновременно выключать их. Для этого служат два кнопочных переключателя, один из них действует аналогично клавише «Пуск» на пересчетном устройстве и тумблеру «Сеть» на гониометре, одновременно запуская мотор и пересчетное устройство; второй действует аналогично клавише «Стоп» и отключает мотор гониометра. После остановки, если нажата клавиша «Авт.» пересчетного устройства, происходит автоматическая печать накопленного числа импульсов.

Во время измерений целесообразно печатать на той же ленте вручную индексы отражений, угловые или временные интервалы измерения рефлексов, условные знаки, соответствующие α - или β -фильтру, измерению фона и т. д. В связи с этим удобно вывести от соленоидов пиноушей машинки на большую

стойку ССД концы к клавишам ручной: печати 10 цифр, пропуска и перемены цвета печати.

В связи с тем что стальной тросик в ГУР-5 рвется, целесообразно накинуть при помощи длинного пинцета на вал с зеркальцем тройную петлю из суровой нитки, скрученной в 2—3 ряда, и переключать шкалы, дергая за концы нитки с привязанными грузиками. Смена порвавшейся нитки (после 2—3 недель работы) занимает не больше 1 ч.

§ 7.3. ОСОБЕННОСТИ ЮСТИРОВКИ ГОНИОМЕТРА ГУР-5

При подготовке гониометра к измерениям монокристаллов необходимо добиться выполнения следующих условий: 1) фокус трубки, кристалл в рентгеновском центре гониометра и щель счетчика (при $\nu = 0$ и $\Upsilon = 0$) находятся на одной прямой; 2) ось коллиматора совпадает с этой линией и перпендикулярна к осям вращения ω и Υ ; 3) ось счетчика пересекает кристалл в рентгеновском центре гониометра при любых углах ν и Υ .

Для этого выполняют следующие операции.

1. Юстируют гониометр обычным способом со щелями 0,1 мм.
2. В гониометрической головке вместо столика для крепления кристалла устанавливают металлическую иглу. Укрепляют головку с иглой в приставке ГП-3 и ставят ГП-3 на гониометр. При помощи зрительной трубы центрируют конец иглы при вращении приставки ГП-3 вокруг оси ω .

3. Вдоль оси первичного пучка протягивают нитку. Один ее конец зажимают в щели переменной высоты перед счетчиком, находящимся в нулевом положении, а второй пропускают через щель высотой 1 мм, установленную на месте первой или второй щели. Поднимая или опуская иголку в гониометрической головке, добиваются, чтобы конец иголки касался натянутой нитки. Повторно центрируют конец иголки. Ослабив винты, крепящие зрительную трубу, направляют перекрестие нитей на конец иглы, который совпадает с рентгеновским центром гониометра (если положение зрительной трубы несколько сбилось).

4. Устанавливают на кронштейне счетчика дугу и укрепляют на ней щелевое устройство и счетчик (предварительно необходимо убедиться, что дуга плоская, т. е. не закручена). При $\nu = 0$ щелевое устройство и счетчик должны после крепления на дуге занять то же положение, что и до установки дуги. При установке плоской дуги на кронштейне счетчика необходимо предусмотреть возможность ее юстировок: а) перемещение к центру гониометра и от него; б) наклон к центру гониометра и от него; в) разворот плоскости дуги по отношению к первичному пучку; г) наклон плоскости дуги к главной плоскости гониометра.

5. Точно измеряют расстояние от кончика иголки до дуги на высоте 33 мм от плоскости кронштейна счетчика. Сравнивают это расстояние с внутренним радиусом дуги и, перемещая дугу к центру гониометра или от него, добиваются равенства расстояний.

6. Снимают счетчик. В щели переменной высоты, расположенной перед счетчиком, зажимают тонкую трубку, например коллиматор

от рентгеновской камеры, нацелив его при $\nu = 0$ на кончик иголки. Наклоняя свободный конец дуги к центру гониометра или от него, добиваются того, чтобы конец иголки находился на экваториальной линии поля зрения (при рассматривании кончика иголки через коллиматор со стороны счетчика) при любом положении ползуна на дуге (т. е. при любом угле ν).

7. Добиваются того, чтобы плоскость дуги была перпендикулярна к главной плоскости гониометра (или к плоскости кронштейна счетчика) и параллельна первичному пучку при нулевом положении счетчика.

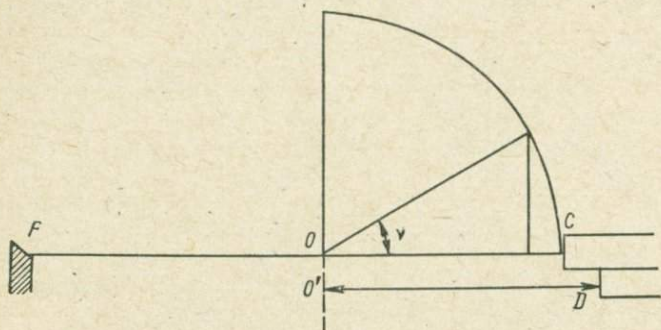


Рис. 7.3. Взаимное расположение фокуса трубки P , центра гониометра O и щели счетчика C .

$O'-D$ — расстояние от центра гониометра до внутреннего края дуги.

Пусть линия пересечения плоскости дуги с главной плоскостью гониометра образует с направлением OC (первичный пучок) некоторый угол β . Отклонение луча CO от центра гониометра O ($\Delta x'$) выражается через угол β , угол наклона счетчика ν и радиус гониометра R (рис. 7.3):

$$\Delta x' = R \sin \beta (1 - \cos \nu). \quad (7.1)$$

Пусть плоскость дуги образует с главной плоскостью гониометра угол, который отличается от прямого на малый угол γ . Отклонение луча CO от центра гониометра O ($\Delta x''$) выражается через угол γ , угол наклона счетчика ν и радиус гониометра R :

$$\Delta x'' = R \sin \gamma \sin \nu. \quad (7.2)$$

Суммарное отклонение, таким образом

$$\Delta x = \Delta x' + \Delta x'' = R [\sin \beta (1 - \cos \nu) + \sin \gamma \sin \nu]. \quad (7.3)$$

Из выражения (7.3) видно, что в случае, когда углы β и γ имеют противоположные знаки, при некотором угле ν отклонения $\Delta x'$ и $\Delta x''$ взаимно компенсируются, например для $\beta = -\gamma$ — при $\nu = 90^\circ$; для $\beta = -2\gamma$ — при $\nu = 54^\circ$ и т. д. Графики $\Delta x = \Delta x' + \Delta x''$ в зависимости от ν для трех случаев приведены на рис. 7.4.

В связи с этим необходимо, установив трубочку-коллиматор в направлении CO при $\nu = 0$, оценить смещение конца иголки в поле зрения коллиматора при нескольких значениях ν . Меняя в небольших пределах положение плоскости дуги по отношению к оси первичного пучка и главной плоскости гониометра, добиваются того, чтобы конец иголки оставался в центре поля зрения коллиматора при любом угле ν .

8. Устанавливают коллиматор. При помощи четырех юстировочных винтов (12 на рис. 7.1) совмещают ось трубки коллиматора с направлением фокус трубки — щель счетчика в нулевом положении. Для этого устанавливают счетчик со щелью 0,1 мм в нулевое положение, закрывают щель переменной высоты, подают минимальное высокое напряжение на трубку и, вращая последовательно винты 12,

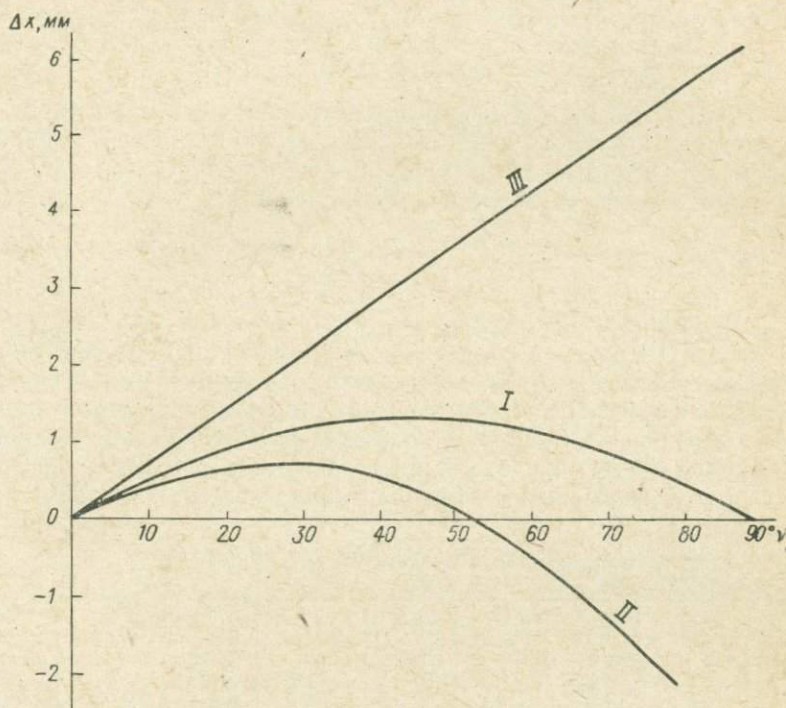


Рис. 7.4. Графики отклонения луча CO (ось счетчика) от центра гониометра в зависимости от угла γ при различных соотношениях углов β и γ .

$R = 180$ мм; $\gamma = +1^\circ$; β : I — (-1°) ; II — (-2°) ; III — $(+1^\circ)$.

добиваются максимальной интенсивности, которая обычно достаточно высока даже при полностью закрытой щели. При этом нужно снять пробочку в ловушке коллиматора. Разглядывая через отверстие ловушки кончик иголки, добиваются, чтобы он находился на вертикальном диаметре поля зрения при максимальной интенсивности пучка. Это возможно, если предварительно гониометр был отъюстирован для порошков. Если кончик иголки оказался выше пучка, гониометр необходимо опустить относительно рентгеновской трубки, если ниже, то поднять, действуя одинаково всеми тремя ножками.

Для окончательно отъюстированного гониометра интенсивность первичного пучка максимальна при нулевом положении счетчика

и при положении кончика иголки на оси коллиматора. Кончик иголки находится в центре поля зрения коллиматора, расположенного по оси счетчика при любом положении последнего. При работе необходимо учитывать поглощение иголкой или кристаллом. При малом сферическом кристалле правильная юстировка соответствует, в частности, четкому минимуму интенсивности при нулевом положении счетчика.

§ 7.4. ПОДГОТОВКА И ЮСТИРОВКА КРИСТАЛЛА

Выбор кристалла для измерений интенсивности зависит от поглощения используемого рентгеновского излучения в нем. Линейный коэффициент поглощения μ (1/см) можно оценить, если известны химический состав кристалла и его плотность:

$$\mu/\rho = \sum_i \alpha_i \mu_i / \rho_i, \quad (7.4)$$

где α_i — доля (по массе) i -го элемента в соединении; μ_i / ρ_i — массовые коэффициенты ослабления для i -го элемента; ρ — плотность.

В табл. 7.1 приведен расчет μ/ρ из химического анализа бабингтонита, $\rho_x = 3,40$ г/см³. После стандартного вычисления кристаллохимической формулы (столбцы 2—5) вычисляют содержания элементов (столбцы 6—7). Массовые коэффициенты поглощения компонентов (столбцы 8—9) определяют из содержания элементов (по массе) и данных по их массовым коэффициентам поглощения [2, табл. 1-66].

ТАБЛИЦА 7.1

Пересчет химического анализа бабингтонита для определения кристаллохимической формулы и μ/ρ

Компоненты	Содержание окислов (по массе), %	Атомные количества калиевых	Атомные количества кислорода	Количество катионов на 15 атомов кислорода	Атомная масса элементов	Содержание элементов (по массе) α_i , %	μ_i / ρ_i (Mo)	μ_i / ρ_i (Cu)
O				15	240,00	41,3	0,621	5,25
SiO ₂	51,56	859	1718	4,95	139,00	24,0	1,610	14,47
TiO ₂	0,16	2	4	0,01	0,48	0,1	0,024	0,20
Al ₂ O ₃	1,40	27	40	0,16	4,32	0,7	0,037	0,34
Fe ₂ O ₃	11,54	145	218	0,83	101,10	17,5	6,700	56,65
FeO	12,19	170	170	0,98				
MnO	0,93	13	13	0,07	3,84	0,7	0,234	1,99
MgO	0,63	16	16	0,09	2,18	0,4	0,018	0,16
CaO	19,68	351	351	2,02	81,00	14,0	2,770	24,05
K ₂ O	0,24	5	3	0,03	1,17	0,2	0,033	0,29
Na ₂ O	1,33	43	21	0,25	5,75	1,0	0,034	0,31
H ₂ O	0,96	107	53	0,62	0,62	0,1	—	—
Σ	100,62		2607		579,46	100,0	12,081	103,71

$$\mu_{\text{Mo}} = 12,08 \cdot 3,40 = 41,1 \text{ 1/см}$$

$$\mu_{\text{Cu}} = 103,7 \cdot 3,40 = 352,3 \text{ 1/см}$$

Когда известно μ изучаемого вещества для используемого излучения, а также размеры и форма кристалла, целесообразно оценить значения поправок на поглощение и возможность ими пренебречь.

Примем, что размер и форма кристалла должны быть такими, чтобы максимальные погрешности интенсивности, связанные с поглощением, не превышали 5%. Рассмотрим на основе табл. 4-21а [2] несколько примеров, используя значения μ , вычисленные в табл. 7.1.

Пример 1. Правильная сфера диаметром 0,2 мм — наилучший для большинства минералов вариант для точных измерений интенсивности. $\mu R = 0,41$ для излучения $\text{MoK}\alpha$ и $\mu R = 3,52$ для излучения $\text{CuK}\alpha$. Рассматривая строку в таблице, соответствующую $\mu R = 0,4$, видим, что при измерениях на $\text{MoK}\alpha$ -излучении до углов $\theta = 40^\circ$ погрешность, связанная с поглощением, не превышает 1% и, следовательно, поглощение в данном случае можно не учитывать. Для $\mu R = 3,5$ факторы пропускания A в тех же пределах углов изменяются примерно в 3 раза. Учет поглощения необходим, так как максимальная погрешность интенсивности при неучете поглощения равна 200%. Для правильной сферы такой учет может быть выполнен по таблицам в зависимости от угла θ для каждого рефлекса или при использовании комплекса структурных программ В. И. Андрианова и Б. Л. Тарнопольского (приложение 1).

Пример 2. Призма с размерами $0,05 \times 0,05 \times 0,10$ мм. Если удлинение призмы совпадает с осью вращения кристалла, то для $\text{MoK}\alpha$ -излучения поглощение можно не учитывать, так как небольшое различие в поглощении между слоями, связанное с увеличением пути рентгеновского пучка в кристалле, для ненулевых слоев можно учесть при вычислениях слоевыми множителями. Если удлинение призмы ориентировано случайно по отношению к оси вращения, то предельные значения μR будут 0,10 и 0,20 для $\text{MoK}\alpha$ -излучения и 0,88 и 1,76 для $\text{CuK}\alpha$ -излучения. В первом случае максимальная погрешность в интенсивности равна 15%, во втором — примерно 200%. При аналогичной форме кристалла для достижения на $\text{MoK}\alpha$ -излучении принятой выше максимальной погрешности 5% необходим кристалл размером около $0,02 \times 0,02 \times 0,04$ мм. Этот размер слишком мал для излучения на дифрактометре достаточно большого набора интенсивностей, так что необходимость обработки кристалла для придания ему более правильной формы или аналитического учета поглощения становится очевидной.

Пример 3. Пластинка с размерами $0,02 \times 0,50 \times 0,50$ мм. Оценивая аналогично предельные значения μR , получаем максимальную погрешность 400% для $\text{MoK}\alpha$ -излучения и примерно в 100 раз больше для $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Для минералов с совершенной спайностью обработка кристаллов в виде сферы затруднительна, так что единственным способом учета поглощения остается аналитический, состоящий в интегрировании по объему кристалла путей падающего и дифрагированного пучков для различной для каждого hkl ориентировки кристалла. В структурных программах, используемых в США, Англии и других странах, предусмотрена возможность такого учета поглощения. При этом размер и форма кристалла задаются набором плоскостей, ограничивающих его поверхность и ориентированных относительно кристаллографических осей. В СССР таких программ нет, и в настоящее время учет поглощения возможен или вручную на полуколичественной основе или при составлении вспомогательных вычислительных программ для частных случаев, например для слюд — тонкий диск с двумя осями, лежащими в плоскости диска.

Во многих случаях кристаллу можно придать сферическую или почти сферическую форму при его обкатке. На рис. 7.5 показано устройство для обкатки кристаллов конструкции, описанной

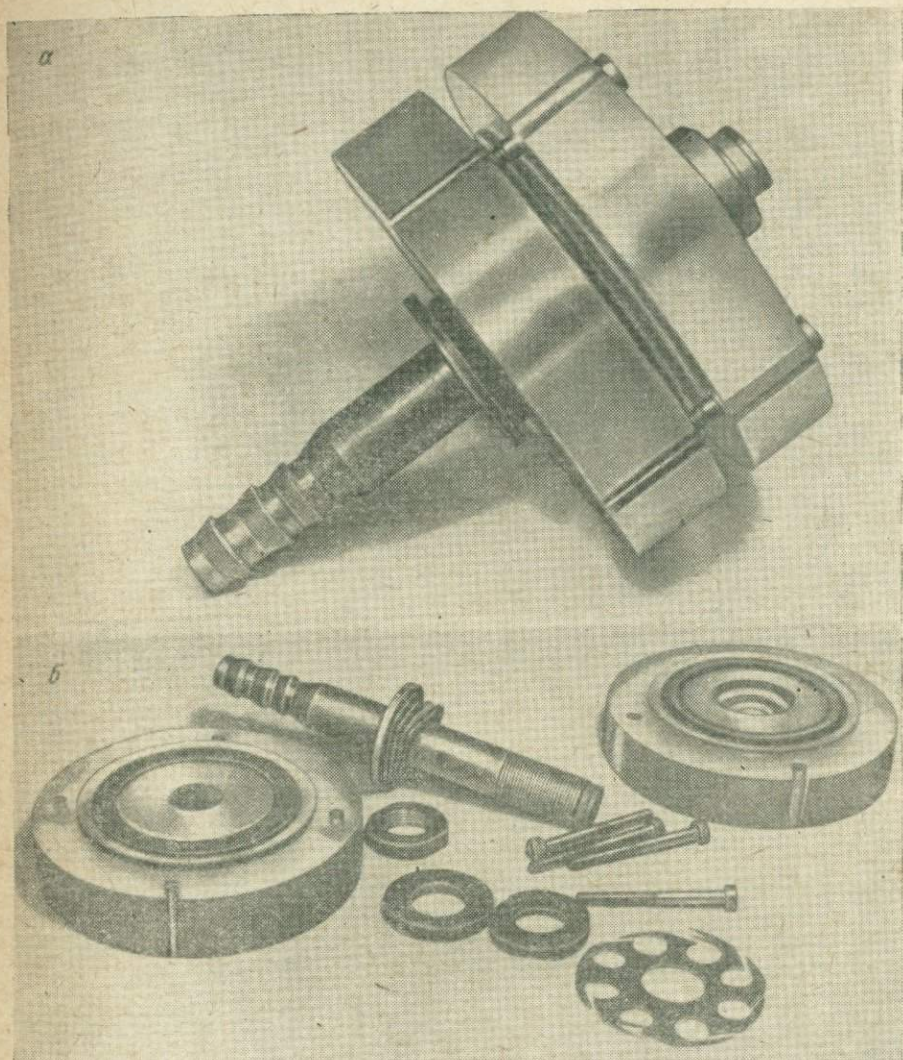


Рис. 7.5. Устройство для обкатки кристаллов сжатым воздухом в кольцевом абразивном канале круглого сечения.

a — общий вид, *б* — детали.

Ю.И. Смолиным [4]. В этом устройстве кристалл прогоняется сжатым воздухом в кольцевом канале круглого сечения. Канал выточен в абразиве, сцементированном эпоксидной смолой или зубным цементом.

Меняя в устройстве диски с разными размерами канала и размерами абразива, можно добиться получения полированного кристалла сферической формы. В более простом устройстве кристалл катается по круглой стенке, выложенной абразивной шкуркой [8].

Жесткость требований к отклонениям от сферической формы определяется величиной μR . В примере 2 для MoK_{α} -излучения необходимо добиться изометричности кристалла, а сферическая форма не обязательна. При обкатке кристаллы с хорошей спайностью раскалываются; анизотропия свойств часто приводит к тому, что кристаллы приобретают форму эллипсоида.

В связи с этим может оказаться полезным простой прием обработки кристаллов для придания им изометрической формы. Стеклянная пластинка с кусочком шеллака на краю нагревается на спиртовке до его плавления. В каплю шеллака под биноклем погружается кристалл, так чтобы его лишняя часть выступала за край пластинки. После застывания шеллака выступающая часть кристалла вместе с шеллаком осторожно стачивается на тонком абразивном порошке. При необходимости обработать другую часть кристалла шеллак нагревается и кристалл в капле поворачивается иголкой. Получение кристаллов изометричной формы желательно и в тех случаях, когда планируется последующая обкатка. Нежелательные отклонения от сферичности после обкатки могут быть исправлены аналогично.

Крепление кристалла на гониометрической головке и его предварительная рентгенометрическая ориентировка описаны ранее в § 6.1 и 6.2.

Если симметрия кристалла известна и его ориентировка определяется формой, наклеенный кристалл непосредственно устанавливают на дифрактометр. Гониометрическую головку к изучаемым кристаллом крепят на приставке ГП-3, кристалл центрируют и выставляют по высоте при помощи зрительной трубы (при $\chi = 0$ и $\varphi = 0$). Желательно, чтобы винты, закрепляющие дуги головки, находились в «полузажатом» положении.

Юстировку кристалла, т. е. совмещение какой-либо оси кристалла с осью вращения ω удобно производить на нулевом слое (при $\nu = 0$). При правильной юстировке все рефлексы зоны $[hk0]$ (при оси вращения c) должны попадать в щель счетчика высотой меньше 1 мм. Раскрыв щель до высоты 8—10 мм и поставив вкладыш шириной 4 мм, отыскивают под малыми углами $\gamma = 2\theta$ (на MoK_{α} -излучении до 30°) два сильных отражения, таких, чтобы отражающие плоскости были примерно параллельны дугам гониометрической головки. Удобно расположить кристалл так, чтобы оси a^* и b^* были примерно параллельны дугам головки, в этом случае для юстировки используем рефлексы $h00$ и $0k0$. Если оси кристалла располагаются под достаточно большими углами к дугам головки, выбирают два общих для слоя рефлекса $hk0$, отражающие плоскости которых близки к плоскостям дуг головки. Поставив для одного из них кристалл и счетчик в отражающее положение, поворачивают кристалл

по дуге головки, которая параллельна нормали к отражающей плоскости, и добиваются максимальной интенсивности. При каждом юстировочном повороте кристалла необходимо поворачивать его также по оси ω , каждый раз добиваясь максимума интенсивности по стрелочному прибору. Постепенно уменьшая высоту щели и поворачивая кристалл по этой дуге, добиваются того, чтобы максимальная интенсивность сохранилась и при высоте щели 0,5—1 мм. Аналогично поступают для второго рефлекса, поворачивая кристалл по другой дуге гониометрической головки.

Отыскивают подобную пару сильных рефлексов с углами счетчика $2\theta \approx 60 \div 90^\circ$ и для них также добиваются максимальной интенсивности при высоте щели счетчика 0,5—1 мм. На этом этапе требуются гораздо меньшие повороты.

На завершающем этапе юстировки добиваются равенства интенсивности эквивалентных отражений (при углах ω , отличающихся на 180°) по интенсиметру или, лучше, при наборе импульсов на пересчетном устройстве за время поворота кристалла на $\omega = 1 \div 2^\circ$ для высоких порядков отражений ($2\theta = 60 \div 90^\circ$ для MoK_α -излучения). Эта операция требует совсем малых перемещений по дугам головки, порядка 2—3'. В процессе юстировки необходимо убеждаться, что центровка кристалла не сбилась.

Все последующие измерения на всех слоях в данной установке выполняются при строго неизменном положении дуг гониометрической головки и углов χ и ϕ . Во время измерения целесообразно периодически проверять сохранность юстировки по равенству интенсивности эквивалентных отражений. Это удобно делать на нулевом слое, так как даже для триклинных кристаллов интенсивности рефлексов $hk0$ и $\bar{h}\bar{k}0$ обычно равны.

§ 7.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТРОВКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ С ИЗВЕСТНОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ КАРТИНОЙ НА ДИФРАКТОМЕТРЕ

Если имеется проиндицированная дифракционная картина кристалла, то определение его ориентировки сводится к нахождению нескольких дифракционных лучей. Из уравнения Брегга — Вульфа следует, что при заданной длине волны λ рентгеновского излучения угол между первичным и дифрагированным лучами определяется лишь величиной d/n :

$$\theta = \arcsin(n\lambda/2d). \quad (7.5)$$

Для регистрации отражения n -го порядка от плоскости (hkl) необходимо установить счетчик в положение 2θ согласно выражению (7.5) (рис. 7.6) и придавать кристаллу всевозможные ориентации. В некоторый момент плоскость (hkl) выйдет в отражающее положение — расположится вертикально под углом θ к первичному и дифрагированному лучам. При этом счетчик зафиксирует отражение.

Положение плоскости (hkl) будет найдено. Положение двух непараллельных плоскостей полностью определит ориентировку кристалла.

Вращение кристалла. На практике все или почти все возможные ориентации можно придать кристаллу при его вращении вокруг двух взаимно перпендикулярных осей. На рис. 7.7, а одна ось вращения I расположена вертикально, а вторая II может поворачиваться вокруг нее в горизонтальной плоскости (вид на гониометр сверху). Рассмотрим, как при вращении вокруг этих осей меняется ориентировка монокристалла относительно первичного луча.

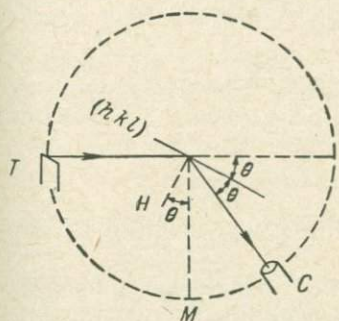


Рис. 7.6. Схема съемки монокристалла на дифрактометре общего назначения.

T — рентгеновская трубка; (hkl) — отражающая плоскость; H — нормаль к отражающей плоскости; C — счетчик, M — ось манипулятора для переключки кристалла.

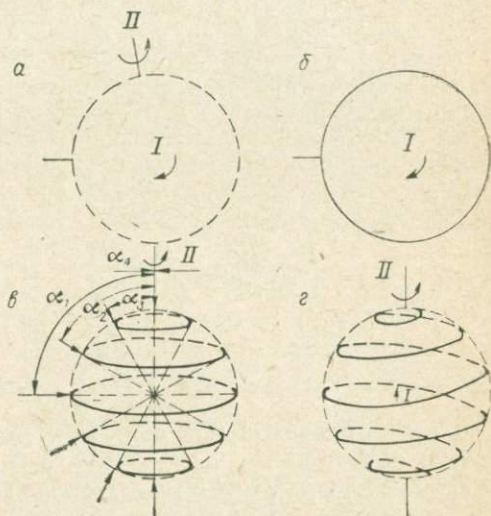


Рис. 7.7. Ход падающего луча по кристаллу при его вращении вокруг двух взаимно перпендикулярных осей I и II .

a — положение осей вращения относительно первичного луча; $б$ — вращение вокруг оси I ; $в$ — вращение вокруг оси II ; $г$ — одновременное вращение вокруг осей I и II .

1. Кристалл вращают вокруг вертикальной оси I (рис. 7.7, б). Первичный луч падает на кристалл по образующим экваториальной плоскости.

2. Кристалл вращают вокруг горизонтальной оси II (рис. 7.7, в). Первичный луч падает на кристалл по образующим конусов, общей осью которых является ось вращения II , общей вершиной — точка пересечения этой оси с первичным лучом (центр кристалла), а угол полураствора α образуется этими двумя направлениями и меняется от 0 до 90° . В частности, при $\alpha = 0$ (первичный луч совпадает с осью II) конус вырождается в прямую, а при $\alpha = 90^\circ$ (первичный луч перпендикулярен к оси II) конус разворачивается в плоскость.

3. Кристалл вращают одновременно вокруг осей I и II (рис. 7.7, г). В этом случае переход от одного витка, изображенного на рис. 7.7, в, к другому осуществляется плавно. Первичный луч описывает на кристалле спираль переменной кривизны. Кривизна каждого витка

определяется углом α , а шаг между витками $\Delta\alpha$ — соотношением скоростей вращения вокруг осей I и II . В частности, на рис. 7.7, а показан случай, при котором $v_{II} \gg v_I$.

Изменяя положение горизонтальной оси II относительно первичного луча и подбирая отношение v_I/v_{II} , можно покрыть кристалл густой сетью витков, что будет свидетельствовать о последовательном принятии кристаллом разных ориентаций относительно первичного луча. Технические трудности возникают лишь при малых углах α , где ось II приближается к направлению первичного луча.

Приставку к дифрактометру, обеспечивающую вращение кристалла вокруг двух осей, нетрудно изготовить в лабораторных условиях. Вращение вокруг вертикальной оси I обеспечивает гониометр,

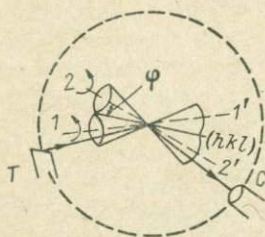


Рис. 7.8. Количество отражающих положений.

а вокруг горизонтальной оси II — моторчик, укрепленный на держателе образца.

Любая плоскость (hkl) четырежды занимает отражающее положение при вращении кристалла вокруг двух взаимно перпендикулярных осей (рис. 7.8): при положениях оси II 1, 2, 1' и 2'. Исключение составляют плоскости, параллельные оси II и перпендикулярные к ней, для которых таких ориентаций две. Если зафиксировано одно положение, то три остальных находят путем поворота оси II (и кристалла) вокруг оси гониометра I в сторону отражающей плоскости на углы 2φ , 180° и $180^\circ + 2\varphi$, где φ — угол между осью II и отражающей плоскостью (hkl) (рис. 7.8).

Особенности определения ориентировки кристаллов разных сингоний. Определение положения отражающей плоскости в пространстве по положению первичного и дифрагированного лучей тождественно для кристаллов любой симметрии. В частности, можно определить положение трех плоскостей (100), (010) и (001), которые попарно пересекаются по кристаллографическим осям [100], [010] и [001]. Некоторые особенности возникают за счет симметрии кристаллов.

В ортогональных (кубических, тетрагональных, ромбических) и гексагональных кристаллах обнаружение одной координатной плоскости дает положение соответствующей кристаллографической оси, а обнаружение двух таких плоскостей полностью определяет ориентировку кристалла. В моноклинных кристаллах лишь ось [010] может быть найдена по положению плоскости (010). Остальные оси моноклинного кристалла и все оси триклинного кристалла находят как линии пересечения координатных плоскостей.

Монокристалл каждого соединения требует индивидуального подхода при определении ориентировки. Анализ его дифракционной картины позволяет выбрать плоскость, ориентировку которой удобно определять в первую очередь. Такая плоскость должна давать несколько порядков достаточно интенсивных отражений, первое из которых должно располагаться на дебаеграмме по возможности обособленно.

Практические приемы. Например, требуется определить ориентировку неограниченного монокристалла пятиокси ванадия (V_2O_5) и совместить с осью гониометра первую кристаллографическую ось [100]. Съемку ведут на дифрактометре общего назначения (ДРОН-1, УРС-50И, УРС-50ИМ и др.) на медном излучении.

В дифракционной картине V_2O_5 (табл. 7.2) присутствуют несколько рефлексов типа $h00$. Из них наименьший угол отражения имеет интенсивный и однозначно индицируемый рефлекс 200.

ТАБЛИЦА 7.2

Дебаеграмма пятиокси ванадия

ASTM, 9-387; ромбическая сингония; $a = 11,51$, $b = 3,559$, $c = 4,371$ Å

hkl	J/J_1	d , Å	θ $CuK\alpha$	2θ $CuK\alpha$	hkl	J/J_1	d , Å	θ $CuK\alpha$	2θ $CuK\alpha$
200	40	5,76	7,69	15,38	401	7	2,405	18,70	37,40
001	100	4,38	10,14	20,28	002	17	2,185	20,66	41,32
101	35	4,09	10,86	21,72	102	11	2,147	21,04	42,08
201	7	3,48	12,80	25,60	202	13	2,042	22,18	44,36
110	90	3,40	13,10	26,20	411	17	1,992	22,77	45,54
400	65	2,88	15,53	31,06	600	25	1,919	23,69	47,38
011	35	2,76	16,22	32,44	302	17	1,900	23,94	47,88
111	15	2,687	16,67	33,34	012	13	1,864	24,43	48,86
310	40	2,610	17,18	34,36	112	5	1,840	24,77	49,54
211	7	2,492	18,02	36,04	020	3	1,778	25,69	51,38

Счетчик устанавливают в положение $2\theta_{200} = 15,38^\circ$. Образец независимо от счетчика выводят в крайнее положение к трубке α_{\min} (рис. 7.7). Скорость вращения образца $v_1 = 1$ градус/мин. Вкладыши у трубки широкие, вкладыш у счетчика отсутствует. Вращение вокруг оси II 2 об/мин. На ленте делают отметку о начале записи, после чего одновременно включают тумблеры движения образца и ленты. Записывают весь возможный интервал поворота образца от трубки до счетчика. При этом самописец регистрирует на ленте плавную линию фона и отдельные, обычно слабые, пики.

Ложные пики возникают, в частности, когда некоторые посторонние рефлексы имеют углы отражения, близкие к установленному на счетчике. Эти пики распознают по более высоким порядкам отражения.

Для зафиксированных на ленте пиков измеряют углы отражения. Образец поочередно возвращают на каждый из них. Поворотами кри-

стала вокруг каждой оси и небольшими подвижками счетчика выводят отражение на максимум.

Затем кристалл и счетчик скрепляют для синхронного вращения и счетчик устанавливают в положение более высокого порядка отражения $2\theta_{(400)} = 31,06^\circ$ (табл. 7.2). Уточняют юстировку кристалла. Перед счетчиком ставят вкладыши 1,0 мм, затем 0,5 мм ... и каждый раз выводят отражение на максимум подвижками кристалла и счетчика вокруг осей *I* и *II*. После этого скрепленные образец и счетчик устанавливают в положение следующего порядка отражения $2\theta_{600} = 47,38^\circ$ (табл. 7.2) и повторяют все операции по уточнению юстировки. Положение плоскости (100) найдено. Она расположена вертикально и составляет угол θ с падающим лучом (рис. 7.6).

Две другие координатные плоскости ромбического кристалла расположены под прямым углом к первой, т. е. вертикально и горизонтально. Для их идентификации устанавливают счетчик под углом $2\theta_{002} = 41,32^\circ$ (табл. 7.2) и выводят плоскость вертикального пинакоида в отражающее положение. Затем повторяют эту операцию при положении счетчика $2\theta_{020} = 51,38^\circ$ (табл. 7.2). В одном из этих случаев должен быть зафиксирован рефлекс и тем самым определена ориентировка кристалла.

По окончании юстировки счетчик устанавливают под углом $2\theta = 0$. При этом кристалл, скрепленный со счетчиком, займет положение, в котором отражающая плоскость (100) будет параллельна первичному лучу в вертикальной зоне, а нормальное к ней направление [100] окажется в горизонтальной плоскости под прямым углом к первичному лучу. В этом положении кристалл переклеивают вдоль [100] с помощью манипулятора *M* (рис. 7.6) и оставляют на несколько часов для подсыхания.

Клей подбирают двух сортов. Удобно первый раз (до определения ориентировки) приклеивать кристалл клеем БФ, а второй — силикатным. После переделки кристалл кладут в ацетон, где БФ растворяется, и кристалл остается приклеенным силикатным клеем вдоль требуемого направления.

§ 7.6. МОНОХРОМАТИЗАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

В дифрактометрии монокристаллов используют следующие способы получения монохроматического излучения: 1) монохроматизация от монокристалла; 2) β -фильтры; 3) сбалансированные α - β -фильтры; 4) в связи с появлением новых полупроводниковых детекторов рентгеновского излучения становится возможной монохроматизация излучения в электронной регистрирующей схеме. В отечественных дифрактометрах, в частности ДРОН-1, необходимо выбрать один из трех первых способов.

Монохроматизация при помощи плоского или изогнутого кристалла, расположенного на первичном пучке, наиболее надежна, при этом удается получить самое высокое отношение сигнал: фон. Однако светосила прибора для большинства кристаллов-монохроматоров уменьшается примерно на порядок, в связи с чем слабые рефлексы не удается регистрировать (при малом размере изучаемого кристалла) или удается измерять с большими погрешностями.

Наибольшая светосила получается на некоторых кристаллах графита.

Использование поглощающих β -фильтров является наиболее простым и, вероятно, наиболее распространенным методом монохроматизации. Для Мо-излучения используют Nb- или Zr-фильтры. Порошок металла или окисла тщательно смешивают со связкой, например полистиролом, и прессуют для получения равномерной пластинки. Фильтры, ослабляющие β -компоненту в 300—600 раз, ослабляют α -компоненту примерно в 3 раза. При использовании таких фильтров фон наиболее высокий. В то же время такой простой метод фильтрации позволяет измерить заданный набор интенсивностей с наибольшей скоростью.

Измеряемые на дифрактометре интенсивности рефлексов различаются на несколько порядков. Например, на практике от сферического кристалла ромбического пироксена диаметром 0,3 мм количество импульсов, накопленных за время поворота кристалла на $\omega = 2^\circ$, за 2 мин меняется для измеримых (ненулевых) рефлексов от 100 до 5 000 000, т. е. больше чем на 4 порядка. При этом сильное β -отражение (даже ослабленное в сотни раз) может совпадать со слабым α -отражением и во много раз исказить его интенсивность (что достаточно часто встречается на практике).

Существует метод монохроматизации, позволяющий без потери светосилы значительно уменьшить фон и исключить возможность измерения β -отражения в качестве α -отражения. Метод основан на использовании пары поглощающих фильтров, изготовленных из двух соседних элементов [1, 10]. Один из фильтров (Zr для Мо-излучения) имеет K -край поглощения между α - и β -линиями спектра молибдена, второй фильтр (Y для Мо-излучения) имеет K -край при больших длинах волн, чем α -линия молибдена. Первый фильтр селективно поглощает β -компоненту, второй — и α - и β -компоненты. В то же время поглощение соседних элементов в областях спектра, далеких от K -краев поглощения, практически одинаково. Это дает возможность подобрать (сбалансировать) два фильтра так, чтобы разность интенсивностей, измеренных с ними, давала бы интенсивность рефлекса, связанную только с α -компонентой спектра.

Процедура балансировки фильтров состоит в следующем.

1. На основе вычисленных плотностей Zr и Y (19,06 и 20,42 мг/см² по [1]) приготавливают максимально однородные по площади пластинки из ZrO₂ и Y₂O₃ на связке. Эти фильтры закрепляются в обойме для α - β -фильтров. Балансировку можно проводить предварительно, используя держатель плоских образцов и пластинку кварца. Плотность используемых α - β -фильтров такова, что поглощается примерно 50% α -компоненты.

2. Добиваются равенства интенсивности β -пика, измеренного с α - и β -фильтрами, немного изменяя толщину одного из них. Этого можно добиться или наклоняя фильтр к пучку, или уменьшая его толщину, притирая на бруске или на тонком абразивном порошке.

3. При условии равенства поглощения β -линии, поглощение в длинноволновой части спектра оказывается несколько несбалансированным. Для выравнивания поглощения в этой части спектра необходимо добавить к Y-фильтру легкий элемент. На практике удобно использовать алюминиевую

фольгу, 2—3 слоя которой позволяют выровнять поглощение для длин волн больше 0,8 Å. При этом балансировка поглощения β -линии не сбивается, так как поглощение β -излучения таким легким элементом, как алюминий, очень мало.

Работа со сбалансированными фильтрами требует выполнения всех операций по измерению рефлексов и фона дважды: с одним и вторым фильтрами, однако во многих случаях это оправдывается повышением надежности измерений, уменьшением фона и некоторым увеличением светосилы по сравнению с β -фильтром. На рис. 7.9 показан спектр молибдена в виде разности между измерениями

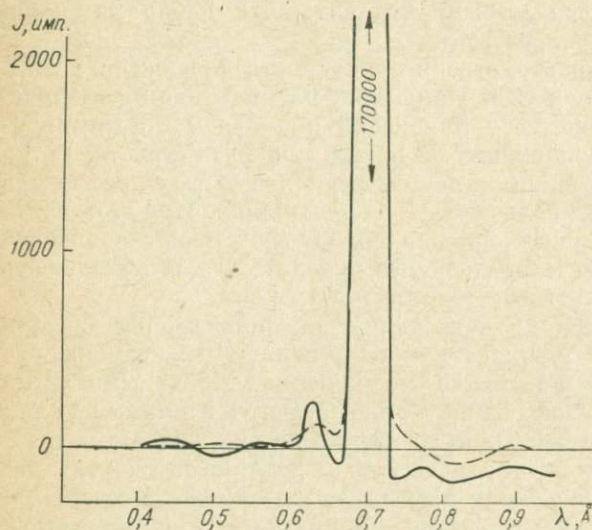


Рис. 7.9. Спектр Мо-трубки, полученный отражением от плоскости $10\bar{1}1$ кварца после фильтрации сбалансированными Zr—Y-фильтрами. Сплошная кривая — разность между измерениями с Zr- и Y-фильтрами после выравнивания поглощения ими MoK_{β} -компоненты спектра. Пунктирная кривая — аналогичная разность после добавления к Y-фильтру двух слоев алюминиевой фольги.

с α - и β -фильтрами, полученный от плоскости $(10\bar{1}1)$ кварца. Из рисунка видно, что при работе со сбалансированными фильтрами используется только узкий спектральный интервал, близкий к MoK_{α} -излучению.

Электронная регистрирующая схема стоек ССД, используемых в дифрактометре ДРОН-1, обладает некоторым мертвым временем. В связи с этим при больших скоростях счета часть рентгеновских квантов, попавших в счетчик, не регистрируется, доля «просчетов» растет при увеличении интенсивности [6]. Опасность искажения больших интенсивностей из-за потерь счета требует определения для каждого прибора, используемого для измерения интенсивностей, линейной области счета и калибровки фильтров-ослабителей. В качестве последних удобно использовать 1 или 2 слоя никелевой фольги толщиной около 0,2 мм. Коэффициент ослабления при этом будет 7—10 для одного слоя и 50—100 для двух. Пластинки фольги закрепляются в одной или двух щелях-вкладышах шириной 4 мм, которые используются при измерениях интенсивности. При необходимости использовать фильтр-ослабитель вкладыш без фольги перед

счетчиком заменяется аналогичным вкладышем с одним или двумя слоями фольги. Согласно литературным данным [6] и нашему опыту линейная область счета для стоек ССД не превышает 5000 имп./сек. Если интенсивность рефлекса в максимуме превышает предел линейности счета, необходимо вводить фильтр-ослабитель, чтобы измеряемая интенсивность не выходила за пределы линейной области.

Определение линейной области счета и коэффициента ослабления фильтра-ослабителя легко можно выполнить самим. Выбирают сильное отражение, например с максимальной интенсивностью 100 000 имп./сек. Поворачивают кристалл, увеличивая интенсивность от 50 имп./сек шагами в 1,5—3 раза. При каждом положении кристалла пересчетным устройством измеряют интенсивность за определенное время с фильтром-ослабителем и без него. Время измерения можно менять для разных интенсивностей, чтобы получать одинаковые порядки накопленных импульсов. Отношение числа импульсов, накопленных без фильтра-ослабителя, к числу импульсов с фильтром будет постоянно в пределах линейной области счета и равно коэффициенту ослабления. За пределами линейной области это отношение постепенно уменьшается по мере роста числа незарегистрированных импульсов. По изменению этого отношения просто вычислить долю потерь счета при разных интенсивностях. Коэффициент ослабления нужно определять с максимальной точностью, вычисляя среднее из многих измерений в пределах линейной области, так как измеренную с фильтром-ослабителем интенсивность сильных рефлексов умножают на коэффициент ослабления.

§ 7.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ

На дифрактометре можно достаточно точно и быстро измерить линейные и угловые параметры обратной решетки, если они не были определены предварительно по порошковой пробе. Точность определения параметров в монокристалльных камерах недостаточна для вычисления установочных углов и для точного вычисления межатомных расстояний при современных структурных работах. При определении параметров на дифрактометре нужно соблюдать жесткие требования к центрировке и юстировке кристалла.

Измерения линейных и угловых параметров a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* удобно выполнять в трех установках кристалла, когда с осью вращения совпадают 3 оси прямой решетки, по углам 2θ рефлексов ($h00$), ($0k0$), ($00l$) и по соответствующим углам образца ω . Желательно использовать самые высокие порядки отражений, однако нужно учитывать их интенсивность. Например, наблюдаются рефлексы 020, 040, 060, 080, 0100, из них 020, 040 и 080 — сильные, а 060 и 0100 — слабые. В этом случае целесообразно использовать рефлекс 080, так как положение сильного рефлекса может быть определено значительно точнее, чем слабого.

Измерения углов 2θ и ω производятся при щели счетчика шириной 0,25 или 0,5 мм. При независимых поворотах кристалла и счетчика добавляются максимальной интенсивности для α_1 - и α_2 -компонент дублета (расщепление $\alpha_1 - \alpha_2$ для монокристаллов обычно наблюдается начиная с углов $2\theta = 20 \div 30^\circ$). Измерения повторяют, повернув кристалл на 180° , и, если они отличаются от ранее измеренных, уточняют центрировку и юстировку кристалла. Весь цикл

измерений межплоскостного расстояния повторяют для отрицательных углов счетчика и вычисляют среднее для положительных и отрицательных углов $2\theta = \Upsilon$ (чтобы учесть поправку на нулевое положение счетчика). Величина, обратная межплоскостному расстоянию d_{010} , будет параметром b^* . Среднее между отсчетами по шкале образца для положительных и отрицательных углов счетчика дает точное значение угла ω , при котором ось b^* располагается перпендикулярно к первичному пучку.

Процедуру определения параметров триклинного кристалла рассмотрим на примере бабингтонита.

В основной установке с осью вращения совмещена ось a кристалла. Параметр c^* определен по рефлексу (008):

$$\alpha_1 \begin{cases} \Upsilon = +50,66^\circ; & \omega = 92,37^\circ; & J = 200 \text{ имп./сек}; \\ \Upsilon = -50,49^\circ; & \omega = 42,03^\circ; & J = 200 \text{ имп./сек}; \end{cases}$$

$$\alpha_2 \begin{cases} \Upsilon = +50,95^\circ; & \omega = 92,51^\circ; & J = 100 \text{ имп./сек}; \\ \Upsilon = -50,51^\circ; & \omega = 41,85^\circ; & J = 100 \text{ имп./сек}; \end{cases}$$

$$2\theta_{\alpha_1} = 50,425; \quad d_{008} = 0,8325;$$

$$2\theta_{\alpha_2} = 50,73; \quad d_{008} = 0,8328;$$

$$d_{001} = 6,661 \pm 0,002 \text{ \AA};$$

$$c^* = 0,15013 \text{ \AA}^{-1}.$$

Ось c^* расположена по пучку при $\omega = 157,20 \pm 0,03^\circ$. Аналогично по рефлексу 0.10.0 определено $d_{010} = 11,252 \pm 0,007 \text{ \AA}$ и $b^* = 0,08887 \text{ \AA}^{-1}$, установлено, что ось b^* расположена по пучку при $\omega = 69,84 \pm 0,03^\circ$. Простая разность отсчетов по шкале образца дает нам с высокой точностью значение угла

$$\alpha^* = 157,20^\circ - 69,84^\circ = 87,36 \pm 0,05^\circ.$$

Такой метод определения угловых параметров обратной решетки по прямым отсчетам на шкале гониометра, несомненно, является наиболее надежным и точным.

Аналогичным методом в двух других установках кристалла с осями b и c , совмещенными с осью ω , определены остальные параметры обратной решетки: $a^* = 0,1443 \text{ \AA}^{-1}$; $b^* = 0,08887 \text{ \AA}^{-1}$; $c^* = 0,15013 \text{ \AA}^{-1}$; $\alpha^* = 92^\circ 38'$; $\beta^* = 87^\circ 18'$; $\gamma^* = 67^\circ 52'$; $V^* = 0,001777 \text{ \AA}^{-3}$.

По известным формулам рентгеновской кристаллографии (табл.4.2) вычислены параметры прямой решетки: $a = 7,50 \text{ \AA}$; $b = 12,48 \text{ \AA}$; $c = 6,68 \text{ \AA}$; $\alpha = 86^\circ 03'$; $\beta = 93^\circ 59'$; $\gamma = 112^\circ 19'$; $V = 562,7 \text{ \AA}^3$.

При измерениях высоких порядков отражений от монокристаллов достижима точность порядка 0,05%.

§ 7.8. ВЫЧИСЛЕНИЕ УСТАНОВОЧНЫХ УГЛОВ

Установочные углы для метода перпендикулярного пучка определяются следующими формулами [3, 5, 9]:

$$\left. \begin{aligned} \sin \nu &= \zeta \lambda; \\ \cos \Gamma &= \frac{2 - \zeta^2 - \xi^2}{2\sqrt{1 - \zeta^2}}; \\ \omega &= \rho + \varphi; \\ \sin \rho &= \frac{\zeta^2 + \xi^2}{2|\xi|}, \end{aligned} \right\} \quad (7.6)$$

где Γ — установочный угол счетчика; ω — установочный угол кристалла; ξ — горизонтальная составляющая вектора обратной решетки в масштабе λ ; ζ — вертикальная составляющая этого вектора; ν — угол наклона счетчика к горизонтальной плоскости; φ — угол в горизонтальной плоскости между ξ и первичным пучком в исходной установке кристалла (обычно ось c совпадает с осью вращения, ось a^* — по первичному пучку); ρ — угол в горизонтальной плоскости между ξ и первичным пучком в отражающем положении кристалла (рис. 7.10).

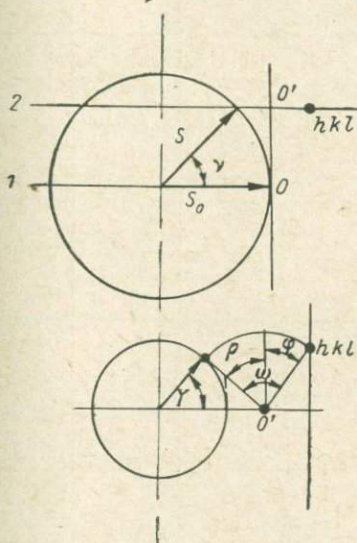


Рис. 7.10. Обратная решетка и установочные углы для метода перпендикулярного пучка (по [5]).

Для регистрации рефлекса hkl необходимо наклонить счетчик на угол ν и повернуть его на угол Γ , кристалл повернуть на угол $\omega = \rho + \varphi$. Еловые плоскости: 1 — нулевая; 2 — n -я.

Эти формулы преобразуются к виду, удобному для вычислений [3, 7]:

$$\sin \nu = \frac{l\lambda}{c} \quad (7.7)$$

(при вращении кристалла вокруг оси c);

$$\Gamma = \arccos \frac{1 - A_1 h^2 - A_2 k^2 - A_3 l^2 - A_4 hk - A_5 hl - A_6 kl}{\sqrt{1 - P_3 l^2}}; \quad (7.8)$$

$$\begin{aligned} \omega &= \arcsin \frac{A_1 h^2 + A_2 k^2 + A_3 l^2 + A_4 hk + A_5 hl + A_6 kl}{(B_1 h^2 + B_2 k^2 + B_3 l^2 + B_4 hk + B_5 hl + B_6 kl)^{1/2}} + \\ &+ \arctg \frac{C_1 h + C_2 k + C_3 l}{D_1 h + D_2 k + D_3 l}. \end{aligned} \quad (7.9)$$

ТАБЛИЦА 7.3

Значения коэффициентов при вычислении установочных углов для различных

Система ориентировка кристалла	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
Триклинная, ось вращения c , ось a^* по пучку	$\frac{\lambda^2}{2} a^{*2}$	$\frac{\lambda^2}{2} b^{*2}$	$\frac{\lambda^2}{2} (\cos^2 \alpha^* - 2 \cos \alpha^* \times \cos \beta^* \cos \gamma^* + \cos^2 \beta^*)$	$\lambda^2 a^* b^* \times \cos \gamma^*$	$\lambda^2 a^* c^* \times \cos \beta^*$
Моноклиная, ось вращения c , ось a^* по пучку	$\frac{\lambda^2}{2} a^{*2}$	$\frac{\lambda^2}{2} b^{*2}$	0	$\lambda^2 a^* b^* \times \cos \gamma^*$	0
Моноклиная, ось вращения b , ось c^* по пучку	$\frac{\lambda^2}{2} a^{*2}$	$\frac{\lambda^2}{2} b^{*2} \times \cos^2 \gamma^*$	$\frac{\lambda^2}{2} c^{*2}$	$\lambda^2 a^* b^* \times \cos \gamma^*$	0
Гексагональная, ось вращения c , ось a^* по пучку	$\frac{\lambda^2}{2} a^{*2}$	$\frac{\lambda^2}{2} a^{*2}$	0	$\frac{\lambda^2}{2} a^{*2}$	0
Гексагональная, ось вращения b , ось c^* по пучку	$\frac{\lambda^2}{2} a^{*2}$	$\frac{\lambda^2}{8} b^{*2}$	$\frac{\lambda^2}{2} c^{*2}$	$\frac{\lambda^2}{2} a^* b^*$	0
Тетрагональная, ось вращения c , ось a^* по пучку	$\frac{\lambda^2}{2} a^{*2}$	$\frac{\lambda^2}{2} a^{*2}$	0	0	0
Тетрагональная, ось вращения b , ось c^* по пучку	$\frac{\lambda^2}{2} a^{*2}$	0	$\frac{\lambda^2}{2} c^{*2}$	0	0
Ромбическая, ось вращения c , ось a^* по пучку	$\frac{\lambda^2}{2} a^{*2}$	$\frac{\lambda^2}{2} b^{*2}$	$\frac{\lambda^2}{2} c^{*2}$	0	0
Кубическая, ось вращения a	$\frac{\lambda^2}{2} a^{*2}$	$\frac{\lambda^2}{2} a^{*2}$	0	0	0

кристаллических систем

A_6	C_1	C_2	C_3	D_1	D_2	D_3	P_3
$\lambda^2 b^* c^* \times \cos \alpha^*$	0	$b^* \sin \gamma^*$	$c^* \left(\frac{\cos \alpha^*}{\sin \gamma^*} - \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^*}{\sin \gamma^*} \right)$	a^*	$b^* \cos \gamma^*$	$c^* \cos \beta^*$	$\frac{\lambda^2}{c^2}$
0	0	$b^* \sin \gamma^*$	0	a^*	$b^* \cos \gamma^*$	0	$\frac{\lambda^2}{c^2}$
0	a^*	$b^* \cos \gamma^*$	0	0	0	c^*	$\frac{\lambda^2}{b^2}$
0	0	$\sqrt{3} b^*$	0	$2a^*$	b^*	0	$\frac{\lambda^2}{c^2}$
0	a^*	$\frac{b^*}{2}$	0	0	0	c^*	$\frac{\lambda^2}{b^2}$
0	0	1	0	1	0	0	$\frac{\lambda^2}{c^2}$
0	a^*	0	0	0	0	c^*	$\frac{\lambda^2}{a^2}$
0	0	b^*	0	a^*	0	0	$\frac{\lambda^2}{c^2}$
0	0	1	0	1	0	0	$\frac{\lambda^2}{a^2}$

Значения коэффициентов в формулах (7.8) и (7.9) A_1, A_2, \dots, P_3 могут быть вычислены на основе табл. 7.3 [3, 8]. Коэффициенты $B_i = 2A_i$.

Подсчеты углов γ и ω для различных индексов hkl при известных параметрах элементарной ячейки по формулам (7.8) и (7.9) обычно выполняются на ЭВМ. При этом необходимо задать 25 чисел: $H_n, K_n, L_n, H_k, K_k, L_k, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6, B_1, B_2, B_3, B_4, B_5, B_6, C_1, C_2, C_3, D_1, D_2, D_3, P_3$. Первые 6 чисел — начальные и конечные значения индексов hkl , для которых вычисляются углы, остальные — коэффициенты формул (7.8) и (7.9) (табл. 7.3).

Пример. Триклинный кристалл бабингтонита, параметры ячейки которого были приведены в § 7.7. С осью вращения совмещена ось a прямой решетки,

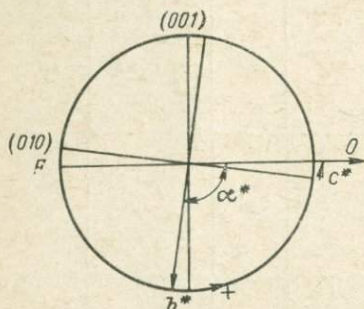


Рис. 7.11. Расположение плоскостей (001) и (010) и осей b^* и c^* относительно первичного пучка FO в триклинном кристалле.

Показан выбор угла α^* , согласующийся с вычислениями установочных углов.

по пучку расположена ось c^* обратной решетки. Изменяя наименование осей и углов, получаем из табл. 7.3 следующие значения коэффициентов в формулах (7.8) и (7.9):

$$A_1 = \frac{\lambda^2 c^{*2}}{2}; \quad A_2 = \frac{\lambda^2 b^{*2}}{2}; \quad A_3 = \frac{\lambda^2 a^{*2}}{2}; \quad A_4 = \lambda^2 c^* b^* \cos \alpha^*;$$

$$A_5 = \lambda^2 c^* a^* \cos \beta^*; \quad A_6 = \lambda^2 b^* a^* \cos \gamma^*; \quad B_1 = \lambda^2 c^{*2};$$

$$B_2 = \lambda^2 b^{*2}; \quad B_3 = \frac{\lambda^2 a^{*2}}{\sin^2 \alpha^*} (\cos^2 \gamma^* + \cos^2 \beta^* - 2 \cos \gamma^* \cos \beta^* \cos \alpha^*);$$

$$B_4 = 2\lambda^2 c^* b^* \cos \alpha^*; \quad B_5 = 2\lambda^2 c^* a^* \cos \beta^*; \quad B_6 = 2\lambda^2 b^* a^* \cos \gamma^*;$$

$$C_1 = 0; \quad C_2 = b^* \sin \alpha^*; \quad C_3 = a^* \left(\frac{\cos \gamma^* - \cos \beta^* \cos \alpha^*}{\sin \alpha^*} \right);$$

$$D_1 = c^*; \quad D_2 = b^* \cos \alpha^*; \quad D_3 = a^* \cos \beta^*; \quad P_3 = \frac{\lambda^2}{a^2}.$$

(В данном случае h — слоевой индекс, k — индекс ряда, l — бегущий.)

Заданы для вычислений следующие 25 чисел:

-10, -18, 0, +10, +18, +8, +0,005669, +0,001986, +0,005237,
-0,000308, +0,0005133, +0,00243, +0,011338, +0,003973, +0,001530,
-0,000616, +0,001027, +0,004860, 0, 0,08877, 0,05473, 0,15013, -0,004079,
+0,0068, +0,008943.

(При этом планировались измерения интенсивности до $\sin \theta/\lambda = 0,75$, в связи с чем и выбраны предельные значения h, k, l .)

Углы α^*, β^* и γ^* выбирают острыми или тупыми, учитывая ориентировку кристалла. Например, в случае бабингтонита, если задать угол $\alpha^* = 87,36^\circ$, как это получается по разности отсчетов по шкале ω , то в стандартной установке

установочные углы для рефлексов $0k0$ будут вычисляться как $\alpha^* + \theta$ (табл. 7.3) ($\text{arctg}(\sin \alpha^*/\cos \alpha^*) + \rho$), т. е. начиная с $87,36^\circ$, тогда как из рис. 7.11 видно, что начинать следует с $92,64^\circ$. Ось b^* может быть совмещена с первичным пучком при поворотах $+92,64^\circ$ или $-87,36^\circ$. Угол ρ всегда вычисляется положительным, и, следовательно, выбор угла $\alpha^* = 92,64^\circ$ здесь однозначно определяется установкой кристалла.

В табл. 7.4 приведены вычисленные значения углов для рефлексов типа $4k3$ и $4k\bar{3}$ бабингтонита.

ТАБЛИЦА 7.4

Вычисленные углы Υ и ω для рефлексов $4k3$ и $4k\bar{3}$ бабингтонита

$l=+3$						$l=-3$					
h	Υ	ω	h	Υ	ω	h	Υ	ω	h	Υ	ω
-18	66,19	-31,74				-18	63,07	110,90			
-17	62,01	-32,35				-17	58,90	108,02			
-16	57,95	-32,72				-16	54,84	105,08			
-15	54,01	-32,83				-15	50,88	102,06			
-14	50,18	-32,62				-14	47,03	98,91			
-13	46,46	-32,06	+13	63,78	108,26	-13	43,27	95,60	+13	64,59	-35,08
-12	42,86	-31,07	+12	59,67	105,23	-12	39,62	92,07	+12	60,38	-35,83
-11	39,39	-29,56	+11	55,68	102,12	-11	36,09	88,26	+11	56,28	-36,35
-10	36,06	-27,43	+10	51,80	98,91	-10	32,68	84,08	+10	52,29	-36,61
-9	32,90	-24,54	+9	48,04	95,55	-9	29,43	79,40	+9	48,40	-36,58
-8	29,93	-20,73	+8	44,39	92,01	-8	26,37	74,05	+8	44,61	-36,19
-7	27,21	-15,83	+7	40,86	88,23	-7	23,57	67,83	+7	40,92	-35,37
-6	24,81	-9,64	+6	37,47	84,14	-6	21,09	60,45	+6	37,34	-34,03
-5	22,80	-2,07	+5	34,24	79,66	-5	19,07	51,66	+5	33,89	-32,04
-4	21,31	6,84	+4	31,17	74,68	-4	17,65	41,29	+4	30,58	-29,23
-3	20,42	16,78	+3	28,34	69,06	-3	16,97	29,57	+3	27,44	-25,39
-2	20,22	27,19	+2	25,79	62,65	-2	17,12	17,25	+2	24,54	-20,25
-1	20,72	37,40	+1	23,60	55,28	-1	18,08	5,43	+1	21,93	-13,53
0	21,88	46,86				0	19,73	-4,97			

Небольшие погрешности в параметрах могут привести в некоторых случаях к большим отклонениям в установочных углах, особенно угле ω при больших ν и малых Υ , когда значение $\text{tg } \phi$ определяется отношением двух малых по абсолютной величине разностей.

К вычисленным углам ω нужно прибавлять 90° для положительных значений l , соответствующих положительному направлению оси c^* , ориентированной по пучку в основной установке в данном случае, и вычитать 90° для отрицательных значений l .

В зависимости от симметрии измеряемой плоскости обратной решетки все неэквивалентные рефлексы могут быть зарегистрированы в интервале углов ω , составляющем долю полной окружности. Для получения установочных углов ω , изменяющихся в этих пределах, нужно задать в первых шести числах также и отрицательные значения h и k и выбирать среди углов ω для эквивалентных отражений наиболее удобный.

§ 7.9. ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ

Перед началом измерений интенсивности дифракционных пиков необходимо подобрать режим работы счетной стойки. Обычно для Mo- и Cu-излучения используют коэффициент усиления 0,3—0,4 (т. е. 1500—2000). Выбирают отражение средней интенсивности, ставят «ширину окна» 20 в, меняют величину «начального порога» на АДД-1; изменяя при каждом значении начального порога напряжение на счетчике, добиваются максимальной интенсивности. Определяют при каждом значении начального порога и соответствующем значении напряжения отношение интенсивности рефлекса к фону, выбирают такое значение начального порога и напряжения, когда это отношение максимально. Аналогичный подбор можно выполнить при другом коэффициенте усиления и, сравнив результаты, выбрать лучшие. Обычные условия работы: трубка БСВ-10 с молибденовым анодом, 40 кв, 10—20 ма, счетчик СРС-1-0 (ФЭУ-35А), напряжение 800 в, коэффициент усиления 0,4, ширина окна 20 в, начальный порог 17 в. В зависимости от используемого излучения, кристалл-сцинтиллятора, ФЭУ, характеристик счетной стойки эти наилучшие условия работы могут изменяться в значительных пределах.

В некоторых случаях дискриминатор работает нестабильно, так что если подавать на его вход импульсы стандартной амплитуды от генератора, то они будут проходить через дискриминатор при разных значениях порогов в разное время. В этих условиях стабильность измерений можно повысить (разумеется, за счет повышения фона), если поставить переключатель в интегральный режим работы дискриминатора и переключателями начального и конечного порогов увеличить окно.

При использовании ω -метода счетчик с широкой щелью (обычно 4×4 мм) неподвижен, а кристалл во время измерения вращается мотором гониометра и проходит через отражающее положение. На практике поступают следующим образом.

1. Устанавливают вычисленный угол Γ .
2. Переключив гониометр на шкалу образца, устанавливают вычисленный угол ω . Поворачивая кристалл в небольших пределах по оси ω , наблюдают за интенсиетром и глазком дискриминатора, чтобы установить положение и величину максимума. Если максимум не наблюдается, то проводить измерение не стоит, так как глаз при небольшом навыке легко фиксирует даже малое увеличение частоты импульсов в глазке по сравнению с фоном. Если величина максимума больше предела линейной области счета (порядка 5000 имп./сек), вводится фильтр-ослабитель.
3. Кристалл выводят из отражающего положения поворотом на некоторый угол $\Delta\omega/2$, после чего одновременно включают мотор гониометра и пересчетное устройство.
4. После того как кристалл повернется на угол $\Delta\omega$, пересчетное устройство и мотор останавливают, число накопленных импульсов или автоматически печатается, или записывается на ленте с вычисленными установочными углами.

Величина поворота кристалла $\Delta\omega$, необходимая для измерения интегральной интенсивности, зависит от размера фокуса трубки, размера кристалла, угла расходимости первичного пучка, угла мозаичности кристалла, интенсивности рефлекса, углов Γ и ν и др.

Наиболее удобно определять этот угол на практике при установке кристалла в отражающее положение, так как необходимые интервалы меняются для разных отражений и их предварительная надежная оценка затруднительна. При измерениях устанавливают некоторый стандартный интервал, достаточный для большинства отражений,

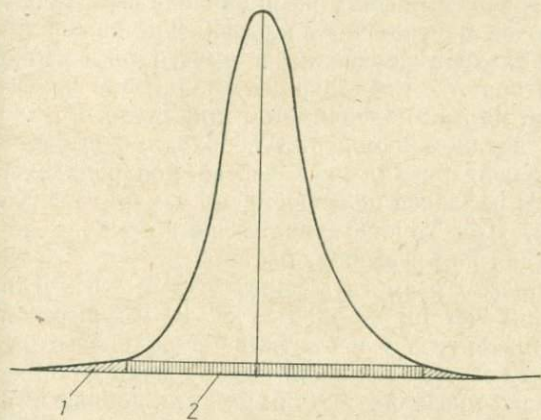


Рис. 7.12. Профиль дифракционного пика.

Заштрихованы области, которые не измеряются при разных вариантах учета фона: 1 — область, которая может быть не измерена при учете фона вдали от максимумов; 1 + 2 — области, которые могут быть не измерены при учете фона вблизи максимума.

например $\omega = 1 \div 2^\circ$. Этот интервал увеличивают в случае необходимости. При больших углах ν ($30-40^\circ$) и малых Γ ($5-10^\circ$) его требуется увеличивать в несколько раз. Угловым интервалом $\Delta\omega$ поворота кристалла и, следовательно, временем измерения рефлекса необходимо фиксировать вместе с накопленным количеством импульсов для учета фона.

Часто практикуется, особенно при измерениях на автоматических дифрактометрах, учет фона по обе стороны от пика. Это значительно увеличивает время измерений без большого выигрыша в точности. В связи с этим при ручной работе можно рекомендовать способ учета фона, состоящий в построении для каждого слоя кривой фона, измеренного через $\Gamma = 2 \div 5^\circ$ за определенное время. Этот способ позволяет заметно повысить производительность, доводя ее в благоприятных случаях до 25—30 ненулевых отражений в час. В то же время такой способ оценки фона нельзя считать менее точным, чем измерения вблизи каждого рефлекса.

На рис. 7.12 показаны области под пиком, которые могут быть не измерены при двух вариантах учета фона, если интервал поворота кристалла определен не совсем точно или пики, соответствующие двум разным рефлексам, частично перекрываются при больших

размерах ячейки. Область 1 соответствует возможной погрешности в определении интегральной интенсивности при учете фона в виде кривой, построенной по измерениям вдали от пиков. Возможная погрешность при измерении фона вблизи пика при неправильном выборе интервала или частичном перекрытии пиков соответствует сумме областей 1 и 2.

На практике при интенсивностях измеряемых рефлексов от 100 до 5 000 000 импульсов, накопленных за 1—2 мин измерения, величина фона, измеренная за 100 сек, меняется для разных углов γ от 1000 до 100 для β -фильтра и в 2—3 раза меньше при использовании сбалансированных фильтров.

При работе со сбалансированными фильтрами сначала выполняют измерение с β -фильтром, потом переключают направление движения гониометра, обойму для фильтров переводят в другое положение до упора, и измерение повторяют с α -фильтром. Аналогично поступают и при измерении фона, но при неподвижном кристалле.

На каждом слое перед началом измерений необходимо выбрать сильное отражение для использования в качестве контрольного. Интенсивность контрольного рефлекса целесообразно измерять через 0,5—1 ч для учета дрейфа. При хорошо работающем приборе поправка на дрейф в течение дня не превышает 5%.

Дугу счетчика целесообразно разметить через $\nu = 2 \div 5^\circ$. Для измерения следующего слоя счетчик со щелью 8—10 мм высотой устанавливают на вычисленный угол ν и отыскивают сильное отражение, относящееся к новому слою. Уменьшая высоту щели до 0,5—1 мм и перемещая в небольших пределах счетчик по дуге, добиваются максимальной интенсивности рефлекса, после чего ставят высоту щели 4 мм и продолжают измерения на новом слое.

На новом слое необходимо проверить нулевое положение счетчика для внесения поправки в вычисленный угол γ . Оно определяется как полусумма значений γ , измеренных для отражения от одной и той же плоскости в области положительных и отрицательных углов счетчика со щелью 0,25 мм или 0,5 мм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляева И. А. Расчет дифференциальных фильтров для аппаратуры бескристалльного рентгеноспектрального анализа. — В кн.: Аппаратура и методы рентген. анализа. Вып. 3. Л., 1968, с. 79—87.
2. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1964. 863 с.
3. Смолин Ю. И. Определение структур кристаллических силикатов и германатов с использованием точных методов оценки интенсивности рентгеновских отражений. — Автореф. докт. дисс. Л., 1973. 32 с. (Ин-т химии стекла АН СССР).
4. Смолин Ю. И., Шепелев Ю. Ф. К вопросу об учете поглощения рентгеновских лучей в кристаллах, механически обработанных до сферы или цилиндра. — «Кристаллография», 1968, т. 13, № 3, с. 384—389.

5. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М., Физматгиз, 1963. 1380 с.
6. Хейкер Д. М., Мырин В. А., Яковлев И. И. Методика точных измерений интегральных интенсивностей отражений от монокристаллов в дифрактометре общего назначения. — В кн.: Аппаратура и методы рентген. анализа. Вып. 1. Л., 1967, с. 39—62.
7. Хейкер Д. М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. Л., «Машиностроение», 1973. 256 с.
8. Bond W. L. Equi-inclination Weissenberg intensity correction factors for absorption in spheres and cylinders and for crystal monochromatized radiation. — Acta Cryst., 1959, 12, p. 375.
9. Buerger M. J. Crystal-structure analysis. N. Y. — Ld., Wiley, 1960. 668 p.
10. Young R. A. Balanced filters for X-ray diffractometry. — Z. Kristall., 1963, Bd. 118, S. 233.

ВВЕДЕНИЕ В МЕТОДЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

§ 8.1. СТРУКТУРНАЯ АМПЛИТУДА

Интегральная интенсивность

Под интенсивностью излучения понимают энергию, проходящую вдоль пучка в единицу времени, в расчете на его единичное поперечное сечение. Суммирование переменной интенсивности по всему сечению лучевого потока дает величину, которую принято называть интегральной интенсивностью. Эта величина является, по существу, мощностью дифрагированного пучка. Между интегральными интенсивностями и координатами рассеивающих частиц в элементарной ячейке кристалла существует однозначное соответствие, которое используется при установлении координат атомов.

В большинстве случаев с помощью измерений устанавливают значения интегральных интенсивностей в относительной шкале. Экспериментально это осуществляется путем определения площади дифракционного пика или непосредственным счетом импульсов (см. § 7.4 и § 2.2). При использовании фотометода проводится измерение почернений и их сравнение с марками почернения (см. § 6.4). Существуют интегрирующие рентгенометры, особое движение кассеты которых позволяет получать рефлексы, постоянные по плотности почернения. Опыт показывает, что визуальная оценка почернений с использованием марок дает приемлемые результаты для расшифровки структур.

Определение структурных факторов из интенсивностей дифракционных максимумов

Зависимость интегральной интенсивности дифрагированного луча от структуры кристалла выражается через структурный фактор (рис. 8.1) [7]:

$$\begin{aligned}
 |F(hkl)|^2 &= A^2 + B^2; \\
 \left. \begin{aligned}
 A &= \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j); \\
 B &= \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j),
 \end{aligned} \right\} \quad (8.1)
 \end{aligned}$$

где f_j $[(\sin \theta)/\lambda]$ — атомная амплитуда рассеяния; x_j , y_j , z_j — координаты j -го атома; N — общее число атомов в элементарной ячейке.

Эта зависимость выражается формулой [7]

$$J_{\text{отн}}(hkl) = |F_{\circ}(hkl)|^2 LPnTAU, \quad (8.2)$$

где L — фактор интегральности; P — поляризационный; n — повторяемости; T — температурный; A — пропускания; U — экстинкции.

Для получения $|F_{\circ}(hkl)|^2$ в абсолютной шкале вводится нормировочный множитель.

Поляризационный фактор $P = (1 + \cos^2 2\theta)/2$ (рис. 8.2). Учитывает зависимость интенсивности лучей, рассеянных каждым электроном, от угла 2θ . Формула справедлива для неполяризованного излучения от рентгеновской трубки. При использовании кристаллического монохроматора, вызывающего поляризацию излучения, она непригодна.

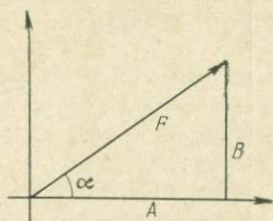


Рис. 8.1. Графическое изображение F -функции.

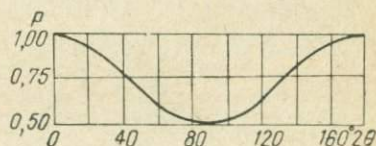


Рис. 8.2. Зависимость поляризационного множителя P от угла дифракции 2θ .

Фактор интегральности (Лоренца). Возникает в связи с использованием интегральной интенсивности. Формула для этого фактора получается из рассмотрения кинематики пересечения сферы отражения узлом обратной решетки конечного размера. Фактор Лоренца зависит от угла рассеяния 2θ и геометрии съемки.

Поляризационный и интегральный факторы объединяют в один угловой множитель LP (табл. 8.1). Для случаев, когда угловой фактор зависит только от угла 2θ , имеются таблицы [16, т 2, с. 268—273; 6, с. 330—334]. В случае эквинаклонного метода Вейсенберга значение этой функции можно получить с помощью сетки кривых [7, с. 57—59].

Фактор повторяемости. На рентгенограммах возможно наложение нескольких дифракционных рефлексов, обусловленное симметрией кристаллов. В методе порошка фактор повторяемости равен числу граней центросимметричной простой формы, символ которой соответствует дифракционным индексам рефлекса [4, с. 142—147; 2, с. 208]. В методе вращения фактор повторяемости определяется числом граней центросимметричной простой формы, равнонаклонных к оси вращения. Для рефлексов нулевой слоевой линии он увеличен по сравнению с этим числом еще в два раза, так как через каждую половину оборота возникают тождественные дифракционные пучки,

ТАБЛИЦА 8.1

Множители LP для разных методов съемки

Метод	LP
Дебая	$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$
$\mu \neq \nu$ Де-Ионга (камера КФОР)	$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \mu \cos \nu \sin \tau}$
$\mu = -\nu$ Вайсенберга, эквинаклонная схема (камера РГНС)	$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos^2 \mu \sin \tau}$
$\mu = \nu$ Де-Ионга, нулевая плоскость (камера КФОР)	
$\mu = 0$ Вращения, колебания (камера РКВ-86, РК ОП, КРОН) Вайсенберга, схема перпендикулярного пучка	$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \nu \sin \tau}$
$\mu = \nu = 0; \tau = 2\theta$ Вайсенберга, нулевая плоскость	$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$

формирующие один и тот же рефлекс. Для ненулевых слоевых аналогичные лучи дают рефлексы на n -й и $(-n)$ -й слоевых линиях. В рентгенометрических методах фактор повторяемости равен единице.

Температурный фактор. Тепловые колебания в кристалле заключаются в отклонениях атомов от положений равновесия. Эти отклонения возрастают с повышением температуры. Возникающее в результате этого уменьшение интенсивности дифрагированных лучей можно учесть с помощью множителя [7, с. 108]

$$T = \exp \left(-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right), \quad (8.3)$$

где $B = 8\pi^2 u^2$ — функция средней квадратической амплитуды тепловых колебаний атомов.

При постоянной амплитуде ослабление интенсивности больше для рефлексов, соответствующих малым межплоскостным расстояниям и большим порядкам отражений, что следует из выражения (8.3), поскольку $(\sin \theta)/\lambda = n/2d$. Амплитуда u тепловых колебаний

атомов зависит от температуры, сорта атомов и направления в кристалле.

Учет поглощения в кристалле — фактор пропускания. Уменьшение интенсивности дифрагированного пучка за счет поглощения в кристалле учитывают с помощью фактора пропускания [7, с. 62]

$$A = \frac{1}{V} \int \exp[-\mu(l_1 + l_2)] dV, \quad (8.4)$$

где V — объем кристалла; l_1 и l_2 — пути первичного и дифрагированного лучей в кристалле; μ — линейный коэффициент поглощения (см. § 7.4 и § 3.1).

Трудность подсчета фактора пропускания связана с определением l_1 и l_2 , которые зависят от формы образца и угла дифракции. Один из приемов учета l_1 и l_2 основан на придании кристаллам цилиндрической или сферической формы (§ 7.4), так как в этих случаях можно воспользоваться расчетными формулами и таблицами [16, т. 2, с. 302; 6, с. 393—398, 407—409]. В работе [7, с. 67—68] приводится метод графического интегрирования, пригодный в случае кристалла произвольной формы. Возможности учета поглощения для кристаллов произвольной формы показаны в § 7.4.

Экстинкция. В отражающем положении плоские сетки экранируют друг друга, поэтому амплитуда волн, дифрагированных глубинными сетками, меньше, чем поверхностными. Этим эффектом можно пренебречь в случае идеально мозаичного кристалла (по В. Захарасену, линейные размеры блоков не превышают 10^{-5} см, взаимная разориентировка блоков не менее $0,5^\circ$). Эффект надо учитывать для реальных кристаллов. Различают экранировку в пределах одного блока — первичную экстинкцию — и экранировку одних блоков другими — вторичную экстинкцию. Подробнее экстинкция рассмотрена в § 8.3 (см. с. 326).

Расчет структурных амплитуд по координатам атомов

Излучение, дифрагированное кристаллом, является результатом сложения волн, рассеянных каждым атомом. Взаимодействие волн, различающихся амплитудами и фазами, но не частотами (когерентное рассеяние) описывают комплексными числами. Между комплексными числами и волнами подразумевается однозначное соответствие. Амплитуду каждой волны рассматривают (рис. 8.1) как модуль комплексного числа, а фазу как его аргумент.

Сложению волн соответствует суммирование комплексных чисел. Комплексными числами, каждое из которых соответствует волне, рассеянной всеми атомами элементарной ячейки в определенном дифракционном направлении, будут значения функции [7, с. 110]

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (8.5)$$

где

$$2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) = \varphi_j, \quad (8.6)$$

— фаза волны, рассеянной j -м атомом с координатами $x_j y_j z_j$ в направлении 2θ ; f_j — атомная амплитуда, которая показывает, во сколько раз амплитуда волны, рассеянной j -м атомом в направлении $2\theta = 2 \arcsin (n\lambda/2d)$, больше, чем амплитуда волны, рассеянной в том же направлении одним электроном.

Значения f_j как функции $(\sin \theta)/\lambda$ даны в работах [16, т. 3, с. 201—246; 6, с. 341—352]. Суммирование в выражении (8.5) ведется по всем N атомам элементарной ячейки.

Как всякая комплекснозначная функция, $F(hkl)$ может быть представлена как сумма вещественной и мнимой компонент [7, с. 111]

$$\left. \begin{aligned} F(hkl) &= A + iB; \\ A &= \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j); \\ B &= \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned} \right\} \quad (8.7)$$

или выражена через свой модуль (амплитуду результирующей волны)

$$|F| = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (8.8)$$

и аргумент (фазу волны)

$$\alpha = \operatorname{arctg} \frac{B}{A} \quad (8.9)$$

в экспоненциальной или тригонометрической формах:

$$-F(hkl) = |F| \exp(i\alpha); \quad (8.10)$$

$$F(hkl) = |F| (\cos \alpha + i \sin \alpha). \quad (8.11)$$

Фазы α в равенстве (8.9) и φ_j в выражении (8.6) отсчитываются относительно фазы волны, распространяющейся в дифракционном направлении из начала координат элементарной ячейки.

Значения $|F(hkl)|$ в случае известной структуры можно подсчитать по формулам (8.7) и (8.8). Их можно также всегда найти из экспериментальных интенсивностей по формуле (8.2). Фазы дифрагированных волн $\alpha(hkl)$ непосредственно из эксперимента не определяются.

Функцию $F(hkl)$ не совсем удачно принято называть структурной амплитудой, хотя, строго говоря, такой амплитудой является величина $|F(hkl)|$.

При использовании любого метода расшифровки структур необходимым этапом является вычисление F -функции для анализируемых моделей и сравнение величин $|F_{\text{выч}}(hkl)|$ с $|F_{\text{э}}(hkl)|$. Расчет F -функции упрощается при наличии в кристалле элементов симметрии. Для centrosymmetричных кристаллов (начало координат в центре

симметрии) компонента B в системе (8.7) обращается в нуль и расчет ведется по формуле [7, с. 111]

$$F = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) = |F| \cos \alpha, \quad (8.12)$$

причем $\cos \alpha = \pm 1$, так как $\alpha = n\pi$ ($n = 0, 1, 2, \dots$). При расчете структурных амплитуд пользуются рабочими формулами, выведенными для каждой пространственной группы [16, с. 373—525].

§ 8.2. ПОНЯТИЕ О МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КООРДИНАТ АТОМОВ В КРИСТАЛЛЕ

Первым способом расшифровки кристаллических структур был *метод проб и ошибок*. Для возможной модели структуры кристалла сравнивали значения $|F_{\text{выч}}(hkl)|$ [см. формулу (8.5)] с $|F_s(hkl)|$, найденными по формуле (8.2). Об успехе выбора модели судили по близости этих двух наборов чисел. В качестве меры близости обычно используется фактор недоверности

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_s(hkl)| - |F_{\text{выч}}(hkl)||}{\sum_{hkl} |F_{\text{выч}}(hkl)|}. \quad (8.13)$$

Для приемлемых структурных решений $R \leq 0,3$; предпочтение отдается моделям с меньшим R -фактором. Этим методом были расшифрованы простейшие структуры, для которых на основании кристаллохимических данных удавалось построить небольшое число моделей.

Расчет электронной плотности и фазовая проблема. Структуру кристалла можно охарактеризовать не как совокупность атомов с амплитудами рассеяния f_j , а непрерывной функцией электронной плотности $\rho(xyz)$, имеющей максимумы в окрестностях центров атомов. Тогда вместо выражения (8.5) получаем [7, с. 310]

$$F(hkl) = \int_V \rho(xyz) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] dV. \quad (8.14)$$

Применив к интегралу (8.14) преобразование Фурье, получим

$$\rho(xyz) = \sum_{hkl} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]. \quad (8.15)$$

Формула (8.15) позволяет построить функцию электронной плотности, т. е. определить структуру, если известны модули и фазы F -функции [величина $F(hkl)$ выражается формулой (8.10)]. Модули $|F_s|$ находятся уже на раннем этапе исследования как квадратные корни из величин $|F_s|^2$, рассчитанных из экспериментальных интенсивностей по формуле (8.2). Определение значений фаз $\alpha(hkl)$ возможно из того же набора величин $|F_s|^2$, но значительно более

сложными путями, к числу которых относятся, например, патерсоновские методы.

Патерсоновские методы. Координаты хотя бы части атомов в кристаллической структуре находят из функции Патерсона (функции межатомных векторов):

$$P(uvw) = \sum_{hkl} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw). \quad (8.16)$$

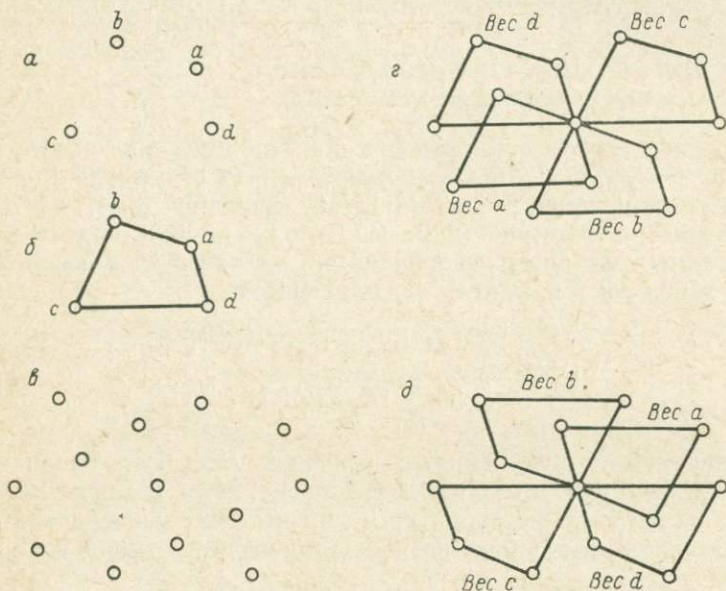


Рис. 8.3. Соотношения между системой точечных атомов и функцией ее межатомных векторов.

a — система из четырех точечных атомов; *b* — четырехугольник точечной системы; *c* — функция межатомных векторов; *г* — функция межатомных векторов, расчлененная на четыре взвешенных четырехугольника; *д* — функция межатомных векторов, расчлененных на четыре взвешенных четырехугольника, антаиморфных четырехугольнику точечной системы.

Связь между значениями функции Патерсона и электронной плотностью выражается формулой

$$P(uvw) = \int_V \rho(xyz) \rho(x+u, y+v, z+w) dV. \quad (8.17)$$

Это означает, что функция Патерсона в точке uvw равна сумме произведений электронных плотностей во всех парах точек элементарной ячейки, отстоящих друг от друга на вектор с компонентами $\Delta x = u$, $\Delta y = v$, $\Delta z = w$.

Для выявления свойств функции Патерсона заменим в первом приближении атомы конечных размеров точками. Величины ρ такого кристалла имеют дискретные значения $Z_1, \dots, Z_i, \dots, Z_j, \dots, Z_N$ в точках с координатами $x_1y_1z_1, \dots, x_iy_iz_i, \dots, x_jy_jz_j, \dots, x_Ny_Nz_N$,

где расположены атомы, и равны нулю в остальных. Когда $u = x_i - x_j$, $v = y_i - y_j$, $w = z_i - z_j$, таким вектором можно соединить два атома i и j . Тогда $\rho(x_j + u, y_j + v, z_j + w) = Z_j Z_i$. В остальных случаях эти произведения равны нулю. Таким образом, для точечной атомной модели кристалла (рис. 8.3, а) функция Патерсона (рис. 8.3, в) превращается в систему взвешенных точек, соответствующих концам (но не началам) всех векторов между атомами кристалла, перенесенных в общую точку — начало координат элементарной ячейки функции Патерсона $P(uvw)$. Веса точек пропорциональны произведениям $Z_i Z_j$; начало координат входит в патерсоновскую точечную систему с весом $\sum_{j=1}^N Z_j^2$.

Реальному кристаллу с непрерывным распределением электронной плотности, убывающей по мере удаления от центров атомов, соответствует непрерывная функция межатомных векторов с максимумами в окрестностях точек $u_{ij}v_{ij}w_{ij}$.

Функция Патерсона вычисляется по формуле (8.16) в независимой части ее элементарной ячейки. Шаг по осям координат $\sim 0,2 \text{ \AA}$. Набор экспериментальных структурных факторов $|F(hkl)|^2$ в единой относительной шкале получается из экспериментальных интенсивностей по формуле (8.2). Расчет трехмерного патерсоновского синтеза должен производиться в большом числе точек и выполняется поэтому с помощью ЭВМ (см. приложение 1). Расчет сечений и проекций функций Патерсона можно производить вручную с помощью штрипсов [7, с. 383—395].

Функция Патерсона наследует решетку Бравэ кристалла и все его другие элементы симметрии, но без трансляционных переносов. Она всегда центросимметрична. Симметрия функции Патерсона однозначно определяется из установленной по законам погасаний дифракционной группы симметрии (см. § 6.4). Для этого нужно в центросимметричной пространственной группе, входящей в данную дифракционную группу, заменить элементы симметрии со скольжением на соответствующие им элементы без скольжения. Например, пусть по законам погасания определена дифракционная группа кристалла $mmm1ba-$, объединяющая две пространственных $1bam$ и $1ba2$. Функции Патерсона соответствует пространственная группа $Immm$, которая получается из группы $1bam$ заменой плоскостей скользящего отражения b и a зеркальными плоскостями m .

Интегральный вес максимума в начале координат функции Патерсона пропорционален $\sum_{i=1}^N Z_i^2$ (N — число атомов в ячейке), что позволяет прокалибровать все остальные максимумы, для векторов между i -м и j -м атомами с помощью соотношения

$$w_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{\sum_{i=1}^N Z_i^2} w_0, \quad (8.18)$$

где w_0 — вес максимума $P(uvw)$ в начале координат; Z_i — число электронов в атоме i .

На практике допускают, что высоты пиков пропорциональны их интегральному весу. Перед началом расшифровки функции Патерсона полезно составить таблицу ожидаемых высот пиков для всех возможных пар атомов. При этом следует учитывать возможность наложения равных межатомных векторов. Если такое наложение происходит благодаря симметрии кристалла, то кратность вектора можно предсказать. В случае кристаллов с центром симметрии единичными могут быть только векторы между атомами, связанными $\bar{1}$.

Наиболее полные сведения о возможностях использования межатомной функции для расшифровки структур кристаллов можно найти в монографии М. Дж. Бюргера [1]. Для успешного применения патерсоновских методов необходимо, чтобы максимумы, соответствующие межатомным векторам, выступали над фоном. Поэтому их применимость затрудняется при большом числе несвязанных симметрией атомов и близости их рассеивающих способностей. Одним из приемов, расширяющих возможности функции Патерсона, является ее обострение [1].

Координаты атомов (xyz) и соответствующих максимумов uvw функции межатомных факторов связаны друг с другом за счет симметрии кристалла. Методы расшифровки функции Патерсона на основе симметрии кристалла [1, 8, 10] позволяют определить координаты только части атомов структуры (обычно наиболее тяжелых).

Межатомная функция точечного кристалла с N атомами в элементарной ячейке содержит в общем случае $N(N-1) + 1$ (рис. 8.3, a, b) максимумов. Среди них различают пики связи, соответствующие векторам между атомами одной правильной системы точек, и пики взаимодействия — между атомами разных правильных систем. Среди пиков связи выделяют пики вращения (атомы связаны осями симметрии), отражения (атомы связаны плоскостями симметрии) и инверсии (атомы связаны центром симметрии). Пики вращения и отражения концентрируются на плоскостных и линейных сечениях элементарной ячейки функции Патерсона, положение которых однозначно определяется симметрией кристалла. Таблица координат максимумов в этих сечениях, называемых харкеровскими, для всех пространственных групп симметрии приведена в работе [1, с. 232—249]. В отличие от пиков отражения и вращения — харкеровских максимумов, пики инверсии называют максимумами общего положения.

Пространственную группу симметрии кристалла, тяжелые атомы которого не занимают частных правильных систем точек, можно определить из функции Патерсона по положению харкеровских максимумов. Группы, различающиеся лишь центром симметрии, например $P3$ и $P\bar{3}$, отличить нельзя.

Позиционные параметры xyz можно приписать любому атому, принадлежащему данной правильной системе точек. Для такого

базисного атома в независимой части элементарной ячейки функции Патерсона обязательно имеются пики связи, соответствующие каждой операции симметрии, характеризующей данную правильную систему точек. Идентификация максимумов на харкеровских сечениях, положение которых известно [1, с. 232—249], проводится с учетом рассеивающих способностей Z_i определяемых атомов. Для того чтобы перейти от координат харкеровских максимумов uvw к искомым координатам атомов xuz , удобно составить квадратную таблицу с количеством строк и столбцов, равным числу атомов правильной системы точек (табл. 8.2). Координаты всех атомов правильной системы точек, выраженные через координаты xuz базисного атома, записывают в виде заголовков столбцов и строк этой таблицы. Координаты всех межатомных векторов связи $u_{ij} v_{ij} w_{ij}$ находят, вычитая j -е координаты в заголовках строк из i -х в заголовках столбцов. Повторение наборов координат в таблице вида 8.2 характеризует кратность векторов связи.

В случае пространственной группы $P 2_1/c$ (табл. 8.2) координаты тяжелого атома можно определить следующим образом. Находят пик скользящего отражения [высоты $H \approx 2(Z_i^2 / \sum_{i=1}^N Z_i^2) \times H_{нач}$, см. выражение 8.18] на линейном харкеровском сечении ($0v^{1/2}$); y определяют из соотношения $y = 1/2 (v - 1/2)$ (см. табл. 8.2). Отыскивают

ТАБЛИЦА 8.2

Координаты максимумов функции Патерсона для векторов связи пространственной группы $P 2_1/c$, выраженные через координаты базисного атома xuz

j	Координаты	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$
		xuz	$\bar{x}yz$	$\bar{x}(1/2+y)(1/2-z)$	$x(1/2-y)(1/2+z)$
$j=1$	xyz	000	$2\bar{x}2y\bar{2}z$	$2\bar{x}^{1/2}(1/2-2z)$	$0(1/2-2y)^{1/2}$
$j=2$	$\bar{x}yz$	$2x2y2z$	000	$0(1/2+2y)^{1/2}$	$2x^{1/2}(1/2+2z)$
$j=3$	$\bar{x}(1/2+y)(1/2-z)$	$2x^{1/2}(1/2+2z)$	$0(1/2-2y)^{1/2}$	000	$2x2y2z$
$j=4$	$x(1/2-y)(1/2+z)$	$0(1/2+2y)^{1/2}$	$2\bar{x}^{1/2}(1/2-2z)$	$2\bar{x}2y\bar{2}z$	000

пик винтового вращения приблизительно такой же высоты на плоскостном харкеровском сечении ($w^{1/2}w$). Определяют x и z : $x = u/2$; $z = 1/2(w - 1/2)$. Координаты атома определены верно, если в окрестностях точки $u = 2x$, $v = 2y$, $w = 2z$ есть пик инверсии (максимум общего положения), вдвое меньший по высоте.

Если тяжелые атомы занимают позиции нескольких правильных систем точек, то при расшифровке межатомной функции кроме пиков связки обязательно используются пики взаимодействия [1, 8, 10]. Если атомы, координаты которых определены, достаточно тяжелы, чтобы доминировать при формировании фаз F -функции, то фазовая проблема решена. В методе тяжелого атома исходные значения F -функции рассчитываются по упрощенной формуле:

$$F = \sum_{\tau=1}^{n_{\tau}} f_{\tau} \exp 2\pi i (hx_{\tau} + ky_{\tau} + lz_{\tau}), \quad (8.19)$$

где n_{τ} — число тяжелых атомов в ячейке.

Первый трехмерный синтез электронной плотности $\rho_1(xyz)$ рассчитывается на ЭВМ (см. приложение 1) в независимой части элементарной ячейки кристалла. Расчет ведут по формуле (8.15) с использованием величин $|F_{\tau}(hkl)|$, привлекая значения фаз, которые можно получить из расчетов по формуле (8.19). Определение координат остальных атомов структуры производится локализацией максимумов на полученных картах электронной плотности. Если симметрия позиции тяжелого атома выше симметрии всей структуры на $\bar{1}$, то расшифровка $\rho_1(xyz)$ существенно затрудняется из-за центросимметричности синтеза. Например, если тяжелые атомы располагаются по одной правильной системе точек, связанных элементами симметрии любой из ромбических нецентросимметричных пространственных групп, относящихся к точечной $mm2$ ($Pna2_1$, $Pca2_1$, $Pnc2$ и т. д.), первый синтез электронной плотности всегда центросимметричен (его симметрия $Pnat$, $Pcat$, $Pncst$ и т. д.).

Если атомы, координаты которых установлены по функции Патерсона, не дают достаточно большого вклада в F -функции и не доминируют при определении их фаз, можно поступить так же, как и в случае тяжелого атома, но на первом синтезе электронной плотности будет много ложных максимумов, затрудняющих решение задачи. Более надежным путем для установления координат остальных атомов является *суперпозиционный метод* расшифровки функции Патерсона [10], основная заслуга в создании которого принадлежит М. Дж. Бюргеру [1].

Структуру из N атомов (рис. 3, а) можно охарактеризовать с помощью замкнутого N -угольника (рис. 3, б). Для того чтобы построить функцию межатомных векторов этой структуры, достаточно зафиксировать результат последовательного совмещения этого N -угольника всеми его вершинами с общим началом координат (рис. 3, в). Следовательно, все $N(N - 1) + 1$ точки функции Патерсона (рис. 3, в) неизвестной структуры можно объединить в N N -угольников, сов-

падающих с началом координат различными вершинами, каждый из которых является искомым решением. Любой из N N -угольников (N изображений структуры) характеризуется своим весом, пропорциональным порядковому номеру атома, находящегося в вершине. Для того чтобы полностью определить структуру по функции Патерсона, нужно избавиться от лишних $N - 1$ N -угольников. Эта задача решается суперпозиционным методом расшифровки функции межатомных векторов. В случае нецентросимметричных кристаллов одну и ту же совокупность точек межатомной функции (рис. 3, *а*) можно разбить и на N инвертированных N -угольников (рис. 3, *б*), т. е. связанных с первыми (рис. 3, *в*) центром симметрии. Поэтому определение нецентросимметричных структур может быть выполнено этим методом только с точностью до сопряжения. В случае центросимметричных структур инвертированный N -угольник тождествен с исходным.

Трехмерную функцию Патерсона можно представить набором сечений (патерсоновских карт). Сделаем их прозрачные копии и наложим копию B на функцию Патерсона A в параллельном положении друг к другу. Очевидно, что, если начала координат экземпляров A и B совпадают, изображения структуры на функции A совпадут с аналогичными изображениями на функции B . При сдвиге на произвольный вектор совпадения изображений не будет. Изготовив копию рис. 3, *в*, легко убедиться (для плоского случая), что сдвиг копий A и B на любой единичный межатомный вектор приведет к совпадению только одного изображения на функции A с одним изображением на функции B , т. е. к выделению одного изображения структуры.

Так как в начале координат смещенных копий A и B имеется центр симметрии, то на середине вектора сдвига возникает производный центр симметрии. Это обуславливает выделение дополнительного инвертированного изображения структуры за счет совпадения одного инвертированного изображения на копии A с аналогичным изображением на копии B . В случае центросимметричных структур при сдвиге на вектор между атомами, не связанными центром симметрии, выделяется дополнительное изображение, тождественное исходному, точки которого связаны с исходным через производный центр симметрии.

Сдвиг на межатомный вектор кратности p , принадлежащий p N -угольникам, приводит к совпадению p N -угольников на копии A с p N -угольниками на копии B , т. е. к выделению p изображений структуры.

Из вышесказанного следует, что сдвиг двух патерсоновских копий на любой межатомный вектор приводит к выделению числа изображений структуры меньше N . Сдвиг на вектор кратности p в случае нецентросимметричного кристалла выделяет $2p$ изображений (p прямых и p инвертированных), в случае центросимметричного — p изображений. Сдвиг на единичный вектор между атомами, связанными центром симметрии, приводит к выделению одного изображения, т. е. к полному определению структуры. В остальных случаях

для исключения дополнительных решений приходится накладывать еще по крайней мере одну копию функции Патерсона со смещением на некоторый другой межатомный вектор.

Начальным моментом суперпозиционного метода является отыскание оптимальных векторов сдвига патерсоновских копий. Так как локализация хотя бы одного базисного атома делает известными $(n - 1)$ межатомных векторов (n — кратность правильной системы точек найденного атома), то суперпозиционному методу обычно предшествует анализ функции Патерсона на основе симметрии кристалла.

Совпадение размытых патерсоновских максимумов на наложенных со сдвигом копиях фиксируется с помощью предложенных М. Дж. Бюргером [1] функций выделения структуры, из которых наиболее эффективна функция минимализации

$$M_r = \min [P(r), P(r + R_1), \dots, P(r + R_n)]. \quad (8.20)$$

Она равна наименьшему из значений наложенных со сдвигами (R_1, R_2, \dots, R_n) непрерывных функций Патерсона. Следовательно, M -функция выделяет из совпавших изображений изображение с наименьшим весом. Она равна нулю, если хотя бы на одной из смещенных карт изображение отсутствует. M -функцию либо рассчитывают на ЭВМ (см. приложение 1), либо строят вручную графически [1] в независимой части ее элементарной ячейки.

Функция выделения всегда наследует трансляционную симметрию кристалла. В общем случае функция минимализации II ранга * имеет симметрию $P\bar{1} (C\bar{1}, I\bar{1}, F\bar{1})$, а с III ранга — $P1 (C1, I1, F1)$.

Идентификация атомов по M -функции, даже содержащей только одно полное изображение структуры, затруднена из-за дополнительных ложных максимумов, возникающих, например, благодаря перекрыванию размытых патерсоновских пиков. Для их удаления повышают ранг M -функции. Для этого целесообразно использовать симметрию кристалла, т. е. строить функцию выделения ранга не ниже кратности правильной системы точек каждого найденного атома. При графическом построении M -функции высокого ранга комбинируют M -функции II ранга. Для удаления ложных максимумов можно также рассчитать первый синтез электронной плотности (суперпозиционный синтез [9]), используя фазы, вычисленные по координатам всех максимумов M -функции.

«Игровые» методы. Задачу отыскания структуры по экспериментальному набору F^2 математически можно интерпретировать как поиск минимума функции многих переменных вида

$$R = \frac{\sum_{hkl} \frac{\Delta F}{f \sin \theta}}{\sum |F_g|}, \quad (8.21)$$

* Ранг функции выделения определяется числом наложенных со сдвигом копий функции Патерсона.

где ΔF — разница между вычисленными и экспериментальными модулями $|F|$; f — усредненный для данной структуры атомный фактор.

Можно использовать и другие виды минимизируемой функции. Величины ΔF зависят от всех структурных параметров, в первую очередь от координат атомов, так что R может рассматриваться при данном наборе $|F_s|$ как функция $3N$ переменных, где N — число атомов в независимой части ячейки. Обычно такая функция имеет один «глобальный», наиболее низкий минимум, соответствующий правильной структуре, и много других локальных минимумов, расположенных на более высоком уровне. При изучении кристаллов (например, органических соединений) часто существенные особенности структуры (форма всей молекулы или нескольких ее частей) известны заранее. При этом задача сводится к определению нескольких параметров, описывающих положение молекулы в элементарной ячейке и взаимные повороты отдельных ее частей. Такие параметры называют *обобщенными координатами*: x_0, y_0, z_0 — координаты «центра» молекулы в ячейке; $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ — эйлеровские углы, определяющие положение осей молекулы относительно осей ячейки; $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k$ — углы поворота отдельных частей молекулы, относительно той ее части, которая принимается за «основную». Координаты любого атома в элементарной ячейке могут быть выражены через обобщенные координаты, что приводит к сокращению в несколько раз числа переменных в функции вида (8.21). В случаях, когда неизвестную структуру удастся описать несколькими (до 10—15) обобщенными координатами, возможно применение одного из предложенных методов отыскания глобального минимума, реализованных в виде программ для ЭВМ.

1. *Слепой поиск*, сканирование всего многомерного пространства обобщенных координат и отбор точек с малыми значениями R . Применение этого метода возможно лишь в простейших случаях (1—3 параметра).

2. *Локальный поиск*, при котором для выбора следующей точки используют значения R в малой окрестности предыдущей точки; примером может служить *метод наименьших квадратов* (МНК). Недостатком методов локального поиска является то, что верный результат может быть получен только при условии, что начальная точка задана на склоне глобального минимума, т. е. близко от правильной структуры. В противном случае процесс останавливается в каком-либо локальном минимуме R . Методы локального поиска удобны на этапе уточнения известных структур (см. § 8.3).

3. *Нелокальный поиск* состоит в сочетании некоторого непрерывного спуска (локальный поиск) с крупными «скачками», выполненными как при использовании информации на предыдущем этапе, так и без нее.

Метод оврагов [5] состоит в построении последовательности точек спуска A_0, A_1, \dots, A_n . Для отыскания точки A_{n+1} через точки A_{n-1} и A_n проводится прямая. На расстоянии h от A_n на

этой прямой находится точка x_{n+1} , из которой выполняется спуск по какому-либо методу локального поиска до тех пор, пока изменения функции R не станут меньше некоторого заданного числа Δ . При правильном выборе величин h и Δ происходит адаптация поиска к строению функции R : точки A_i переваливают через небольшие «хребты» и огибают высокие «горы». Описаны примеры практического использования метода оврагов для определения неизвестных структур [5].

Другим примером метода нелокального поиска структуры может служить метод *Монте-Карло* в сочетании с методом *оптимального сдвига* (МОС) [18, 19]. При использовании машинного генератора случайных чисел получают пробные модели структуры, которые уточняют методом оптимального сдвига. На испытание одной модели тратится 1—2 сек машинного времени. Из уточненных моделей выделяют набор с минимальными R , который анализируют подробно. Метод оптимального сдвига состоит в выделении ограниченного набора наиболее сильных первых порядков отражений, расположении их в порядке уменьшения весов

$$w = \frac{|\Delta F / f|}{\sin \theta} \quad (8.22)$$

и последовательных сдвигов всех атомов на величины

$$\Delta u_i = \frac{\Delta F (\partial F / \partial u_i)}{\sum_j (\partial F / \partial u_j)^2}, \quad (8.23)$$

где u_i — структурный параметр.

Сдвиги выполняют сначала для рефлекса с наибольшим весом, потом для второго и т. д. Методом оптимального сдвига дополняется метод наименьших квадратов для случая, когда число уравнений меньше числа неизвестных, он удобен на начальных стадиях уточнения.

Основное условие успешного применения метода — совпадение знаков (фаз) для экспериментальных и вычисленных значений F . Когда $|F_{\text{выч}}| > |F_{\text{э}}|$, ΔF всегда имеет правильный знак и все сдвиги выполняются в правильных направлениях, хотя их величина может быть ошибочной. Использование в методе оптимального сдвига большого набора рефлексов, подчиненных условию $|F_{\text{выч}}| > |F_{\text{э}}|$, значительно увеличивает радиус сходимости по сравнению с другими методами локального поиска. Работы по использованию метода Монте-Карло для определения структур носят пока экспериментальный характер.

Прямое определение знаков F -функций для centrosимметричных кристаллов. * В границах элементарной ячейки centrosимметричных кристаллов есть несколько центров симметрии. При переносе начала

* Подробнее прямые методы структурного анализа изложены в работах [7,13].

координат из одного центра симметрии в другой F -функции остаются неизменными или меняют знак. Это свойство позволяет выбрать три дифракционных отражения, которым можно приписать произвольные знаки. Выбранные отражения должны быть из группы наиболее сильных, а их дифракционные индексы должны удовлетворять определенным условиям по четности [7, с. 247].

В случае сильных отражений все косинусы в формуле (8.12) F -функции имеют одинаковый знак и, кроме того, до модулю близки к единице.

В результате для сильных отражений структурную амплитуду приблизительно можно представить в виде

$$F(hkl) \approx S[F(hkl)] \sum_{j=1}^N f_j. \quad (8.24)$$

Символом $S[F(hkl)]$ обозначен знак F -функции, равный знаку суммы всех N косинусов $\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$.

Рассмотрим три сильных отражения с индексами (h_1, k_1, l_1) , (h_2, k_2, l_2) и $(h_1 + h_2, k_1 + k_2, l_1 + l_2)$ или сокращенно H_1, H_2 и $H_1 + H_2$. В этом случае

$$F(H_1 + H_2) \approx S[F(H_1)] S[F(H_2)] \sum_{j=1}^N f_j.$$

Следствием последнего равенства является важнейшее знаковое соотношение, справедливое для рефлексов большой интенсивности:

$$S[F(H_1 + H_2)] = S[F(H_1)] S[F(H_2)]. \quad (8.24a)$$

Количественный признак пригодности соотношения (8.24a) получают с помощью унитарных (единичных) F -функций, которые будем обозначать через $U(hkl)$:

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{Z f_U},$$

где $f_U = f_j/Z_j$ — унитарная атомная амплитуда, одинаковая для всех атомов структуры; Z — число всех электронов в элементарной ячейке.

Унитарная функция — это структурная амплитуда в собственной для каждого отражения абсолютной шкале. Единицей структурной амплитуды для каждого отражения будет $Z f_U$ — значение F -функции гипотетической структуры, в которой атомы реальной структуры смещены в положения, обеспечивающие максимально возможную интенсивность, в рассматриваемом дифракционном направлении. Иными словами, посредством унитарных функций для каждого рефлекса вводится своя нормирующая структура. Такая нормировка обеспечивает то, что модули унитарных функций лежат между нулем и единицей:

$$0 \leq |U(hkl)| \leq 1.$$

Соотношение (8.24a) распространяется и на унитарные функции:

$$S[U(H_1 + H_2)] = S[U(H_1)]S[U(H_2)]. \quad (8.25)$$

Из выражения (8.25) следует, что величина структурного произведения $\Pi = U(H_1 + H_2)U(H_1)U(H_2)$ всегда положительна ($\Pi > 0$). Можно показать, что наименьшее возможное значение $\Pi = \Pi_{\min}$ для всего массива унитарных функций по модулю меньше $1/8$:

$$|\Pi_{\min}| < \frac{1}{8}.$$

Если существуют отрицательные значения Π , то Π_{\min} может быть только отрицательным и должно иметь при этом наибольшую абсолютную величину, которая однако не может превышать $1/8$. Отсюда следует, что все структурные произведения, для которых $\Pi > 1/8$, заведомо положительны. Если в таких структурных произведениях известны знаки двух унитарных функций, то можно определить знак третьей.

Примеры определения знаков будем приводить по работе [7] для структуры декаборана (пространственная группа $D_{2h}^{12} = Pnnm$). Для этой пространственной группы справедливы следующие соотношения между структурными функциями:

$$F(hkl) = F(\bar{h}kl) = F(h\bar{k}l) = F(\bar{h}\bar{k}l) \text{ при } h + k + l = 2n;$$

$$F(hkl) = F(\bar{h}\bar{k}l) = -F(h\bar{k}l) = -F(\bar{h}kl) \text{ при } h + k + l = 2n + 1.$$

Сильными отражениями, которым приписаны произвольные знаки, являются отражения (710), (670), (701). Использование структурных произведений показано в табл. 8.3.

ТАБЛИЦА 8.3

Определение знаков унитарных функций (180) и (160) и знакового соотношения между рефлексами (290) и (580) с помощью структурных произведений

H_1	$\frac{U(H_1)}{ U(H_1) }$	H_2	$\frac{U(H_2)}{ U(H_2) }$	$H_1 + H_2$	$\frac{U(H_1 + H_2)}{ U(H_1 + H_2) }$	$\Pi > 0,125$	Заключение о знаке
710	-0,63	$\bar{6}70$	+0,59	180	0,45	0,167	$S[U(180)] = -1$
670	-0,59	1 $\bar{6}0$	0,43	710	-0,63	0,160	$S[U(160)] = -1$
290	0,47	5 $\bar{8}0$	0,46	710	-0,63	0,136	$S[U(290)] =$ $= S[U(580)]$

Неравенства Харкера — Каспера для знакового анализа F -функций получают, привлекая некоторые неравенства, известные из математики, например неравенство Коши — Шварца:

$$\left| \sum_i a_i b_i \right|^2 < \sum_i |a_i|^2 \sum_i |b_i|^2. \quad (8.26)$$

Всякий элемент симметрии обуславливает специфику формулы, определяющей структурную амплитуду. Поэтому всякому элементу

симметрии можно сопоставить одно или несколько неравенств. Одновременное присутствие нескольких элементов симметрии не мешает применению неравенств, характерных для каждого. Совместное присутствие нескольких элементов симметрии ведет к возникновению новых неравенств [7].

Покажем, например, как выводится неравенство, связанное с зеркальной плоскостью симметрии, перпендикулярной к оси z и проходящей через начало координат. Каждому атому с координатами xyz соответствует в этом случае зеркально симметричный атом $xy(-z)$, и формула для унитарной функции приобретает вид

$$U(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} n_j e^{i2\pi(hx+ky)} \cos 2\pi lz.$$

Положим

$$a_j = \sqrt{n_j} \exp\left(2\pi i \frac{hx+ky}{2}\right);$$

$$b_j = \sqrt{n_j} \exp\left(2\pi i \frac{hx+ky}{2}\right) \cos 2\pi lz,$$

тогда из неравенств Коши — Шварца получим

$$2U^2(hkl) \leq 1 + U(002l). \quad (8.27)$$

В табл. 8.4 даны примеры привлечения к структуре декаборана неравенства (8.27) и более общего неравенства

$$\left. \begin{aligned} 2U^2(hkl) &\leq 1 + (-1)^v U(02k0); \\ v &= h + k + l. \end{aligned} \right\} \quad (8.28)$$

ТАБЛИЦА 8.4

Определение знаков унитарных функций с помощью неравенств (8.27) и (8.28)

Неравенство	n	Левая часть			Правая часть				Результат
		hkl	$U(hkl)$	$2U^2(hkl)$	hkl	$ U(hkl) $	$1 + (-1)^v U $	$1 - (-1)^v U $	
(8.27)	0	643	0,52	0,54	006	0,52	1,52	0,48	$S[U(006)] = +1$
(8.28)	13*	544	0,58	0,68	080	0,39	0,61	1,39	$S[U(080)] = -1$
	8*	710	-0,63	0,79	020	0,26	1,26	0,74	$S[U(020)] = +1$

* $n = v$.

Это неравенство соответствует клиноплоскости n , перпендикулярной к оси y и проходящей через точку $y = 1/4$.

Статистический метод Захариасена основан на утверждении, что большая часть структурных произведений с большим модулем положительна, т. е. на статистически выполняемых неравенствах

$$P = U(H_i) U(H_j) U(H_i + H_j) > 0. \quad (8.29)$$

Эти неравенства эквивалентны знаковым равенствам

$$S(H_i + H_j) = S(H_i) S(H_j). \quad (8.30)$$

Применение метода сводится к составлению и статистическому рассмотрению для каждого рефлекса $H = H_i + H_j$ возможно большего числа знаковых равенств (8.30).

Пример. 57 рефлексов декаборана (с. 322) для применения статистического метода разделены на четыре группы (табл. 8.5). Определение знака структурной амплитуды рефлекса (360) группы Б показано в табл. 8.6.

ТАБЛИЦА 8.5

Пример разбиения массива рефлексов на группы для применения статистического метода

Характеристики	Рефлексы с известными знаками		Рефлексы с неизвестными знаками	
	А	Б	В	Г
Интервал величины $ U $ для рефлексов группы	$ U > 0,25$	$ U > 0,25$	$0,25 > U > 0,15$	$0,15 > U$
Число рефлексов в группе	17	14	15	11

ТАБЛИЦА 8.6

Определение знака унитарной функции $U(H_i + H_j) = U(360)$ статистическим методом

A'		A''		$S(H_i + H_j) = S(H_i) S(H_j);$ $S(360) = S(H_i) S(H_j);$ $ U(360) = 0,38$
Индексы H_i	$U(H_i)$	Индексы H_j	$U(H_j)$	
$\bar{3}\bar{4}0$	-0,40	0.10.0	-0,26	+
$\bar{1}80$	-0,45	$\bar{2}\bar{2}0$	-0,27	+
$\bar{1}80$	+0,45	$\bar{4}\bar{2}0$	+0,31	+
$\bar{1}60$	+0,43	400	+0,32	+
340	+0,40	020	+0,26	+
Результат				$S(360) = +1$

По мере определения знаков рефлексы переводятся в высшую группу. Перед применением статистического метода для 30% рефлексов знаки были уже определены другими способами. Уверенный результат получен статистическим методом для 21 рефлекса (37%). В 8 случаях (14%) приписывание знаков следует считать сомнительным. Знаки не определяются у 11 отражений (19%). Пользуясь этим результатом для структуры декаборана, можно составить ряд для проекции электронной плотности на плоскость xy .

В заключение отметим, что применение статистического метода перспективно в отношении кристаллов, которые дают много дифракционных рефлексов, что обуславливается обычно малой величиной постоянной температурного фактора — свойства характерного, например, для большинства минералов. Очень простые структуры дают слишком мало отражений. Неподходящими являются кристаллы с большей частью атомов структуры (или с тяжелыми атомами) в частных, особенно беспараметрических позициях. С другой стороны, сложность структуры обычно ограничивается числом (100—120) атомов на ячейку, так как если в ячейке очень много атомов, то падает среднее значение унитарных функций, т. е. убывает доля ярких отражений.

§ 8.3. УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Структура кристалла характеризуется следующими параметрами: координатами атомов, их тепловыми константами и степенью заселения структурных позиций. За максимально правдоподобные оценки параметров принимают те, которые приводят к минимальным различиям между вычисленными по ним и экспериментальными структурными факторами. Окончательное согласование обычно выполняют методом наименьших квадратов.

Использование метода наименьших квадратов. При установлении структурных параметров использование метода затрудняется нелинейной зависимостью структурных факторов от большей части параметров. В связи с этим возможно его использование только в виде последовательных приближений при условии, что заданы достаточно близкие к действительности начальные оценки параметров. В centrosимметричном случае структурная амплитуда

$$F_j = \sum_i f_i \cos 2\pi (h_i x_i + k_j y_i + l_j z_i) \exp(-B_i S_j^2), \quad (8.31)$$

где x_i, y_i, z_i, B_i — координаты и изотропная тепловая константа i -го атома.

Пусть наша цель состоит в получении наилучших оценок этих параметров, для которых даны некоторые исходные оценки $\{x_{i0}, y_{i0}, z_{i0}, B_{i0}\}$.

Используется способ, состоящий в разложении функции (8.31) в ряд Тейлора в окрестности точки $\{x_{i0}, y_{i0}, z_{i0}, B_{i0}\}$ и отбрасывании всех членов разложения, кроме первого. В результате F_j в окрестности точки, соответствующей начальному приближению, выражается через F_{j0} и частные производные F_j по структурным параметрам в этой точке.

После таких преобразований разности $F_j - F_{j_0}$ начинают играть роль вектора B (т. е. экспериментальных данных), частные производные $\partial F_j / \partial x_i$ — роль ji -х элементов матрицы A и неизвестные приращения параметров — роль неизвестного вектора X (см. § 4.3). Таким образом, на каждом этапе уточнения рассматривается линейная система, являющаяся некоторым приближением действительных соотношений, тем более точным, чем ближе предварительные оценки параметров к действительным их значениям. В СССР в настоящее время широко используются комплексы структурных программ «Рентген» и «Кристалл», позволяющие, в частности, решать такие задачи на ЭВМ.

Экстинкция и возможности ее учета. До последнего времени использование интенсивностей, получаемых из эксперимента, для анализа кристаллической структуры базировалось на допущении о пропорциональности интенсивности структурному фактору. Это допущение вытекает из результатов кинематической теории рассеяния для мозаичного кристалла — агрегата совершенных кристаллических доменов. На границах доменов периодичность решетки нарушается и имеют место малые относительные повороты доменов. Предполагается, что разориентировка подчиняется закону распределения Гаусса:

$$W(\Delta) = \sqrt{2g} \exp(-2\pi g^2 \Delta^2), \quad (8.32)$$

где Δ — угловое отклонение от средней ориентировки.

Интегральная интенсивность дифрагированного пучка $J = J_k Y$, где J_k [см. формулу (8.2)] — выражение интенсивности для кинематического приближения; Y — фактор экстинкции.

Точность оценки структурных параметров тем выше, чем лучше согласие между вычисленными и измеренными интенсивностями. В связи с этим неучет экстинкции снижает возможности, открываемые точными измерениями.

В. Захариасен [20] предложил общую теорию дифракции в кристаллах, в которой кинематическая и динамическая теории содержатся как частные случаи. Основные результаты этой теории сводятся к следующему:

$$Y = (1 + 2\bar{x})^{-1/2}; \quad x = \frac{r\lambda^{-1}Q_0\bar{T}}{\sqrt{1 + (r/\lambda g)^2}} \frac{(1 + \cos^4 2\theta)}{(1 + \cos^2 2\theta)}; \quad \bar{T} = -A^{-1} dA/d\mu, \quad (8.33)$$

где r — радиус доменов; g — параметр разориентировки в уравнении (8.32); λ — длина волны; \bar{T} — средняя длина пути луча в кристалле, взвешенная в связи с поглощением; A — фактор пропускания; μ — линейный коэффициент поглощения; Q_0 — удельная отражательная способность единицы объема кристалла для плоскости hkl [7].

Существует два важных типа реальных кристаллов

$$1. \quad r/\lambda g \gg 1, \quad \text{тогда} \quad x = gQ_0\bar{T}. \quad (8.34a)$$

$$2. \quad r/\lambda g \ll 1, \quad \text{тогда} \quad x = r\lambda^{-1}Q_0\bar{T}. \quad (8.34b)$$

В кристаллах типа 1 функция распределения W (8.32) много шире, чем дифракционная картина от отдельного домена, тогда как в кристаллах типа 2 имеют место обратные соотношения. Для кристаллов типа 1 интегральная интенсивность зависит от g (т. е. от угловой разориентировки доменов) и не зависит от r (т. е. радиуса доменов). В случае кристаллов типа 2 интенсивность зависит от r и не зависит от g . Выражения для Y (8.33) получены В. Захариасеном в предположении, что первичной экстинкцией можно пренебречь. Как показывает опыт, это условие выполняется даже для сильнейших отражений.

Как видно из уравнений (8.33), угловая зависимость x одинакова для кристаллов типа 1, 2 и промежуточного. Однако, измерения интенсивностей при разных длинах волн позволят определить раздельно величины r и g и тип реального кристалла.

В работе [22] дана величина $Y = 0,33$ для рефлекса $10\bar{1}1$ от сферы α -кварца на $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Измерения на $\text{Mo } K_{\alpha}$ -излучении той же сферы приводят к $Y = 0,41$. Соответствующие величины x получаются 4,5 и 2,5, с отношением 1,8. Вычисленное отношение 3,84 по уравнению (8.34а) и 1,77 по уравнению (8.34б). Таким образом, эксперимент позволяет заключить, что образец кварца относится к типу 2, $r = 0,50 \cdot 10^{-4}$ см.

В. Захариасен [20] рекомендует использовать формулу для фактора экстинкции (8.33) при уточнении структурных параметров. Это требует видоизменения программ метода наименьших квадратов так, чтобы варьировались параметры мозаичного кристалла r и g (или параметр $r^* = r/\sqrt{1 + (r/\lambda g)^2}$ в случае измерений на одной длине волны) наряду с фактором шкалы, позиционными, тепловыми параметрами и параметрами заселения позиций. В этом случае поправка на экстинкцию включается в вычисленный структурный фактор в виде

$$F_{\text{э}} = CF_{\text{выч}}Y^{1/2}, \quad (8.35)$$

где $F_{\text{э}}$ — экспериментальная величина структурной амплитуды; $F_{\text{выч}}$ — вычисленная структурная амплитуда; C — фактор шкалы; Y — фактор экстинкции.

Как показывает опыт, добавление к уточняемым параметрам одного дополнительного (r^*), характеризующего экстинкцию, существенно улучшает R -фактор и повышает точность определения структурных параметров, особенно тепловых и заселения позиций. Учет экстинкции позволяет произвести надежные определения экспериментальных f -кривых.

В нашей стране нет вычислительных программ метода наименьших квадратов, допускающих учет экстинкции. В то же время такой учет возможен при составлении вспомогательной программы, которая на основе величин $F_{\text{э}}$ и $F_{\text{выч}}$, полученных после уточнения структурных параметров методом наименьших квадратов производит их наилучшее согласование по формулам (8.33) и (8.35) при варьировании

C -фактора шкалы и r^* , с последующим повторным уточнением структурных параметров и т. д.

В качестве примера, иллюстрирующего важность учета экстинкции, можно привести результаты измерений правильной сферы фтористого лития радиусом 0,3 мм, выполненных [21] на $Cu K_{\alpha}$ - и $Mo K_{\alpha}$ -излучениях с использованием сбалансированных $Ni - Zr$ - и $Y - Zr$ -фильтров и тщательно калиброванных фильтров-ослабителей из никелевой фольги. В табл. 8.7 (по [21]) приведено сопоставление вычисленных $F_{\text{выч}}$ и наблюдаемых $F_{\text{э}}$ величин без учета экстинкции и с ее учетом в виде $F_{\text{выч}}y^{1/2}$.

ТАБЛИЦА 8.7

Вычисленные и экспериментальные структурные амплитуды при учете экстинкции

MoK_{α}				CuK_{α}			
hkl	$F_{\text{выч}}$	$F_{\text{выч}}y^{1/2}$	$F_{\text{э}}$	hkl	$F_{\text{выч}}$	$F_{\text{выч}}y^{1/2}$	$F_{\text{э}}$
111	19,9	18,9	19,0	200	30,0	23,9	23,7
200	30,0	27,3	27,1	220	21,9	19,4	19,7
220	21,9	21,0	21,0	400	13,8	13,1	13,3
311	9,59	9,52	9,31	420	11,5	11,2	11,0
222	17,0	16,7	16,7				
400	13,8	13,6	13,9				
331	6,31	6,30	6,18				
420	11,5	11,4	11,4				
422	9,86	9,81	9,80				

На $Mo K_{\alpha}$ -излучении окончательная величина R -фактора равна 0,8% для 25 рефлексов при вариациях четырех параметров C , B_{Li} , B_F и r_{Mo}^* (координаты Li и F зафиксированы симметрией).

$$r_{Mo}^* = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}; \quad r_{Cu}^* = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ см.}$$

Сравнение приводит к оценке двух параметров экстинкции: $r = 1,14 \cdot 10^{-5}$ см и $g = 316$. Сделан вывод, что измеренная сфера фтористого лития относится к типу 1 мозаичных кристаллов.

Кратные отражения и возможность их учета. Кратные (вторичные) отражения и связанные с ними искажения интенсивности пучков, дифрагированных кристаллом, возникают, когда на сфере отражений оказывается одновременно больше чем 1 узел обратной решетки (рис. 8.4).

Пусть 1 и 2 — узлы обратной решетки, одновременно находящиеся на сфере отражений (один из узлов может иметь нулевой вес за счет систематических погасаний), соответствующей первичному пучку CO . Дифрагированные пучки 01 и 02 в свою очередь могут рассматриваться как первичные. Узел 3 находится на сфере, соответствующей дифрагированному пучку 02, 4 — на сфере, соответствующей пучку 01. Между векторами обратной решетки имеют место

соотношения $H_3 = H_1 - H_2$ и $H_4 = H_2 - H_1$. Излучение, отклоненное от первичного пучка в направлении 2, может быть повторно рассеяно в направлении 1 в узле обратной решетки 3.

Таким образом, кратные отражения оказывают на интенсивность двойное влияние.

1. Снижение мощности падающего или первично дифрагированного пучков может вызвать снижение наблюдаемой интенсивности рефлекса.

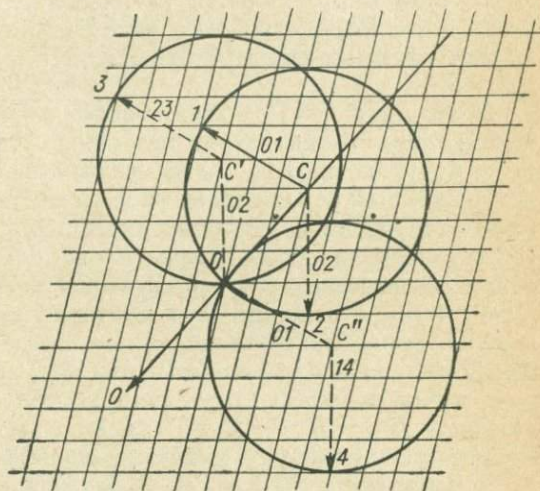


Рис. 8.4. Условия возникновения кратной дифракции (по [14]).

1 и 2 — узлы обратной решетки на сфере отражения, соответствующей первичному пучку CO ; 3 — узел на сфере отражения, соответствующей дифрагированному пучку $O2$; 4 — узел на сфере пучка $O1$.

Излучение, отклоненное от первичного пучка в узле 2, может быть повторно рассеяно в направлении $O1$ в узле обратной решетки 3.

2. При выполнении условий рис. 8.4 заметная часть мощности, отклоненная от падающего пучка, может быть повторно рассеяна в направлении первично дифрагированного пучка, что может вызвать увеличение наблюдаемой интенсивности рефлекса (в частности, регистрацию ложных рефлексов, запрещенных законами погасаний). Предложено следующее выражение для изменения интенсивности первично дифрагированного пучка в случае, когда только одна дополнительная серия плоских сеток снижает мощность падающего пучка [17]:

$$\Delta J_1 = -KQ_{01}Q_{02} - K'Q_{01}Q_{14} + K''Q_{02}Q_{03}, \quad (8.36)$$

где Q_{ij} — интегральная отражающая способность единицы объема при отражении пучка i плоскостью j .

Индексы в выражении (8.36) относятся к плоскостям, определенным на рис. 8.4, или пучкам, дифрагированным от этих плоскостей. Коэффициенты K зависят от факторов Лоренца и поляризационного, мозаичности образца и длин путей пучков внутри кристалла (поглощения).

Геометрия образца важна и может привести к изменению знака ΔJ_1 . В случае изометричного кристалла длины пути подобны для разных пучков i и эффект геометрии образца резко снижается.

Рассмотрим на основе выражения (8.36) два возможных случая.

1. Если регистрируется сильное отражение 1, то главным эффектом является снижение интенсивности падающего или первично дифрагированного пучка и при условии кратных отражений регистрируемая интенсивность будет понижаться;

2. Регистрируемое отражение 1 является слабым. Первые 2 члена выражения (8.36) малы, и наблюдается увеличение интенсивности, когда выполняются условия рис. 8.4 для сильных отражений 2 и 3. Иными словами, сильные отражения ослабляются, а слабые усиливаются.

П. Коппенс [14] на этой основе сформулировал следующий критерий: значимые изменения интенсивности в связи с кратной дифракцией будут возникать, когда узлы обратной решетки, соответствующие сильным отражениям, располагаются или на сфере отражений, соответствующей первичному пучку, или на сфере отражений, соответствующей первично дифрагированному пучку (вместе с узлом обратной решетки, соответствующим регистрируемому отражению). Для слабых отражений этот критерий смягчается, так как ошибка в интенсивности возникает только тогда, когда узел обратной решетки сильного отражения 2 (рис. 8.4) находится на сфере первичного пучка и, кроме того, есть второе сильное отражение 3, для которого $H_3 = H_1 - H_2$. В связи с этим П. Коппенс предлагает следующую процедуру уничтожения эффектов кратных отражений.

1. Выбирается от 5 до 30 самых сильных отражений. (Для установления этого числа необходимо несколько азимутальных разверток, т. е. измерение интенсивности рефлекса при вращении кристалла вокруг нормали к отражающей плоскости). Если эти сильные рефлексы известны до сбора данных по интенсивности, то возможны предварительные оценки тех рефлексов, для которых вероятны эффекты кратных отражений. Если самые сильные отражения неизвестны заранее, то учет кратных отражений может быть выполнен после сбора интенсивностей и интенсивности, измеренные в условиях кратной дифракции, выброшены или измерены заново при новых установочных углах.

2. Для положений сферы отражений и обратной решетки, соответствующих установочным углам для измеряемого рефлекса, оцениваются расстояния между узлами обратной решетки, соответствующими упомянутыми в п. 1 сильным отражениям, и сферой отражений. Оценка расстояний δ поясняется на рис. 8.5. Если S_0 — единичный вектор в направлении первичного пучка и H — вектор обратной решетки, то

$$\delta = |S_0/\lambda + H| - 1/\lambda. \quad (8.37)$$

Если некоторые из таких расстояний для выбранных сильных отражений меньше предельной величины Δ — «толщины» сферы

отражений, то кратная дифракция может иметь место. Параметр Δ связан с мозаичностью кристалла и расходимостью первичного пучка. Согласно П. Коппенсу [14], $\Delta = 0,002 \div 0,003 \text{ \AA}^{-1}$ хорошо согласуется с экспериментом.

3. Если возможность кратных отражений установлена, кристалл нужно поворачивать вокруг нормали к отражающей плоскости до положения, при котором эффекты кратного рассеяния исчезают.

На основе этой процедуры П. Коппенс составил вычислительную программу для использования на автоматическом четырехкружном дифрактометре.

Испытания на кратные отражения на ручном дифрактометре возможны при условии, что повороты на оси χ и ϕ приставки ГП-3 не сбивают центрировки и юстировки кристалла (подробнее об этих недостатках ГП-3 говорилось выше). Один из трех установочных углов кристалла ϕ , χ и ω может быть выбран произвольно, другие однозначно определяются для данного рефлекса и данной ориентировки

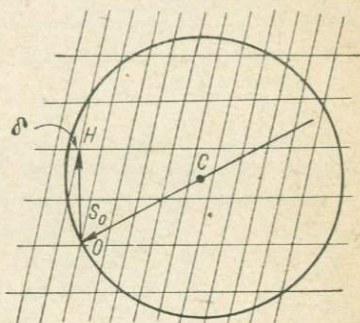


Рис. 8.5. Расстояние δ от узла обратной решетки до сферы отражения (по [14]).

кристалла [12]. Пусть α — азимутальный угол поворота вокруг нормали к отражающей плоскости. Согласно П. Коппенсу [14],

$$\operatorname{tg} \chi_0 \operatorname{tg} \omega = -\sin \alpha, \quad (8.38)$$

где χ_0 — угол χ , при котором отражение может быть зафиксировано при $\omega = 0$ (т. е. при дуге χ перпендикулярной к пучку).

Из этого уравнения можно вычислять ω для разных углов α , а по ω — углы χ и ϕ . При $\chi = 90^\circ$ α идентично ϕ , для $\chi = 0^\circ$ α идентично χ при $\omega = 90^\circ$, т. е. при положении дуги χ по пучку.

При измерениях на нулевом слое ($\nu = 0$, $\chi = 0$) проверка на эффекты кратных отражений легко может быть проведена, если отражающую плоскость вращением по оси ϕ совместить с плоскостью дуги χ . В этом случае азимутальный профиль соответствующего рефлекса может быть получен вращением по оси χ .

Влияние эффектов кратных отражений на измеряемые интенсивности иллюстрируется на примере флюорита (CaF_2) по П. Коппенсу [14]. Отражения для CaF_2 относятся к типам: $h + k + l = 4n$, $4n + 2$, $2n + 1$. Структурные факторы для них соответственно $4(f_{\text{Ca}} + 2f_{\text{F}})$, $4(f_{\text{Ca}} - 2f_{\text{F}})$ и $4f_{\text{Ca}}$, так что рефлекс 002 очень слабый, 004 — очень сильный. Эти рефлексы зарегистрированы при $\omega = 0$, $\chi = 90^\circ$ при шаге $\phi = 0,04^\circ$ (рис. 8.6). Наблюдаемые изменения интенсивности хорошо согласуются с предварительной

оценкой по схеме, приведенной выше. Снижение интенсивности сильного рефлекса 004 не более 6—7% за счет сильных рефлексов 400, 220, 440, 422, 111, 311 и их симметричных эквивалентов. Для слабого рефлекса 002 наблюдается увеличение интенсивности до 6—

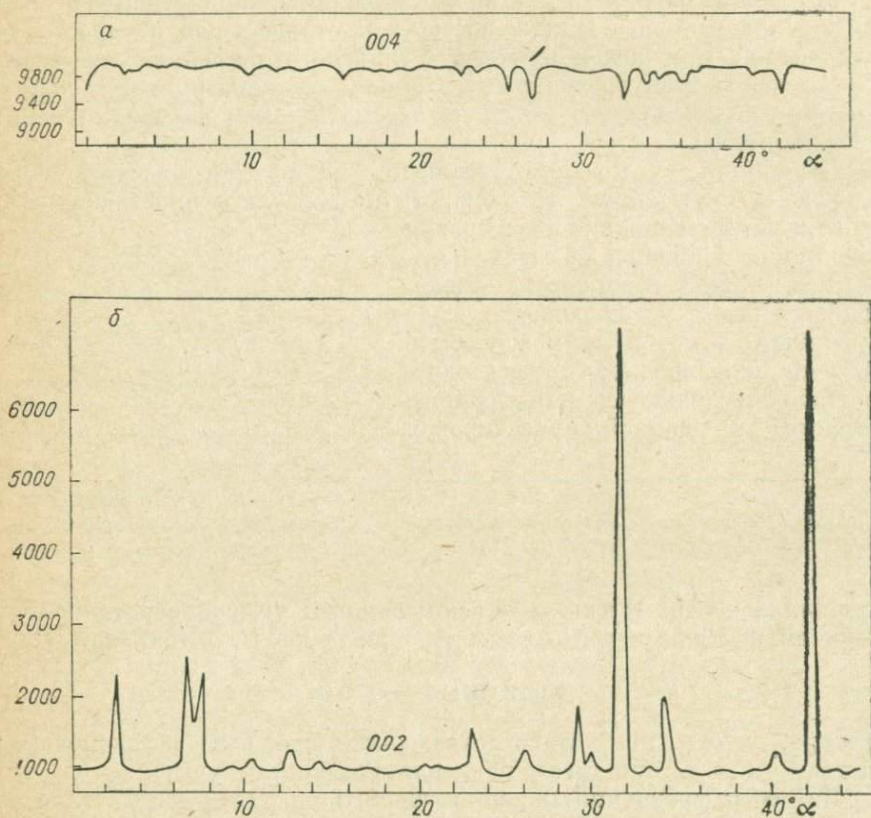


Рис. 8.6. Искажения измеряемой интенсивности в связи с кратной дифракцией (по [14]).

Азимутальное сканирование кристалла флюорита (CaF_2) при $\chi = 90^\circ$ для двух рефлексов: а — сильный рефлекс 004, б — слабый рефлекс 002.

7 раз за счет рефлексов средней интенсивности 111, 311, 331, 511, 531 и их симметричных эквивалентов.

Статистические испытания R -фактора. При уточнении кристаллических структур и при решении частных структурных задач часто возникает следующая ситуация: рассматриваются две или несколько структурных моделей, при описании которых требуется разное число параметров. Уточнение каждой модели приводит к несколько разным величинам R -фактора. Например, модель с анизотропными тепловыми параметрами каждого атома имеет в общем случае 5 лишних параметров на атом по сравнению с моделью, где полагают, что

каждый атом колеблется изотропно. Модель, относящаяся к пространственной группе без центра симметрии, может иметь примерно в 2 раза больше позиционных параметров по сравнению с моделью в центричной пространственной группе.

В. Гамильтон [15] предложил метод, позволяющий оценить, является ли значимым для улучшения согласования между вычисленными и измеренными F увеличение или снижение числа параметров для каждого отдельного случая. Метод основан на сравнении статистических уровней значимости для отношения R -факторов (R -тест Гамильтона).

Обычное выражение для R -фактора имеет вид

$$R' = \frac{\sum_i \omega_i^{1/2} ||F_i|_3 - |F_i|_{\text{выч}}|}{\sum_i \omega_i^{1/2} |F_i|_3}, \quad (8.39)$$

где $\omega_i = 1/\sigma_i^2$; σ_i^2 — дисперсия $|F_i|_3$.

При вычислении R' , как правило, веса ω_i принимают одинаковыми для всех отражений. Величина R' является нормализованным средним отклонением. «Взвешенный R -фактор» определяется как

$$R'' = \left[\frac{\sum_i \omega_i (|F_i|_3 - |F_i|_{\text{выч}}^2)^2}{\sum_i \omega_i |F_i|_3^2} \right]^{1/2}. \quad (8.40)$$

R'' является нормализованным стандартным отклонением. Рассмотрим отношение

$$\mathfrak{R} = R_Q/R_0, \quad (8.41)$$

где R_Q — «взвешенный R -фактор», вычисленный для наилучших величин параметров, при условии ограничений на их число или величину; R_0 — R -фактор, вычисленный для наилучших значений параметров, полученных без ограничений.

Обычно отношение \mathfrak{R} почти не меняется при изменении способа вычисления R -фактора, так что можно использовать и величины R , вычисляемые обычным способом.

В. Гамильтон установил характер распределения \mathfrak{R} и составил таблицы \mathfrak{R} -теста для разных уровней значимости (табл. 8.8). Использование \mathfrak{R} -теста и табл. 8.8 поясняется на примерах по В. Гамильтону [15].

Пример 1. Уточнение 30 параметров на основе 90 рефлексов привело автора 1 к конечному $R = 0,100$. Другой автор 2 нашел иные значения 30 параметров. R -фактор на их основе для 90 наблюдений автора 1 равен 0,123. Испытываем следующую гипотезу. H_0 — 30 параметров автора 2 точно описывают структуру. Размерность гипотезы $b = 30$, число степеней свободы $N = 90 - 30 = 60$.

$$\mathfrak{R} = 0,123/0,100 = 1,23.$$

Из табл. 8.8 находим, что $\mathfrak{R}_{30,60,0,05} = 1,351$. Мы не можем отвергнуть гипотезу при 5%-ном уровне значимости. $\mathfrak{R}_{30,60,0,50} = 1,222$ означает, что

ТАБЛИЦА 8.8

Таблица для испытания R - фактора

N	1	2	3	4	6	8	10
Уровень зна							
1	6,392	10,000	12,719	14,978	18,714	21,829	24,555
2	2,294	3,162	3,840	4,414	5,383	6,202	6,925
3	1,687	2,154	2,528	2,850	3,401	3,874	4,294
4	1,462	1,778	2,035	2,260	2,649	2,985	3,286
6	1,276	1,468	1,626	1,767	2,014	2,231	2,428
8	1,197	1,334	1,446	1,550	1,732	1,895	2,043
10	1,153	1,259	1,348	1,429	1,574	1,703	1,823
12	1,125	1,212	1,285	1,352	1,472	1,580	1,680
14	1,105	1,179	1,241	1,298	1,401	1,494	1,580
16	1,091	1,155	1,209	1,258	1,348	1,430	1,506
18	1,080	1,136	1,184	1,228	1,308	1,380	1,449
20	1,072	1,122	1,165	1,204	1,276	1,341	1,403
22	1,065	1,110	1,149	1,185	1,250	1,310	1,366
24	1,059	1,101	1,136	1,169	1,228	1,283	1,335
26	1,054	1,093	1,125	1,155	1,210	1,261	1,309
28	1,050	1,086	1,116	1,144	1,195	1,242	1,287
30	1,047	1,080	1,108	1,134	1,182	1,226	1,267
40	1,035	1,059	1,080	1,100	1,135	1,169	1,200
60	1,023	1,035	1,053	1,066	1,090	1,112	1,133
120	1,011	1,019	1,026	1,033	1,045	1,056	1,067
∞	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Уровень зна							
1	25,471	40,000	50,926	55,994	74,991	87,489	98,424
2	4,500	6,325	7,730	8,916	10,908	12,589	14,071
3	2,610	3,420	4,055	4,597	5,520	6,307	7,005
4	2,014	2,515	2,913	3,256	3,847	4,354	4,807
6	1,571	1,849	2,073	2,270	2,611	2,910	3,178
8	1,395	1,586	1,741	1,878	2,119	2,331	2,524
10	1,301	1,446	1,565	1,670	1,856	2,021	2,172
12	1,243	1,360	1,456	1,541	1,692	1,828	1,952
14	1,204	1,301	1,383	1,453	1,581	1,696	1,802
16	1,176	1,255	1,328	1,390	1,501	1,601	1,693
18	1,154	1,227	1,288	1,342	1,440	1,528	1,610
20	1,137	1,203	1,257	1,305	1,392	1,471	1,545
22	1,124	1,183	1,231	1,275	1,354	1,426	1,492
24	1,113	1,166	1,210	1,250	1,322	1,388	1,449
26	1,103	1,152	1,193	1,230	1,296	1,356	1,413
28	1,096	1,141	1,178	1,212	1,274	1,330	1,382
30	1,089	1,131	1,166	1,197	1,254	1,307	1,355
40	1,066	1,097	1,122	1,146	1,188	1,227	1,264
60	1,043	1,063	1,080	1,096	1,124	1,150	1,174
120	1,021	1,031	1,040	1,047	1,061	1,074	1,086
∞	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

b

12	15	20	24	30	40	60	120
Уровень зна							
12	27,009	30,320	35,154	38,588	43,231	50,022	61,389
15	7,579	8,467	9,768	10,696	11,953	13,796	16,889
20	4,676	5,196	5,964	6,512	7,258	8,354	10,199
24	3,563	3,938	4,497	4,898	5,443	6,248	7,606
30	2,609	2,860	3,233	3,503	3,873	4,421	5,350
40	2,180	2,371	2,657	2,866	3,152	3,579	4,306
60	1,934	2,089	2,324	2,496	2,732	3,087	3,694
120	1,774	1,906	2,105	2,252	2,455	2,760	3,286
∞	1,661	1,776	1,950	2,079	2,258	2,527	2,993
12	1,578	1,679	1,834	1,949	2,109	2,351	2,771
15	1,513	1,604	1,744	1,848	1,993	2,213	2,597
20	1,461	1,544	1,671	1,766	1,899	2,102	2,456
24	1,419	1,495	1,612	1,700	1,822	2,010	2,339
30	1,384	1,454	1,563	1,644	1,758	1,932	2,240
40	1,355	1,420	1,521	1,596	1,703	1,867	2,156
60	1,329	1,390	1,484	1,555	1,656	1,810	2,083
120	1,307	1,364	1,453	1,520	1,614	1,760	2,019
∞	1,231	1,274	1,343	1,394	1,468	1,583	1,789
12	1,154	1,184	1,231	1,267	1,318	1,399	1,548
15	1,077	1,092	1,117	1,136	1,163	1,207	1,288
20	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Уровень зна							
12	99,999	99,999	99,999	99,999	99,999	99,999	99,999
15	15,411	17,226	19,887	21,782	24,351	28,115	34,430
20	7,639	8,501	9,770	10,677	11,908	13,717	16,758
24	5,220	5,785	6,618	7,216	8,029	9,226	11,243
30	3,425	3,765	4,269	4,633	5,131	5,876	7,113
40	2,702	2,948	3,316	3,584	3,950	4,494	5,421
60	2,312	2,507	2,799	3,013	3,307	3,745	4,493
120	2,068	2,230	2,474	2,653	2,900	3,269	3,904
∞	1,901	2,040	2,250	2,404	2,618	2,939	3,493
12	1,780	1,901	2,086	2,222	2,411	2,697	3,190
15	1,687	1,795	1,960	2,088	2,253	2,510	2,956
20	1,614	1,712	1,861	1,972	2,127	2,361	2,770
24	1,555	1,644	1,781	1,882	2,024	2,240	2,617
30	1,507	1,589	1,714	1,808	1,939	2,139	2,490
40	1,466	1,542	1,659	1,746	1,868	2,054	2,382
60	1,432	1,502	1,611	1,692	1,805	1,981	2,290
120	1,402	1,468	1,570	1,646	1,753	1,918	2,209
∞	1,299	1,348	1,426	1,485	1,568	1,696	1,925
12	1,197	1,231	1,284	1,324	1,381	1,471	1,633
15	1,098	1,115	1,142	1,163	1,193	1,240	1,329
20	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

мы не имеем оснований отвергать гипотезу H_0 , так как, отвергая гипотезу при уровне 0,50, мы должны ошибаться в половине случаев.

Таким образом, меньшая величина R -фактора у автора 1 не доказывает неточности модели автора 2.

Пример 2. Уточнение кристаллической структуры соединения $DCrO_2$ было проведено по 19 интенсивностям из порошковой картины. Окончательное значение $R = 0,083$, получена величина позиционного параметра атома дейтерия $x_D = 0,4814 \pm 0,0015$. Испытаем гипотезу

$$H_0 : x_D = 0,5000.$$

Уточнение остальных параметров при фиксированном x_D приводит к $R = 0,124$. Испытываем отношение

$$\mathfrak{R} = 0,124/0,083 = 1,494.$$

Размерность гипотезы $b = 1$, число степеней свободы $19 - 3 = 16$.

$\mathfrak{R}_{1, 16, 0,005} = 1,289$ (табл. 8.8), так что мы можем отвергнуть гипотезу уже при уровне значимости 0,005. Испытаем другую гипотезу:

$$H_0 : x_D = 0,486.$$

Вычисленный при этом условии R -фактор равен 0,090 и $\mathfrak{R} = 0,090/0,083 = 1,084$. Так как $\mathfrak{R}_{1, 16, 0,10} = 1,091$, мы не можем отвергнуть эту гипотезу при уровне значимости 10%, т. е. вообще не имеем оснований ее отвергать.

Интерполяция в табл. 8.8 возможна по следующим формулам:

$$\mathfrak{R}_{b, N_1, \alpha} \approx \frac{1}{N_1(N_2 - N_0)} [(N_1 - N_0) N_2 \mathfrak{R}_{b, N_2, \alpha} + (N_2 - N_1) N_0 \mathfrak{R}_{b, N_0, \alpha}]; \quad (8.42)$$

для интерполяции между $N_0 = 120$ и $N_2 = \infty$, в частности,

$$\mathfrak{R}_{b, N_1, \alpha} \approx 1 + \frac{120}{N_1} (\mathfrak{R}_{b, 120, \alpha} - 1); \quad (8.43)$$

для интерполяции по b , для $b_0 < b_1 < b_2$

$$\mathfrak{R}_{b, N, \alpha}^2 \approx \frac{1}{b_2 - b_0} [(b_1 - b_0) \mathfrak{R}_{b_1, N, \alpha}^2 + (b_2 - b_1) \mathfrak{R}_{b_0, N, \alpha}^2]. \quad (8.44)$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б ю р г е р М. Дж. Структура кристаллов и векторное пространство. М., ИЛ, 1961. 384 с.
2. Г и н ь е А. Рентгенография кристаллов. М., Физматгиз, 1961. 604 с.
3. Г о л ы ш е в В. М., С и м о н о в В. И., Б е л о в Н. В. Симметрия функций выделения структуры из интерсоновского распределения. — «Кристаллография», 1971, № 4, с. 703—707.
4. К о ж и н а И. И., С т р о г а н о в Е. В., Т о л к а ч е в С. С. Руководство к лабораторным работам по структурной кристаллографии. Ч. II. Л., Изд-во ЛГУ, 1958. 151 с.
5. М е т о д о в р а г о в в задачах рентгеноструктурного анализа. М., «Наука», 1966. 79 с. Авт.: И. М. Гельфанд, Е. Б. Вул, С. Л. Гинзбург, Ю. Г. Федоров.
6. М и р к и н И. Л. Справочник по рентгеноструктурному анализу монокристаллов. М., Физматгиз, 1961. 863 с.
7. П о р а й - К о ш и ц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2. М., Изд-во МГУ, 1960. 632 с.

8. Прямые и патерсоновские методы расшифровки кристаллических структур. Под ред. Т. И. Малиновского. Кишинев, «Штиинца», 1972. 311 с.
9. Симонов В. И., Вайнштейн Б. К. Использование функций выделения структуры из межатомных векторов для нахождения фаз структурных амплитуд. — «Кристаллография», 1959, № 4, с. 505—507.
10. Систематический анализ функции Патерсона. — В кн.: Проблемы кристаллографии. М., Изд-во МГУ, 1971, с. 23—39. Авт.: С. В. Борисов, В. П. Головачев, В. В. Илюхин, Э. А. Кузьмин.
11. Франк-Каменецкая О. В., Григорьева Н. В., Марголис Н. В. О симметрии функций выделения структур из патерсоновского распределения триклинной, моноклинной и ромбической систем. — «Кристаллография», 1973, № 3, с. 497—504.
12. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М., Физматгиз, 1963. 380 с.
13. Computing methods in crystallography. Ed. by J. S. Rollett. Oxford, 1965. 256 p.
14. Coppens P. The elimination of multiple reflection on the fourcircle diffractometer. — Acta Cryst., 1968, A, 24, p. 253.
15. Hamilton W. C. Significance tests on the crystallographic R-factor. — Acta Cryst., 1965, 18, p. 502.
16. International tables for X-ray crystallography, vol. 1. Kynock Press, Birmingham, 1952. 558 p.
17. Moon R. M., Shull C. G. The effects of simultaneous reflections on single-crystal neutron diffraction intensities. — Acta Cryst., 1964, 17, p. 805.
18. Niggli A., Vand V., Pepinsky R. The optimal shift methods for the refinement of crystal structures. The collection «Computing methods and the phase problem in X-ray crystal analysis.» Pergamon Press, 1961, p. 161—169.
19. Vand V., Niggli A. The use of a Monte Carlo methods in X-ray structure analysis. The collection «Computing methods and the phase problem in X-ray crystal analysis.» Pergamon Press, 1961, p. 266—272.
20. Zachariasen W. H. A general theory of X-ray diffraction in crystals. — Acta Cryst., 1967, 23, p. 558.
21. Zachariasen W. H. Extinction in lithium fluoride sphere. — Acta Cryst., 1968, A, 24, p. 324.
22. Zachariasen W. H., Plettinger H. A. Extinction in quartz. — Acta Cryst., 1965, 18, p. 710.

РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ

Проблема изоморфизма охватывает различные типы изоморфных замещений [9]. В задачу рентгеновского исследования входят решение вопроса о типе изоморфных замещений, положении изоморфных элементов в структуре, изучение характера их распределения, обнаруживание вакансий и фаз внедрения и т. п. Для решения этих задач наиболее эффективным является рентгеноструктурный анализ с использованием интенсивности дифракционной картины. Однако в ряде случаев вместо довольно громоздкого аппарата структурного анализа всей дифракционной картины могут быть использованы отдельные дифракционные максимумы, полученные от монокристалла или порошка. Для выявления характера изоморфных замещений могут быть использованы также параметры элементарной ячейки, которые позволяют выявить небольшие количества структурных примесей (сотые и в некоторых случаях тысячные процента). Однако в большинстве случаев сложных изоморфных замещений данные о метрике решетки не могут дать исчерпывающего ответа на структурное положение изоморфной примеси в кристалле (особенно в случае высокосимметричных кристаллов).

В настоящей главе рассмотрены некоторые методы рентгеновских исследований, которые могут быть использованы для выявления особенностей изоморфных замещений.

§ 9.1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЯЧЕЙКИ

Большое количество экспериментальных работ показывает, что при изоморфных замещениях наблюдается изменение параметров ячейки, которые, как правило, изменяются линейно с изменением содержания изоморфной примеси, подчиняясь закону Vegarda. Причем эти закономерности справедливы как при большом количестве примесей, так и при микроизоморфных замещениях. Это позволяет использовать измерение параметров для выявления малых количеств структурных примесей в тех случаях, когда невозможно использовать другие методы рентгеноструктурных исследований.

Для выявления характера вхождения примесей в исследованные кристаллы необходимо получить следующие данные об этих образцах.

1. Измерить параметры ячейки; точность их определения зависит от содержания примесей в исследованных кристаллах.

2. Получить данные о химическом составе образцов. При этом для рентгеновских и химических исследований необходимо использовать один и тот же материал.

3. Построить график зависимости параметров от химического состава или в случае необходимости вычислить коэффициенты корреляции и уравнения регрессии.

4. Объяснить наблюдаемые закономерности изменения параметров, исходя из структурных особенностей исследованных кристаллов.

Примеси, входящие в структуру кристалла, вызывают изменение параметров, причем, чем ниже симметрия, тем более разнообразно влияние ее на параметры ячейки и больше возможностей для изучения структурного положения примеси и характера распределения отдельных атомов.

Наблюдаются различные случаи изменения параметров в зависимости от положения примесей. Изменение параметров в зависимости от вхождения примесей в каркасных структурах в основном связано с изменением всех линейных параметров; в некоторых случаях одни параметры изменяются в большей степени, чем другие. Замещение в ди- и триоктаэдрических слоистых силикатах связано в основном с изменением параметра b . Вхождение примесей в структурные полости связано с изменением параметра перпендикулярно к каналам (например, примеси катионов в кварце, полево шпате).

Для низкосимметричных кристаллов открываются возможности характеризовать распределение атомов (степень упорядоченности) по возможным кристаллохимическим положениям. В ячейке калиевого полевого шпата ($KAlSi_3O_8$) параллельно параметру c имеются 3 кремне-кислородных тетраэдра, параллельно параметру b — 6, в неупорядоченном калиевом полево шпате алюминий статистически распределен по возможным кремне-кислородным тетраэдрам, так что каждый тетраэдр содержит $1/4$ алюминия. Таким образом, в неупорядоченном полево шпате вдоль оси c 0,75, вдоль оси b 1,5 алюминиевых тетраэдрах. В упорядоченном полево шпате алюминий концентрируется в одном положении, которое встречается только один раз в рассматриваемых направлениях. Так как алюминиевый тетраэдр больше кремниевого, при концентрации алюминия в определенных положениях в упорядоченном полево шпате наблюдается уменьшение параметра b и увеличение c .

Содержание структурных примесей и характер упорядоченности зависит от условий кристаллизации образцов (состава среды, скорости роста, давления и т. д.) и может характеризовать условия образования, что широко используется при минералогических и геохимических исследованиях.

В качестве примера рассмотрим результаты рентгеновского и химического исследования кристаллов кварца [9, 10]. Для 44 образцов кварца проведено определение параметров ячейки в камере РКЭ

с точностью $\pm 0,0001 \text{ \AA}$ и выполнены спектральные анализы по специальной методике в Институте стекла (г. Москва). Примеси разделены на две группы: алюминий (от 0,001 до 0,8%) и одно- и двухвалентные ионы (Na, Ca, Mg, Fe; суммарное содержание R до 0,1%). Нами не рассматриваются одно- и двухвалентные ионы в отдельности, так как количество двухвалентных ионов невелико и незначительно изменяется во всех образцах.

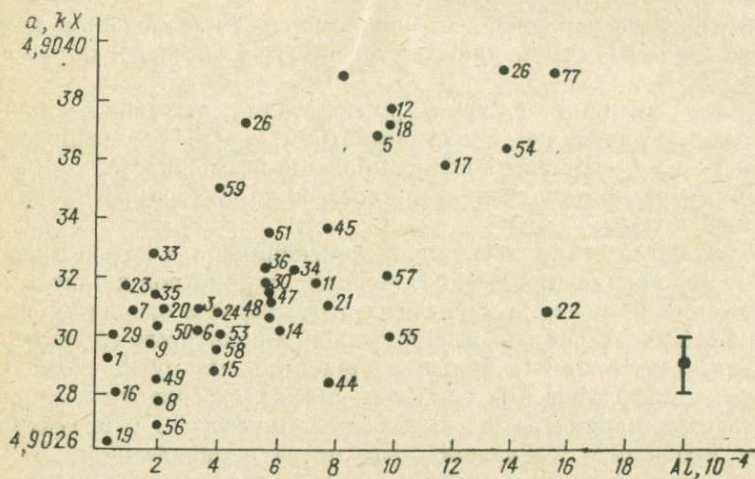


Рис. 9.1. Изменение параметра a от содержания примесей алюминия.

Для установления зависимости были построены графики параметры ячейки — содержание примесей. Большой разброс точек на графиках (рис. 9.1) затрудняет их интерпретацию, в связи с чем используется корреляционный анализ [5, 11] этих данных.

Для определения силы линейной связи между четырьмя величинами (a , c , Al, R) были вычислены общие коэффициенты корреляции (табл. 9.1).

ТАБЛИЦА 9.1

Значение коэффициентов корреляции

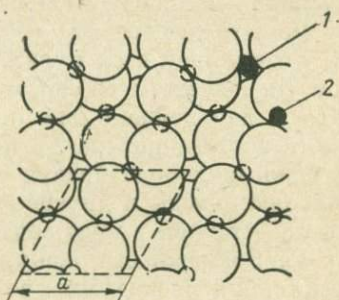
Параметры	c	Al	R
a			
c	0,184	0,736	0,497
Al		0,520	0,202
			0,533

При 44 наблюдениях значимый коэффициент корреляции при 95%-ном уровне значимости должен превосходить 0,3 [5]. Из табл. 9.1 видно, что существует зависимость между алюминием

и параметрами a и c , а также между количеством одновалентных ионов и параметром a . Поскольку между a и c корреляция отсутствует, можно заключить, что алюминий вызывает изменение либо параметра a , либо параметра c . Можно прийти к заключению о двух возможностях влияния примесей на параметры решетки кварца: увеличение параметра a связано с присутствием одновалентных ионов и частично алюминия в структуре кварца, увеличение параметра c связано с присутствием алюминия. В кварце (рис. 9.2) отдельные кремне-кислородные тетраэдры располагаются вдоль оси третьего порядка (правой или левой в зависимости от характера кварца). Тетраэдры связаны между собой и образуют каркас, бесконечный в трех измерениях. В структуре кварца вдоль оси третьего порядка

Рис. 9.2. Проекция структуры кварца на (0001).

Показаны два способа вхождения примесей (1 и 2).



(параллельно параметру c) имеются структурные каналы (радиусом около 1 \AA), в которые могут входить некоторые ионы (Al, Ca, Mg, Fe, Na). При этом наблюдается увеличение параметра a . Увеличение параметра c можно объяснить замещением кремния алюминием в тетраэдрах. По характеру изменения параметра c можно определить количество примеси алюминия (Al_2O_3 , % по массе), замещающего кремний в кремне-кислородных тетраэдрах:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (c - 5,40395) \cdot 35,36.$$

При этом изменение параметра c на $0,0001 \text{ \AA}$, соответствующее точности определения, отвечает $0,0035\% \text{ Al}_2\text{O}_3$. R (количество атомов Na, Ca, Mg на 10^6 атомов Si) = $(a - 4,91215) \cdot 367\,500$. Изменение параметра a на $0,0001 \text{ \AA}$ происходит при $R = 37$ атомов примеси.

Практически примесь алюминия и R , где преобладающую роль играют одновалентные ионы натрия, в одинаковой степени изменяют a и c . Поэтому в случае одновременного изменения параметров можно говорить о следующей схеме компенсационного изоморфизма: $\text{Si}^{4+} = \text{Al}^{3+} + \text{R}^+$.

Выявление природы примеси в кварце важно для характеристики условий его образования (температуры, скорости роста) [10].

При изучении калиевых полевых шпатов, содержащих по данным химических анализов до $4\% \text{ Rb}_2\text{O}$, задача рентгеновского исследования заключалась в том, чтобы выяснить, в моноклинный или

триклинный полевой шпат входит примесь рублидия [1]. У изученных образцов наблюдается увеличение параметров элементарной ячейки моноклинной фазы с повышением содержания рублидия, что свидетельствует о вхождении рублидия в моноклинный полевой шпат. По характеру изменения параметров можно определить количество окиси рублидия с точностью 0,5%. При рентгеновском исследовании было показано, что структурное состояние полевого шпата определяется содержанием примеси рублидия в образце.

§ 9.2. СВЯЗЬ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ И ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Использование метода наименьших квадратов позволяет установить связи между химическим составом (понимаемым в широком смысле как содержимое всех правильных систем точек в структуре минерала) и физическими свойствами минерала. Эти связи можно использовать в дальнейшем для определения неизвестного многокомпонентного состава минералов по их физическим свойствам.

Многие важные породообразующие минералы, такие как пироксены, амфиболы, слюды и другие, имеют сложный состав, который может быть представлен в виде содержаний нескольких химических переменных a_j . Возможность оценки такого состава на основе определения нескольких физических свойств представляет значительный интерес.*

Вопросам связи химического состава с физическими свойствами минералов посвящен ряд работ, в которых обычно используется многомерный регрессионный анализ (метод наименьших квадратов), в результате чего некоторое физическое свойство b_i представляется в виде линейной комбинации нескольких химических переменных. Получаемые таким способом регрессионные уравнения позволяют предсказать величину b_i при известном химическом составе. Представляющая значительно больший практический интерес обратная задача — определение химического состава из заданного набора физических свойств — или вовсе не рассматривается, или изучается для частного случая одной-двух химических переменных, когда соотношения могут быть представлены графически. Ниже описан прием определения многокомпонентного химического состава твердого раствора по набору его физических свойств [2].

Пусть заданы 2 группы образцов некоторого минерала сложного состава; первая из n образцов с известным химическим составом и известными физическими свойствами, а вторая из \bar{n} образцов с определенными физическими свойствами и неизвестными составами. При этом необходимо, чтобы область составов второй группы включалась бы в область составов первой. Если для образцов первой группы помимо валового химического состава известны такие структурные

* Надежность таких определений в некоторых случаях ограничена трудностями получения исходных химических составов.

Опыт показывает, что использование этого приема для сложных природных твердых растворов (при соблюдении отмеченных выше условий) позволяет с достаточной точностью определять 2—5 независимых переменных химического состава на основе оптических свойств и параметров элементарной ячейки. Удобство предлагаемого приема состоит также в том, что после определения регрессионных отношений последующие вычисления могут быть выполнены по той же программе метода наименьших квадратов для системы линейных уравнений (такие программы есть практически на любой вычислительной машине): вместо матрицы A подставляется матрица ΔX^T , вместо матрицы B — матрица $\Delta \tilde{B}^T$ и вместо неизвестной матрицы X — матрица \tilde{A}^T . При небольшом количестве переменных вычисления можно выполнить вручную в соответствии с правилами умножения матриц и отыскания обратной матрицы, которые рассмотрены в § 4.3.

§ 9.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ДЕБАЕГРАММЫ

Трудности однозначного индцирования дебаеграммы в большинстве случаев не позволяют проводить по ней расшифровку структуры, но не исключают возможности решения отдельных структурных вопросов изоморфизма с использованием небольшого набора удачно выбранных и тщательно измеренных рефлексов. По схеме метода проб и ошибок на основании свойств матричной структуры и примесного элемента предполагают модели структуры твердого раствора. Для этих моделей рассчитывают значения модулей структурных амплитуд $|F_{\text{выч}}|_i$ ряда рефлексов $h_i k_i l_i$, экспериментально измеряют их интенсивности и рассчитывают значения $|F_s|_i$. Сопоставление наборов $|F_{\text{выч}}|_i$ с $|F_s|_i$ позволяет выявить наиболее достоверную модель структуры твердого раствора.

Основой для работы служит тщательно проиндцированная дебаеграмма (пример уточнения индцирования дебаеграммы см. в § 2.4), на которой выбирают один-два десятка интенсивных, однозначно индцируемых рефлексов. Их пригодность для анализа оценивают путем расчета значений $|F_{\text{выч}}|_i$ для предполагаемых моделей структуры. Если введение примеси изменяет соотношение величин $|F_{\text{выч}}|_i$, причем для каждой модели структуры это изменение индивидуально, то выбранные рефлексы чувствительны к структурному положению примеси. Использование слабых рефлексов нежелательно, поскольку их интенсивность не может быть измерена с достаточной точностью.

Содержание примеси в структуре обычно невелико, поэтому особое внимание уделяют точности измерения интенсивности рефлексов. По этой причине предпочтительна съемка на дифрактометре. Погрешность измерения относительной интегральной интенсивности рефлексов от плоского порошкового препарата на дифрактометре (см. § 2.2) порядка 5% для сильных рефлексов и 10—15% для слабых (исчезающе слабые рефлексы не учитывают). Соответственно погрешность

определения величин $|F_{\vartheta}|_i$, связанная с измерением интенсивности, в два раза меньше.

Чувствительность интенсивности дифракционной картины к примеси в кристаллической структуре определяется свойствами матричной структуры и примесного элемента и в каждом случае может быть определена путем расчета значений $F_{\text{выч}}$ для разных моделей структуры твердого раствора. При указанной точности измерения интенсивности рефлексов можно пытаться проводить анализ интенсивности дифракционной картины твердого раствора начиная с 2—3% примеси в нем.

Расчет значений $|F_{\vartheta}|$. В измеренные значения интенсивности рефлексов вводят поправки на дрейф установки, вычитают фон (если используют пересчетку) и все замеры сводят к одному режиму (при записи пиков на ленту) (см. § 2.2). Экспериментальные значения модулей структурных амплитуд $|F_{\vartheta}|_i$ рефлексов $h_i k_i l_i$ рассчитывают по формуле (8.2). Произведение множителей PL в функции от $\sin \theta$ для съемки по цилиндру без монохроматора дано в работе [16, т. 2, с. 270—271], а в функции от θ — в работе [6, с. 330—331]. Фактор повторяемости n [16, т. 1, с. 31—34; 6, с. 392] в методе порошка равен количеству граней в простой форме с учетом центросимметричности дифракционной картины. Например, четыре грани (111) кубического тетраэдра в присутствии центра инверсии превращаются в восемь граней (111) октаэдра, следовательно, в обоих случаях $n = 8$.

Поправки на поглощение (фактор пропускания) A при съемке от плоского препарата по схеме Брегга — Брентано постоянны для всех углов отражения, в результате чего отпадает необходимость в их введении в относительные интенсивности (см. рис. 2.11 и § 2.2).

Малые размеры частиц порошка и их хаотическая ориентация в препарате в значительной степени ослабляют эффекты первичной и вторичной экстинкции Y .

Тепловые колебания атомов ослабляют интенсивность рефлексов пропорционально множителю T (см. § 8.1): $J_{\text{выч}} = J_{\vartheta}/T$. Для структурной амплитуды $|F_{\text{выч}}| = |F_{\vartheta}|/T^{1/2}$. Тепловые поправки приближенно вводят по усредненному (по всем атомам и направлениям) значению величины B , взятому из литературы для исследуемой структуры или данного класса соединений. Значения теплового множителя $T^{1/2}$ в функции от B и θ приведены в работах [16, т. 2, с. 241—265; 6, с. 389]. Усредненные тепловые поправки в относительные интенсивности рефлексов можно не вводить, если все используемые рефлексы лежат в узком интервале углов отражения (несколько градусов). Более строго тепловые поправки вводят при сопоставлении значений $|F_{\vartheta}|_i$ и $|F_{\text{выч}}|_i$.

Расчет значений $|F_{\text{выч}}|$. Для возможных моделей структуры твердого раствора рассчитывают модули структурных амплитуд по формуле (8.7) (см. § 8.1). Вспомогательная таблица для расчета функций $\cos 2\pi x$ и $\sin 2\pi x$ приведена в работах [16, т. 2, с. 382—429; 6, с. 355—359].

Проверка моделей структуры. Сопоставление значений $|F_{\vartheta}|_i$ и $|F_{\text{вмч}}|_i$ позволяет выявить наиболее достоверную модель структуры твердого раствора. Поскольку измеряют относительные интенсивности рефлексов, то набор величин $|F_{\vartheta}|_i$ получают в произвольном масштабе и нормируют по $|F_{\text{вмч}}|_i : |F_{\text{вмч}}|_i = C |F_{\vartheta}|_i$, где C — фактор шкалы. Если из эксперимента получены величины $(|F_{\vartheta}|T^{1/2})_i$, т. е. тепловые поправки в интенсивности еще не введены, то $|F_{\text{вмч}}|_i = C (|F_{\vartheta}|T^{1/2})_i / T_i^{1/2}$. Раскрывая тепловой множитель, получаем $|F_{\text{вмч}}|_i = C (|F_{\vartheta}|T^{1/2})_i / \exp[-B(\sin \theta_i / \lambda)^2]$ или

$$\ln |F_{\text{вмч}}|_i = \ln C + \ln (|F_{\vartheta}|T^{1/2})_i + B \left(\frac{\sin \theta_i}{\lambda} \right)^2; \quad (9.6)$$

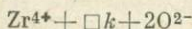
n рефлексов $h_i k_i l_i$ дают n уравнений типа (9.6) с двумя неизвестными B и C . Методом наименьших квадратов (см. § 4.3) находят наиболее вероятные значения этих параметров. Затем рассчитывают фактор недостоверности (8.13).

Найти параметры B и C можно и механическим подбором. Величины $(|F_{\vartheta}|T^{1/2})_i$ умножают на такой фактор шкалы, который уравнивал бы их с $|F_{\text{вмч}}|_i$ для двух-трех первых рефлексов в области малых углов отражения, где тепловой множитель близок к единице. Затем по расхождению величин $|F_{\text{вмч}}|_i$ и $(|F_{\vartheta}|T^{1/2})_i$ двух-трех последних рефлексов оценивают величину B по указанным выше таблицам [16, 6] и вводят тепловые поправки во все рефлексы. Уточнение значения B повторяют 2—3 раза до устранения систематических расхождений между величинами $|F_{\text{вмч}}|_i$ и $|F_{\vartheta}|_i$. Затем проводят окончательную нормировку путем умножения величин $|F_{\vartheta}|_i$ на коэффициент $\sum |F_{\text{вмч}}|_i / \sum |F_{\vartheta}|_i$, с тем чтобы $\sum C |F_{\vartheta}|_i = \sum |F_{\text{вмч}}|_i$ и, следовательно, $\sum (C |F_{\vartheta}|_i - |F_{\text{вмч}}|_i) = 0$. Индивидуальные анизотропные тепловые поправки в интенсивности рефлексов обычно рассчитывают на ЭВМ.

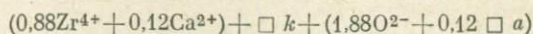
Пример. Требуется изучить природу изоморфного замещения Zr — Ca в структуре кубической модификации двуокиси циркония. Приготовлен твердый раствор состава 88 мол. % $ZrO_2 + 12$ мол. % CaO . Предварительная съемка показала, что дифрактограммы твердого раствора и исходной фазы подобны [8].

Двуокись циркония принадлежит к структурному типу флюорита, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$, координаты атомов циркония $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, атомов кислорода $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, и катионных вакансий $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}$. Ионные радиусы катионов $Zr^{4+} = 0,80 \text{ \AA}$, $Ca^{2+} = 1,00 \text{ \AA}$. Спайность совершенная по (111).

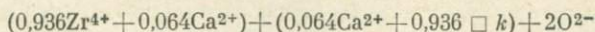
Для примесных катионов Ca^{2+} в структуре пригодны два сорта позиций: заполненные цирконием и вакантные, которые чередуются по принципу трехмерной шахматной доски. Локализуясь в позициях одного сорта или статистически распределяясь по обоим, примесные катионы могут образовывать три варианта структуры твердого раствора флюоритового типа (рис. 9.3):



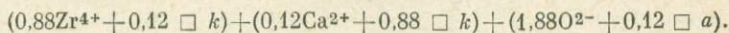
I Модель



II Модель



III Модель



Интенсивность рефлексов 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420, 422, 511, 333, 440, 531, 600, 442, 620, 533 измеряем на пересчетном устройстве дифрактометра ДРОН-1 в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении от препарата в вазелине в качестве разбавителя. Пучок не выходит за пределы препарата по глубине и площади. Вкладыши вертикальные 0,5; 1,0 и 0,25 мм, вращение препарата в собственной плоскости 60 об/мин. Скорость вращения счетчика при предварительной записи дифрактограммы 2 градус/мин, при измерении интенсивности 0,5 градус/мин. Контрольный рефлекс 200 снимаем через каждые четверть часа. Фон в интервале $0,5^\circ$ (2θ) измеряем в разных точках дифрактограммы между пиками. Все замеры проводим дважды.

Рефлексы 511 и 333 ($h^2 + k^2 + l^2 = 27$) совпадают на дебаеграмме. Однако это не мешает их использованию, поскольку расчет значений $F_{\text{выч}}$ показывает, что $F(511) = F(333)$. Измеряем суммарную интенсивность этих рефлексов с фактором повторяемости $32 = 24$ (для 511) + 8 (для 333). Аналогично для другой пары наложенных рефлексов 600 и 442.

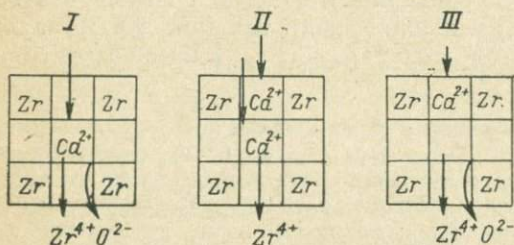


Рис. 9.3. Возможные модели структуры кубических кристаллов переменного состава $\text{ZrO}_2\text{—CaO}$.

Замещение Zr—Ca в эквивалентных позициях флюоритового мотива с вычитанием анионов (I), с добавлением катионов (II) и замещение в неэквивалентных позициях с вычитанием анионов (III).

Документацию измерения и обработки интенсивностей ведут в табличной форме (табл. 9.2). Здесь в графе 1 указаны символы рефлексов в порядке их измерения (контрольный рефлекс будет записан неоднократно), в 2 — интервал углов отражения θ 2θ , в котором записан рефлекс, например $57,4\text{—}58,3^\circ$, в 3 — время, прошедшее с начала работы аппарата (для построения графика дрейфа), в 4 и 5 — два независимых измерения интенсивности $J_{\text{изм}}$, в 6 — их среднее значение, в 7 — поправка ΔJ (%) на дрейф установки, снятая с графика, в 8 — ее абсолютная величина $\Delta J_{\text{абс}} = J_{\text{изм}} \Delta J$ (%), в 9 — исправленное значение интенсивности $J_{\text{испр}} = J_{\text{изм}} - \Delta J_{\text{абс}}$, в 10 — интенсивность фона на 1 или $0,5^\circ$ (2θ) (с графика), в 11 — интенсивность фона, пересчитанная на интервал θ 2θ , в 12 — интенсивность пика $J = J_{\text{испр}} - J_{\text{фон}}$, в 13 — интенсивность рефлексов в 100-балльной шкале (для сопоставления с данными картотеки ASTM и др.), в 14 — множитель повторяемости, в 15 — угловой множитель PL , в 16 — их произведение PLn , в 17 — произведение $|F_{\text{э}}|^2 T = J/PLn$, в 18 — $|F_{\text{э}}| T^{1/2}$.

В случае записи пиков на ленту схема таблицы несколько иная (табл. 9.3). В графе 2 здесь указан угол 2θ рефлекса, в 3 — шкала скорости счета импульсов (в импульсах в секунду), в 5 и 6 — значения площади пика по двум независимым записям, в 7 — их среднее значение, в 11 — коэффициенты приведения к одной шкале, в 12 — интенсивности рефлексов $J = KS_{\text{испр}}$.

Исследуемые кристаллы центросимметричны. Рабочая формула структурной амплитуды для группы $Fm\bar{3}m$ дана [16] для точек общего положения с кратностью 192 и поэтому для рассматриваемой структуры с кратностью частиц 4 и 8 нерациональна. Подставив в формулу (8.12) значения координат атомов для всех моделей структуры при разных сочетаниях индексов отражения, получим удобные рабочие формулы (табл. 9.4).

Расчет значений $|F_{\text{выч}}|$ по данным табл. 9.4 также ведем в форме таблицы (табл. 9.5). Здесь в графе 2 указываем угол отражения рефлекса, в 3 — соответствующее значение межплоскостного расстояния, в 4 — значения $(\sin \theta)/\lambda = 1/(2d)$, в графах 5—10 для каждого сорта атомов приводим значения атомных факторов f_j {с графика $f_j = \varphi[(\sin \theta)/\lambda]$ }, рассчитываем аргументы $hx_j + ky_j + lz_j$, которые условно обозначаем как X_j , по таблицам снимаем значения

ТАБЛИЦА 9.2

Схема расчета значений $|F_{\Theta}(hkl)|$ при измерении интенсивностей на пересчетном устройстве

hkl	$\varnothing 2\theta$	$t, \text{ч}$	$J_{\text{изм}}$		$J_{\text{ср}}$	$\Delta J, \%$	$\Delta J_{\text{абс}}$	$J_{\text{испр}}$	$J_{\text{фон}}$		J	J/J_1	n	PL	PLn	$ F_{\Theta} ^2 T$	$ F_{\Theta} T^{1/2}$
			1	2					на $1^\circ (2\theta)$	на $\varnothing 2\theta$							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18

ТАБЛИЦА 9.3

Схема расчета значений $|F_{\Theta}(hkl)|$ при измерении интенсивностей по ленте

hkl	2θ	Шкала, имп/сек	$t, \text{ч}$	$S_{\text{изм}}$		$S_{\text{ср}}$	$\Delta S, \%$	$\Delta S_{\text{абс}}$	$S_{\text{испр}}$	K	J	J/J_1	n	PL	PLn	$ F_{\Theta} ^2 T$	$ F_{\Theta} T^{1/2}$
				1	2												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18

$\cos 2\pi X_j$ (а для нецентросимметричных кристаллов и $\sin 2\pi X_j$) и получаем произведения $f_j \cos 2\pi X_j$, ($f_j \sin 2\pi X_j$); в последнюю графу записываем величину $|F_{\text{выч}}|(hkl)$ по формуле (8.7) [для нецентросимметричных кристаллов по формуле (8.12)].

Результаты сопоставления значений $|F_{\Sigma}|T^{1/2}$ и $|F_{\text{выч}}|$, расчета величины B (введения теплового множителя), фактора шкалы C и фактора расходимости R для каждой модели структуры представляем в табличной форме (табл. 9.6).

ТАБЛИЦА 9.6

Значения $|F_{\Sigma}|$ и $|F_{\text{выч}}|$ для предполагаемых моделей структуры твердого раствора

hkl	$ F_{\Sigma} T^{1/2}$	J/J_1	Для каждой модели		
			$ F_{\text{выч}} $	$ F_{\Sigma} C$	$ F_{\text{выч}} - F_{\Sigma} C$
1	2	3	4	5	6
			$\sum F_{\text{выч}} = \sum F_{\Sigma} C$		$\sum = 0$

В рассматриваемом случае при $B = 1,0$ R -факторы оказались равными 4,6; 6,4 и 8,3% для моделей I, II и III соответственно, что делает возможным отдать предпочтение первой модели структуры твердого раствора: замещение $Zr^{4+} - Ca^{2+}$ в позициях циркония с сохранением валентного баланса за счет образования кислородных вакансий.

§ 9.4. УТОЧНЕНИЕ ЗАСЕЛЕНИЯ ПОЗИЦИЙ

В большинстве минералов, являющихся членами изоморфных серий, возможно вхождение изоморфных элементов в альтернативные правильные системы точек в различных количественных соотношениях. Значительные различия в распределении изоморфных элементов по позициям возможны при одинаковом валовом составе кристалла. Впервые такое явление доказано для распределения Si — Al по тетрадрам в структурах полевых шпатов на основе средних расстояний Si/Al — O.

В настоящее время выполнено большое число уточнений структур породообразующих минералов. Из этих работ вытекает, что явление распределения элемента по двум или нескольким позициям, которые он делит с другим (или другими) элементом, распространено весьма широко и является важнейшей характеристикой минерала, по своему значению сопоставимой с его валовым химическим составом. Во многих случаях структурные изменения минерала возможны одновременно в нескольких направлениях, например в нефелине возможно перераспределение: 1) Si — Al в тетрадрах; 2) Na — K в катионных позициях с координацией 8 и 7; 3) вакансий в этих же катионных позициях.

Из всего многообразия изоморфных замещений выделим обширную группу, для которой рассеивающая способность (атомные факторы рассеяния f) замещающих друг друга элементов при малых значениях $S = (\sin \theta)/\lambda$ (0,1—0,3) различается больше чем на 15%. В эту группу попадают замещения Si — Ti, Mg — Ti, Mg — Ca, Mg — Fe и многие другие, в том числе, разумеется, замещение любого элемента вакансией. Для таких замещений можно уже сейчас предложить экспрессные приемы определения заселения позиций, основанные на точных измерениях интенсивностей нескольких десятков отражений от монокристалла с последующим уточнением распределения.

Во вторую группу выделим замещения соседних и близких по номерам элементов, для которых не выполняется отмеченное выше условие на разницу в атомных факторах (например, Si — Al, Mg — Al) и замещения более чем двух элементов. Для этих случаев еще не удастся предложить общих экспрессных приемов определения заполнения позиций и будут рассмотрены приемы уточнения их распределения наряду с уточнением координат и тепловых констант атомов по сотням рефлексов, измеренных при достаточно больших S .

Атомные факторы рассеяния. Теоретические кривые f лежат в основе согласования измеренных и вычисленных структурных факторов, так что желательно задать значения этих кривых максимально точно и с минимальным шагом по S . В программах «Рентген» [4] необходимо задавать значения этих кривых в виде 31 числа для S от 0 до 1,50 с шагом 0,05.

В последние годы в литературе широко используются атомные факторы рассеяния, табулированные в виде коэффициентов для суммы четырех экспонент [13]. В табл. 9.7 приведены значения для нескольких видов атомов и ионов, вычисленные на основе данных Д. Кромера и Дж. Мана [13] в виде, удобном для использования в программах «Рентген». Одновременно для элементов начиная с Na учтено аномальное рассеяние для Mo-излучения по Д. Кромеру [12]. Учет аномального рассеяния выполнен приближенно, т. е. рассматривался только модуль комплексного вклада аномального рассеяния.

Кратность позиций. В программе метода наименьших квадратов, входящей в комплекс «Рентген», предусмотрена возможность уточнения кратности j -го атома μ_j . В случае, когда позиция заполнена на 100%, кратность равна числу атомов, приходящихся на соответствующую правильную систему точек, и это число задается в исходном списке структурных параметров. В случаях, когда возможен изоморфизм с вакансией, целесообразно уточнить кратность μ_{j0} , считая, что долю вакансий можно определить как $(\mu_{j0} - \mu_j)/\mu_{j0}$, где μ_{j0} — кратность правильной системы точек. В программе «Рентген» не предусмотрено возможности одновременного уточнения тепловых констант атомов и кратностей. При больших экспериментальных наборах, простирающихся до больших S , существуют

ТАБЛИЦА 9.7

Атомные факторы рассеяния с учетом аномального рассеяния для $\text{MoK}\alpha$ -излучения

S	O	O ⁻	Na	Na ⁺	Mg	Mg ²⁺	Al	Al ³⁺	Si	Si ⁴⁺	K ¹⁺	Ca ²⁺	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
0.00	8,000	9,000	11,034	10,040	12,046	10,050	13,068	10,070	14,089	10,090	18,212	18,244	19,296	18,297	24,387	23,388
0.05	7,797	8,672	10,613	9,923	11,560	9,964	12,510	10,004	13,529	10,037	17,860	17,964	19,060	18,105	24,098	23,150
0.10	7,244	7,838	9,796	9,586	10,520	9,712	11,295	9,808	12,229	9,880	16,886	17,174	18,387	17,552	23,275	22,463
0.15	6,470	6,790	9,061	9,065	9,545	9,314	10,124	9,494	10,859	9,627	15,502	16,010	17,366	16,701	22,032	21,404
0.20	5,620	5,755	8,378	8,412	8,786	8,800	9,226	9,081	9,760	9,289	13,961	14,644	16,121	15,640	20,519	20,082
0.25	4,805	4,839	7,659	7,684	8,127	8,203	8,530	8,590	8,943	8,881	12,474	13,246	14,780	14,468	18,884	18,612
0.30	4,086	4,069	6,918	6,931	7,490	7,560	7,938	8,045	8,314	8,418	11,171	11,940	13,456	13,279	17,243	17,097
0.35	3,486	3,450	6,189	6,196	6,859	6,902	7,381	7,469	7,782	7,918	10,099	10,801	12,227	12,145	15,681	15,621
0.40	3,003	2,967	5,505	5,506	6,240	6,255	6,832	6,884	7,288	7,397	9,253	9,855	11,139	11,116	14,248	14,241
0.45	2,626	2,597	4,882	4,880	5,643	5,639	6,288	6,307	6,804	6,869	8,597	9,093	10,211	10,220	12,972	12,994
0.50	2,335	2,315	4,329	4,325	5,082	5,069	5,757	5,753	6,323	6,349	8,086	8,490	9,439	9,462	11,861	11,896
0.55	2,114	2,099	3,848	3,843	4,566	4,552	5,250	5,232	5,851	5,846	7,675	8,011	8,808	8,833	10,911	10,948
0.60	1,944	1,934	3,434	3,430	4,102	4,090	4,775	4,751	5,394	5,368	7,329	7,621	8,295	8,318	10,109	10,143
0.65	1,814	1,807	3,084	3,081	3,693	3,684	4,339	4,314	4,959	4,921	7,018	7,291	7,877	7,894	9,439	9,466
0.70	1,713	1,708	2,789	2,788	3,337	3,332	3,945	3,921	4,552	4,509	6,726	6,997	7,529	7,541	8,880	8,902
0.75	1,633	1,630	2,543	2,544	3,031	3,028	3,593	3,572	4,176	4,132	6,442	6,724	7,231	7,240	8,416	8,431
0.80	1,567	1,566	2,340	2,341	2,771	2,768	3,282	3,265	3,832	3,792	6,161	6,462	6,967	6,973	8,027	8,037
0.85	1,511	1,511	2,172	2,173	2,550	2,547	3,011	2,997	3,522	3,487	5,881	6,204	6,724	6,729	7,698	7,705
0.90	1,463	1,463	2,033	2,034	2,364	2,360	2,775	2,764	3,245	3,215	5,603	5,948	6,492	6,499	7,415	7,419
0.95	1,418	1,419	1,918	1,918	2,206	2,202	2,571	2,563	3,000	2,975	5,328	5,693	6,267	6,276	7,167	7,169
1.00	1,376	1,377	1,822	1,822	2,072	2,069	2,396	2,390	2,784	2,764	5,057	5,439	6,045	6,056	6,944	6,945
1.05	1,336	1,337	1,742	1,741	1,958	1,956	2,245	2,241	2,594	2,580	4,793	5,188	5,824	5,837	6,738	6,739
1.10	1,297	1,297	1,673	1,672	1,860	1,860	2,115	2,113	2,429	2,418	4,537	4,940	5,604	5,619	6,544	6,545
1.15	1,258	1,257	1,614	1,614	1,777	1,779	2,003	2,003	2,285	2,277	4,291	4,698	5,385	5,401	6,358	6,360
1.20	1,220	1,218	1,562	1,562	1,705	1,709	1,907	1,908	2,160	2,155	4,055	4,463	5,168	5,185	6,177	6,180
1.25	1,182	1,180	1,516	1,517	1,643	1,648	1,824	1,827	2,052	2,048	3,832	4,239	4,953	4,971	5,999	6,002
1.30	1,144	1,142	1,475	1,471	1,590	1,596	1,752	1,756	1,957	1,956	3,622	4,020	4,742	4,761	5,823	5,827
1.35	1,106	1,104	1,438	1,439	1,544	1,549	1,691	1,695	1,875	1,875	3,426	3,814	4,536	4,554	5,648	5,653
1.40	1,069	1,067	1,404	1,405	1,505	1,508	1,638	1,641	1,803	1,804	3,245	3,621	4,337	4,355	5,474	5,480
1.45	1,032	1,031	1,373	1,373	1,472	1,471	1,592	1,593	1,740	1,742	3,081	3,442	4,145	4,162	5,302	5,308
1.50	0,996	0,996	1,346	1,343	1,444	1,436	1,553	1,551	1,685	1,687	2,933	3,277	3,961	3,979	5,131	5,138

сильные корреляционные связи между μ_j и B_j , которые мешают точному определению этих параметров.

Этот вопрос рассмотрен ниже, при обсуждении изоморфного замещения двух элементов, когда суммарное заселение позиций равно 100%. Изоморфизм с вакансиями можно считать частным случаем такого изоморфизма двух элементов, когда один из элементов имеет нулевой атомный фактор рассеяния.

Вторая опасность при уточнении кратностей состоит в корреляциях между μ_j и C -фактором шкалы. В случаях, когда элемент, кратность которого изучается, составляет значительную часть всего рассеивающего вещества в ячейке (например, Fe в магнетите), почти одинаковое согласование наборов F_o и $F_{\text{выч}}$ возможно или за счет изменения C , или при изменении μ_j . Такую опасность необходимо учитывать при уточнении и стремиться к ее исключению. Одна из возможностей состоит в том, чтобы уточнять сначала C , используя рефлексы, для которых влияние μ_j на F относительно мало (т. е. с малым вкладом тяжелого атома), после чего при найденном C уточняются μ_j по остальным отражениям.

Изоморфизм двух элементов с большими различиями f_j . При анализе этого широко распространенного типа изоморфизма (модельный пример Fe — Mg во многих Fe — Mg-породообразующих минералах) будем полагать, что все позиции в структуре, в которых в разных количественных соотношениях находятся два элемента, заполнены на 100%. Случай изоморфизма двух элементов при наличии неопределенного количества вакансий целесообразно рассматривать в разделе, посвященном изоморфизму более двух элементов. Обозначим x_{ij} — долю j -го элемента в i -й правильной системе точек, тогда ограничение, рассматриваемое здесь, означает

$$x_{i1} + x_{i2} = 1. \quad (9.7)$$

Уже в этом простом случае прямое использование кратностей в программе метода наименьших квадратов «Рентген» затруднено, так как атомные факторы рассеяния для разных элементов не пропорциональны (например, $f_U \neq 92f_H$). В этом и более сложных случаях требуется особая форма задания исходных данных при вычислениях. С использованием координат и тепловых констант атомов, полученных на предыдущих этапах или известных из литературы, задается в виде самостоятельного каждый атом в каждой позиции. В случае двух элементов это означает, что структурные параметры каждой позиции, содержащей изоморфные элементы, повторяются два раза, т. е. задаются «фиктивные», лишние атомы, совпадающие по положению с позициями для изоморфных элементов, после чего уточняются кратности таких атомов (координаты и тепловые константы неизменны). При этом для одного из двух атомов с одинаковыми координатами задаются кривая f_1 легкого атома и полная кратность, для второго атома в качестве атомного фактора рассеяния задаются разность $f_2 - f_1$ между кривыми тяжелого и легкого ато-

мов и кратность, соответствующая исходной оценке доли тяжелого атома в данной позиции.

Например, на одном из этапов уточнения распределения по позициям M_1 и M_2 в ромбическом пироксене задано:

$$\left. \begin{array}{l} B = 0,62; \\ x = 0,12454; \\ y = 0,34518; \\ z = 0,37412; \\ \mu = 8,0; \end{array} \right\} \text{Mg в } M_1; \quad \left. \begin{array}{l} B = 0,62; \\ x = 0,12454; \\ y = 0,34518; \\ z = 0,37412; \\ \mu = 0,80; \end{array} \right\} (\text{Fe} - \text{Mg}) \text{ в } M_2.$$

Уточняется при этом только кратность μ_{i2} , соответствующая разности $f_2 - f_1$. Кратность общей позиции в пространственной группе $Pbca$ ромбических пироксенов равна 8, исходная оценка содержания Fe в M_1 10%.

В литературе неоднократно, например [17], отмечались сильные корреляции между индивидуальными тепловыми константами B_i и способом заселения позиций в структуре. Получение при уточнении методом наименьших квадратов ненормально больших или, напротив, отрицательных величин B_i помогает грубо оценить заполнение позиций тяжелым и легким атомами. Также достаточно грубой является оценка по высоте пиков электронной плотности и по разностям синтезам.

В то же время корреляция между B_i и заселением позиций мешает более точному определению и кратностей, и тепловых констант, так как если B_i уточняются раньше кратностей, то ошибки в задании исходных кратностей будут скомпенсированы B_i , и наоборот.

Причины сильных корреляционных связей ясны: при увеличении $(\sin \theta)/\lambda$ число узлов обратной решетки растет как $[(\sin \theta)/\lambda]^3$, так что подавляющую часть отражений, участвующих в уточнении, составляют те, которые имеют S , близкие к максимальным измерившимся. Для таких рефлексов добавление тяжелого атома или уменьшение B_i вызывает идентичное изменение структурных факторов.

При использовании любой из применяемых в настоящее время весовых схем одновременное уточнение тепловых констант и заполнения позиций представляется нецелесообразным (в программе «Рентген» это просто невозможно), так как сильные корреляции могут привести к некоторым искажениям истинных соотношений между кратностями и B_i .

При последовательном уточнении тепловых констант и кратностей стандартные погрешности, получаемые из метода наименьших квадратов, явно занижены, так как являются погрешностями определения суммарного влияния B_i и кратностей.

В табл. 9.8 приведен пример соотношений, возникающих из-за сильных корреляций, которые выявились при уточнении структуры ромбического пироксена состава $\text{Mg}_{1,12}\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_2\text{O}_6$ (1100 hkl с S до 0,9 измерены на дифрактометре методом перпендикулярного

пучка на Mo-излучении со сбалансированными фильтрами). Уточнение координат и тепловых констант выполнено по программам «Рентген» с весовой схемой Д. Крукшенка [14, 15] для четырех вариантов распределения Fe и Mg по октаэдрическим позициям M_1 и M_2 [3].

ТАБЛИЦА 9.8

Изменение некоторых структурных параметров ромбического пироксена в зависимости от исходного распределения железа и магния

Вариант	Содержание Fe, %		$B(M_1)$	$\sigma(B_1)$	$B(M_2)$	$\sigma(B_2)$	R, %
	M_1	M_2					
1	4	84	0,48	0,012	0,72	0,007	4,62
2	6	82	0,58	0,011	0,69	0,006	4,56
3	8	80	0,66	0,011	0,67	0,006	4,55
4	10	78	0,73	0,012	0,65	0,006	4,63

В этих вариантах происходит также изменение координат атомов в пределах 2σ . Уточнение заполнения позиций, выполнявшееся после уточнения тепловых констант, заметно не меняло исходных распределений, причем стандартные погрешности получены порядка 0,2% Fe.

Для преодоления описанных трудностей предлагаются два приема, позволяющие получить как независимые оценки заполнения позиций и индивидуальных тепловых констант, так и реальную оценку их погрешностей.

1. Сильные корреляционные связи между B_i и кратностями имеют место только при достаточно больших S . При малых величинах S влияние неопределенности в B_i и координатах мало. Учитывая, что погрешности определения параметров структуры уменьшаются при увеличении числа измеренных отражений, можно написать выражение для погрешности определения заполнения позиции x в зависимости от S [2]

$$\sigma^2(x) = K_1/S^3 + K_2S^4, \quad (9.8)$$

где первый член отражает уменьшение погрешности при росте числа отражений, а второй — увеличение погрешности из-за неопределенности в B_i .

Минимальная погрешность получается при

$$S_0 = (3K_1/4K_2)^{1/7}. \quad (9.9)$$

Оценивая K_1 от 10^{-4} до 10^{-6} как квадрат относительной погрешности определения x при очень большом числе отражений и K_2 от 0,04 до 0,16 из относительной погрешности, связанной с неопределенностью в B_i от $\pm 0,1$ до $\pm 0,2$, получаем оптимальную оценку для предельной величины S от 0,20 до 0,35. В соответствии с этой

оценкой можно предложить следующую схему уточнения структурных параметров в случае неопределенности в заполнении позиций:

а) задается произвольное распределение изоморфных элементов с разной рассеивающей способностью и производится уточнение координат и тепловых констант по полному набору hkl с весами по Д. Крукшенку или с весами, учитывающими экспериментальные погрешности интенсивностей;

б) при использовании полученных параметров уточняется заполнение позиций по «обрезанному» экспериментальному массиву с $S \leq 0,30$ с единичными весами;

в) повторное уточнение координат и тепловых констант с новыми кратностями и т. д.

В упомянутом выше примере такая процедура после двух повторений сошлась к содержаниям Fe в M_1 $6,7 \pm 0,8\%$ и в M_2 $80,5 \pm 0,8\%$; $B(M_1) = 0,62 \pm 0,02$; $B(M_2) = 0,68 \pm 0,01$.

2. Л. Фингер [17] предложил при уточнении заселения позиций изоморфными элементами на основе различий в их рассеивающей способности учитывать ограничения на валовый состав кристалла. Эти ограничения уменьшают число переменных и корреляции между ними. Подход Л. Фингера был реализован им в модифицированной программе метода наименьших квадратов, широко используемой сейчас за рубежом. Ограничения на валовый химический состав могут быть записаны как

$$\sum_i b_i x_{ij} = x_j, \quad (9.10)$$

где b_i — кратность i -й позиции; x_j — доля j -го элемента в минерале по химическому анализу.

В примере, рассмотренном Л. Фингером, для распределения Mg — Fe по позициям M_1 , M_2 , M_3 и M_4 в грюнерите это ограничение на суммарное содержание магния имеет вид

$$4x_{11} + 4x_{21} + 2x_{31} + 4x_{41} = 1,68. \quad (9.11)$$

Очевидно, что количество переменных, которые необходимо уточнять, уменьшается на 1 при изоморфизме двух элементов. Изменение Л. Фингера в программе метода наименьших квадратов состоит в перемене вида частных производных структурных амплитуд по параметрам заполнения позиций:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x_{ij}} \right) = \left(\frac{\partial F}{\partial x_{ij}} \right)_n - \frac{b_3}{b_i} \left(\frac{\partial F}{\partial x_{3j}} \right)_n. \quad (9.12)$$

Индекс «н» подразумевает значение производной, вычисленное при условии, что все параметры рассматриваются как независимые; индекс «з» относится к тому параметру распределения, который рассматривается как линейно зависящий от остальных.

В нашей стране подобных программ нет, однако учет ограничений на валовый химический состав и некоторых других ограничений, рассмотренных позже (например, ограничений на баланс зарядов

в случаях более сложного изоморфизма), возможен при использовании следующего приема.

Как отмечалось раньше, возможно хорошее приближение атомных факторов рассеяния в виде суммы нескольких экспонент. Задав с одинаковыми координатами 3—4 атома с существенно различными атомными кривыми (в частном случае эти фиктивные атомные кривые могут быть просто постоянными числами) аналогично рассмотренному выше примеру, уточняем кратности и тепловые константы этих фиктивных атомов. Суммирование произведений атомных факторов на экспоненты, соответствующие тепловым константам для этих атомов, позволяет получить приближение для экспериментальной кривой рассеяния данной правильной системой точек.

В табл. 9.9 даны коэффициенты, полученные при уточнении кратностей и тепловых констант для четырех правильных систем точек Al-гиперстена, в табл. 9.10 приведены результаты вычисления экспериментальных кривых рассеяния, полученных на основе этих коэффициентов.

ТАБЛИЦА 9.9

Параметры кривых для четырех структурных позиций ромбических пироксенов

(Каждая кривая рассматривается как сумма четырех экспонент)

f_i	M_1		M_2	
	μ_j	B_j	μ_j	B_j
(Mg ²⁺)	7,791	-0,540	7,698	-0,726
(Fe ²⁺ - Mg ²⁺)	0,278	-0,796	2,884	-0,750
(Al ³⁺ - Mg ²⁺)	1,697	-0,336	-0,315	-0,326
(Ca ²⁺ - Mg ²⁺)	0,025	-0,561	0,158	-0,752
	Si A		Si B	
	μ_j	B_j	μ_j	B_j
(Si ⁴⁺)	7,723	-0,518	7,933	-0,592
(Fe ²⁺ - Mg ²⁺)	0,084	-0,631	-0,038	-5,416
(Si ⁴⁺ - Al ³⁺)	0,027	-0,539	-2,178	-0,569
(Si ⁰ - Si ⁴⁺)	9,656	-0,030	8,775	+0,769

Для данного аргумента S_k вычисления выполняются по схеме

$$\begin{aligned}
 f_{s1}(S_k) = & f_{Mg^{2+}}(S_k) \cdot 7,791 \exp(-0,540S_k^2) + \\
 & + f_{(Fe^{2+}-Mg^{2+})}(S_k) \cdot 0,278 \exp(-0,796S_k^2) + \\
 & + f_{(Al^{3+}-Mg^{2+})}(S_k) \cdot 1,697 \exp(-0,336S_k^2) + \\
 & + f_{(Ca^{2+}-Mg^{2+})}(S_k) \cdot 0,025 \exp(-0,561S_k^2).
 \end{aligned} \quad (9.13)$$

ТАБЛИЦА 9.10

Экспериментальные кривые рассеяния

<i>S</i>	<i>M</i> ₁	<i>M</i> ₂	Si A	Si B	<i>S</i>	<i>M</i> ₁	<i>M</i> ₂	Si A	Si B
0.10	10.097	14.403	12,583	12.310	0.55	4.121	5.428	4.918	4.751
0.15	9.621	13.582	10.937	10.774	0.60	3.601	4.763	4.406	4.238
0.20	9.011	12.559	9.606	9.502	0.65	3.149	4.183	3.927	3.761
0.25	8.311	11.424	8.456	8.382	0.70	2.755	3.686	3.486	3.327
0.30	7.560	10.262	7.832	7.738	0.75	2.415	3.256	3.085	2.933
0.35	6.797	9.124	7.181	7.068	0.80	2.123	2.885	2.721	2.579
0.40	6.054	8.054	6.587	6.452	0.85	1.873	2.563	2.395	2.262
0.45	5.351	7.077	6.013	5.854	0.90	1.658	2.281	2.112	1.989
0.50	4.704	6.200	5.455	5.293					

В случае двух атомов, распределенных между двумя позициями, эти кривые можно следующим образом выразить через теоретические факторы рассеяния и тепловые константы:

$$\left. \begin{aligned} f_{\varepsilon 1}(S) &= \{f_{\text{л}}(S) + x[f_{\text{т}}(S) - f_{\text{л}}(S)]\} \exp(-B_1 S^2); \\ f_{\varepsilon 2}(S) &= \{f_{\text{л}}(S) + (k-x)[f_{\text{т}}(S) - f_{\text{л}}(S)]\} \exp(-B_2 S^2), \end{aligned} \right\} \quad (9.14)$$

где $f_{\varepsilon 1}$, $f_{\varepsilon 2}$ — экспериментальные кривые рассеяния; $f_{\text{л}}$, $f_{\text{т}}$ — теоретические атомные факторы для легкого и тяжелого атомов соответственно; x и $(k-x)$ — доли тяжелого атома в позициях 1 и 2 соответственно.

При числе позиций больше двух производим в уравнениях (9.14) очевидные изменения, увеличивая количество уравнений и уточняемых параметров B и x .

Прологарифмируем уравнения (9.14), обозначим

$$\begin{aligned} f_{01} &= f_{\text{л}}(S) + x_0(f_{\text{т}}(S) - f_{\text{л}}(S)); \\ f_{02} &= f_{\text{л}}(S) + (k-x_0)(f_{\text{т}}(S) - f_{\text{л}}(S)), \end{aligned}$$

где x_0 — начальное приближение для параметра распределения x , тогда, разложив $\ln f_{\varepsilon 1}$ и $\ln f_{\varepsilon 2}$ в ряд Тейлора в окрестности x_0 , получим

$$\left. \begin{aligned} \ln f_{\varepsilon 1}(S) &\approx -B_1 S^2 + \ln f_{01}(S) + \Delta x \frac{f_{\text{т}}(S) - f_{\text{л}}(S)}{f_{01}(S)}; \\ \ln f_{\varepsilon 2}(S) &\approx -B_2 S^2 + \ln f_{02}(S) - \Delta x \frac{f_{\text{т}}(S) - f_{\text{л}}(S)}{f_{02}(S)}. \end{aligned} \right\} \quad (9.15)$$

Выписывая уравнения (9.15) для разных значений S через 0,05, получаем систему линейных уравнений для оценки параметров B_1 , B_2 , x . Вычисления целесообразно повторять до тех пор, пока величины параметров не перестанут меняться (2—3 раза). Удобно использовать при этом любую программу метода наименьших квадратов для небольшой системы линейных уравнений, которые широко распространены.

Использование описанного приема в упомянутом выше примере ромбического пироксена привело к следующим результатам: Fe в M_1 $6,9 \pm 0,2\%$, Fe в M_2 $81,1 \pm 0,2\%$; $B_1 = 0,615 \pm 0,006$, $B_2 = 0,686 \pm 0,004$. Погрешности необходимо увеличить в 2—3 раза, так как в приведенных значениях не отражены погрешности определения f_{s1} и f_{s2} .

Изложенные в этом разделе результаты позволяют предложить следующий прием экспрессного определения заселения позиций изоморфными элементами при условии, что их рассеивающие способности заметно различаются.

1. На дифрактометре с максимальной точностью измеряют интенсивности рефлексов с $S < 0,3$. Установку кристалла известной симметрии и с известными параметрами ячейки, его юстировку и измерение 50—100 рефлексов на дифрактометре вполне можно выполнить при известных навыках за 1 день.

2. При использовании литературных данных по координатам и тепловым константам атомов для данной структуры уточняют по программе метода наименьших квадратов один или несколько параметров заполнения позиций. Если для данного минерала выполнено несколько уточнений, желательно выбрать структурные параметры для образца, наиболее близкого по составу к исследуемому. Целесообразно добиваться того, чтобы измеренные отражения равномерно заполняли в обратном пространстве маленькую сферу радиуса 0,2—0,3 с центром в начале координат. В этом случае неизбежные ошибки в принятых структурных параметрах окажут минимальное влияние на надежность оценок заселения позиций по сравнению со случаями какой-либо селекции отражений (например, измерение отражений, относящихся только к ряду или к плоскости обратной решетки, измерение только сильных отражений и т. д.). Погрешности определения заполнения позиций определяются несколькими факторами:

а) соотношением между количеством неэквивалентных рефлексов с $S < 0,3$ и числом параметров заполнения позиций, а также общим числом переменных структурных параметров. Количество рефлексов растет при увеличении размеров ячейки и понижении ее симметрии, однако при этом одновременно растет и число параметров структуры, так что их отношение в первом приближении остается постоянным;

б) относительными различиями в рассеивающей способности замещающих друг друга элементов;

в) погрешностями определения интенсивностей, включая сюда погрешности, связанные с поглощением, экстинкцией и кратными отражениями.

Распределение Si—Al и Mg—Al. В породообразующих минералах такие изоморфные замещения встречаются очень часто, и значение распределений таких пар элементов по альтернативным тетраэдрическим и октаэдрическим позициям при решении геолого-геохимических задач весьма велико. Единственным надежным методом определения распределения Si — Al является оценка средних рас-

стояний Si — O и Al — O в тетраэдрах после уточнения структуры [19, 20, 21].

Этот метод обладает рядом недостатков, особенно существенных при определении малых содержаний алюминия, замещающего кремний.

1. При любой точности определения межатомных расстояний в данной структуре остается неопределенность в оценке содержания алюминия, по крайней мере 5—10%, связанная с тем, что тетраэдрические расстояния Si — O и Al — O не являются абсолютными величинами и изменяются от структуры к структуре, для разных правильных систем точек в пределах одной структуры и при изоморфных замещениях, не связанных с тетраэдрами.

2. Линейные зависимости расстояний $M — O$, средних

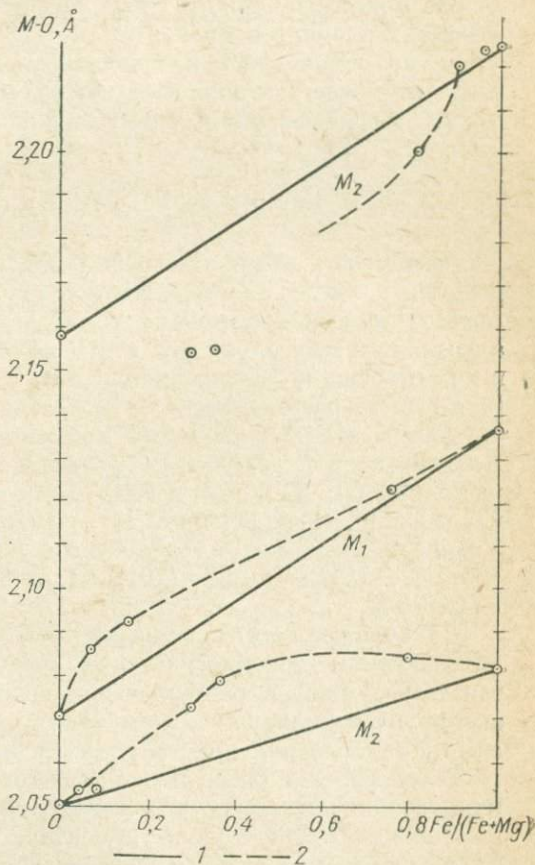


Рис. 9.4. Зависимость средних расстояний $M—O$ в октаэдрических позициях M_1 и M_2 ромбических пироксенов от соотношения в них железа и магния [12].

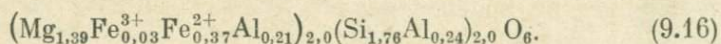
Два верхних графика относятся к средним по всем атомам кислорода расстояниям в октаэдрах, нижняя кривая — средние расстояния до четырех концевых атомов кислорода в октаэдре M_2 . 1 — прямые, соединяющие крайние составы; 2 — экспериментальные значения для промежуточных составов.

по всем тетраэдрам структуры, от валового соотношения кремния и алюминия [21] не являются строгим доказательством линейных соотношений в каждом тетраэдре, так как при сопряженных отклонениях от линейности с противоположными знаками усредненные по всем тетраэдрам расстояния будут вести себя линейно. На рис. 9.4 изображена нелинейная зависимость средних расстояний $M — O$ в октаэдрах M_1 и M_2 ромбических пироксенов [4]; возможность аналогичных сопряженных отклонений от линейности нельзя исключать и для тетраэдров.

Различие в атомных факторах рассеяния между Si, Al и между Mg, Al достигает 15% при $S = 0,8 \div 0,9$ (табл. 9.7). При больших наборах точно измеренных экспериментальных данных можно на-

деяться на использование этого различия для уточнения Si — Al и Mg — Al на основе этой разницы, которая имеет значительно более абсолютный характер по сравнению с различиями в межатомных расстояниях, так как определяется просто номером элемента.

Возможности такого подхода к определению распределения соседних элементов проверены при уточнении структуры Al-гиперстена на основе 1900 неэквивалентных рефлексов, измеренных на дифрактометре с циркониево-иттриевыми сбалансированными фильтрами. Согласно химическому анализу формула изученного пироксена



Надежность химического анализа и достаточная точность определения доли Al_4 подтверждались точным балансом зарядов в кристаллохимической формуле: $\text{Al}_4 = \text{Al}_6 + \text{Fe}_6^{3+}$. Оценка содержания алюминия в тетраэдрах SiA и SiB на основе межатомных расстояний в них привела к содержанию Al в SiA — 0%, в SiB — от 11 до 20% (для равных расстояний Si — O). После этого для оценки содержания алюминия в SiA и SiB был применен прием 2, описанный выше. Использовались результаты уточнения экспериментальных кривых рассеяния (см. табл. 9.9 и 9.10) и формулы типа (9.14) и (9.15). Накладывалось ограничение на суммарное содержание $\text{Al}_4 = 0,24$. Уточнение привело к следующим результатам: $B(\text{SiA}) = 0,54 \pm \pm 0,01$, $B(\text{SiB}) = 0,57 \pm 0,01$; Al в (SiA) = $0 \pm 3\%$, Al в (SiB) = $= 24 \pm 3\%$.

Дальнейшее исследование распределений Si — Al, Mg — Al с использованием одновременно как средних межатомных расстояний, так и различий в рассеивающей способности и выработка общих экспрессных приемов оценки таких распределений представляется весьма важным для кристаллохимии породообразующих минералов.

Распределение более двух элементов и баланс зарядов. Во многих природных твердых растворах имеет место распределение по нескольким позициям более двух элементов, при гетеровалентном изоморфизме замещение в тетраэдрах влечет за собой замещение в октаэдрах и т. д.

Оценку распределения более двух элементов при надежном экспериментальном материале можно основывать на том, что атомные факторы рассеяния для разных элементов не пропорциональны, так что $f_{(\text{Mg}+\text{Al})}$, например, не может быть точно сведена к $f_{(\text{Mg}+\text{Fe})}$. Пусть x_1 и x_2 — доли промежуточного (f_n) и тяжелого (f_T) элементов в некоторой структурной позиции. Рассеивающая способность данной правильной системы точек может быть выражена как $f_n + x_1(f_T - f_n) + x_2(f_T - f_n)$. Непропорциональность разностей $f_{\text{Al}} - f_{\text{Mg}}$ и $f_{\text{Fe}} - f_{\text{Mg}}$ (и многих других) в широком интервале S делает возможным независимое определение x_1 и x_2 . На рис. 9.5 изображены приведенные к одному масштабу функции $(f_{\text{Al}^{3+}} - f_{\text{Mg}^{2+}})/f_{\text{Mg}^{2+}}$ и $(f_{\text{Fe}^{2+}} - f_{\text{Mg}^{2+}})/f_{\text{Mg}^{2+}}$.

Вид кривых существенно различается, что позволяет надеяться на возможность использования этих различий при условии, что экспериментальные данные получены в широком интервале S .

На примере Al-гиперстена рассмотрим последовательный анализ распределения изоморфных элементов в этих более сложных случаях. Для пироксена состава (9.16) можно допустить следующие возможности перераспределения элементов:

1) Si и Al по позициям SiA и SiB;

2) Mg, Fe и Al по M_1 и M_2 ;

3) Fe^{2+} по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям.

Введем следующие обозначения.

Атомные факторы рассеяния

f_1 — Mg;

f_2 — Al;

f_3 — Si;

f_4 — Fe.

Параметры распределения

x_1 — Fe в SiA;

x_2 — Al в SiA;

x_3 — Fe в SiB;

$(0,24 - x_1 - x_2 - x_3)$ — Al в SiB;

x_4 — Fe в M_1 ;

$(0,40 - x_1 - x_3 - x_4)$ — Fe в M_2 ;

x_5 — Al в M_1 ;

$(0,21 + x_1 + x_3 - x_5)$ — Al в M_2 .

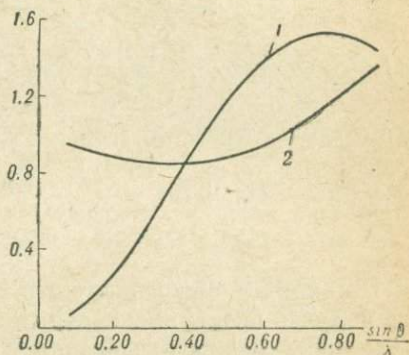


Рис. 9.5. Кривые для относительных величин разностей $f_{Al} - f_{Mg}$ и $f_{Fe} - f_{Mg}$ в зависимости от S , поясняющие возможность оценки распределения трех элементов.

Кривые: 1 — $(f_{Al^{2+}} - f_{Mg^{2+}})/f_{Mg^{2+}} \cdot 9,33$;
2 — $(f_{Fe^{2+}} - f_{Mg^{2+}})/f_{Mg^{2+}} \cdot 0,71$.

Закрепляем при этом весь кальций (0,01) в M_2 и все октаэдрическое железо в M_1 .

Обозначим $f_{\text{э}1}$, $f_{\text{э}2}$, $f_{\text{э}3}$, $f_{\text{э}4}$ экспериментальные кривые рассеяния (см. табл. 9.10) для M_1 , M_2 , SiA, SiB соответственно. Аналогично формулам (9.14) получаем

$$\left. \begin{aligned} f_{\text{э}1}(S) &= \{f_1(S) + x_5 [f_2(S) - f_1(S)] + x_4 [f_4(S) - f_1(S)]\} \exp(-B_1 S^2); \\ f_{\text{э}2}(S) &= \{f_1(S) + (0,21 + x_1 + x_3 - x_5) [f_2(S) - f_1(S)] + \\ &\quad + (0,40 - x_1 - x_3 - x_4) [f_4(S) - f_1(S)]\} \exp(-B_2 S^2); \\ f_{\text{э}3}(S) &= \{f_3(S) - x_2 [f_3(S) - f_2(S)] + x_1 [f_4(S) - f_3(S)]\} \exp(-B_3 S^2); \\ f_{\text{э}4}(S) &= \{f_3(S) - (0,24 - x_1 - x_2 - x_4) [f_3(S) - f_2(S)] + \\ &\quad + x_3 [f_4(S) - f_3(S)]\} \exp(-B_4 S^2). \end{aligned} \right\}$$

(9.17)

Аналогично переходу от системы (9.14) к (9.15) получаем

$$\begin{aligned}
 \ln f_{31}(S) &\approx -B_1 S^2 + \ln f_{01}(S) + \Delta x_4 \frac{f_4(S) - f_1(S)}{f_{01}(S)} + \Delta x_5 \frac{f_2(S) - f_1(S)}{f_{01}(S)}; \\
 \ln f_{32}(S) &\approx -B_2 S^2 + \ln f_{02}(S) - \Delta x_1 \frac{f_4(S) - f_2(S)}{f_{02}(S)} - \Delta x_3 \frac{f_4(S) - f_2(S)}{f_{02}(S)} - \\
 &\quad - \Delta x_4 \frac{f_4(S) - f_1(S)}{f_{02}(S)} - \Delta x_5 \frac{f_2(S) - f_1(S)}{f_{02}(S)}; \\
 \ln f_{33}(S) &\approx -B_3 S^2 + \ln f_{03}(S) + \Delta x_1 \frac{f_4(S) - f_3(S)}{f_{03}(S)} - \Delta x_2 \frac{f_3(S) - f_2(S)}{f_{03}(S)}; \\
 \ln f_{34}(S) &\approx -B_4 S^2 + \ln f_{04}(S) + \Delta x_1 \frac{f_3(S) - f_2(S)}{f_{04}(S)} + \\
 &\quad + \Delta x_2 \frac{f_3(S) - f_2(S)}{f_{04}(S)} + \Delta x_3 \frac{f_4(S) - f_2(S)}{f_{04}(S)}.
 \end{aligned}
 \tag{9.18}$$

По системе 68 уравнений (9.18) для S от 0,10 до 0,90 (в области, где получен экспериментальный материал) уточнялись 9 параметров: 4 тепловых и 5 распределения. Ограничения на валовой состав кристалла и баланс зарядов уменьшили число параметров распределения от 8 до 5. Установлено, что x_1 и x_3 , т. е. содержания Fe^{3+} в SiA и SiB отличаются от нуля не более чем погрешность 0,4%.

Этот результат позволил заключить, что изоморфизма Al^{3+} и Fe^{3+} между октаэдрами и тетраэдрами в данном случае нет, поэтому в дальнейшем были введены упрощения и уточнялись отдельно распределения Si и Al в тетраэдрах (см. выше) и распределение Mg , Fe и Al в октаэдрах. Установлено следующее распределение для октаэдров:

$$\begin{aligned}
 \text{Fe в } M_1 &= 3,6 \pm 0,3\%, \quad \text{Al в } M_1 = 20 \pm 4\%, \quad B(M_1) = 0,56 \pm 0,01; \\
 \text{Fe в } M_2 &= 35,9 \pm 0,3\%, \quad \text{Al в } M_2 = 1 \pm 4\%, \quad B(M_2) = 0,74 \pm 0,01.
 \end{aligned}$$

Средние расстояния в октаэдрах M_1 и M_2 в изученном Al -гиперстене значительно меньше, чем в чисто Mg -энстатите. В связи с этим существовала полная неопределенность в структурном положении Al_6 . Полученный на основе небольших различий в рассеивающей способности результат по распределению алюминия позволил заключить, что резкое уменьшение расстояния M_2 — O связано с вхождением Al в SiB и с сопряженным перераспределением зарядов и совсем не связано с изменением содержимого M_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордиенко В. В., Каменцев И. Е. Влияние крупных катионов рубидия и цезия на процессы упорядочивания структуры калиевого полевого шпата. — «Минералогия и геохимия», 1966, вып. 2, с. 52—67. (Ленингр. горн. ин-т).
2. Косой А. Л. Об определении химического состава многокомпонентных твердых растворов минералов на основе их физических свойств. — «Докл. АН СССР», 1971, т. 201, № 5, с. 1199—1201.

3. Косой А. Л., Франк-Каменецкий В. А. Определение заполнения позиций изоморфными элементами. — «Кристаллография», 1973, т. 18, № 4, с. 737—740.
4. Косой А. Л., Малкова Л. А., Франк-Каменецкий В. А. Кристаллохимическая характеристика ромбических пироксенов. — «Кристаллография», 1974, т. 19, № 2, с. 282—288.
5. Митропольский А. К. Техника статистических вычислений. М., Физматгиз, 1961. 479 с.
6. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961. 863 с.
7. Тарнопольский Б. Л., Андрианов В. И. Инструкция для работы по программе «Рентген». Пос. Черногловка, 1969. 74 с. (Ин-т хим. физики АН СССР).
8. Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А. Оценка погрешности определения параметров элементарной ячейки низкосимметричных кристаллов. — «Рентгенография минеральн. сырья», 1972, № 8, с. 75—81.
9. Франк-Каменецкий В. А. Природа структурных примесей и включений в минералах. Л., Изд-во ЛГУ, 1964. 239 с.
10. Франк-Каменецкий В. А., Каменцев И. Е. Микроизоморфизм и условия образования кварца. — В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного образования. Л., «Наука», 1967, с. 68—76.
11. Щиголов Б. М. Математическая обработка наблюдений. М., Физматгиз, 1960. 344 с.
12. Cromer D. T. Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave function. — Acta Cryst., 1965, 18, p. 17.
13. Cromer D. T., Mann J. B. X-ray scattering factor computed from numerical Hartree-Fock wave functions. — Acta Cryst., 1968, A, 24, p. 321.
14. Cruickshank D. W. Y. Errors in least-squares methods. The collection «Computing methods in crystallography.» Ed. by J. S. Rollett. Oxford, Pergamon Press, 1965. 256 p.
15. Computing methods and the phase problem in X-ray crystal analysis. Ed. by R. Pepinsky, J. M. Robertson, J. C. Speakman. Oxford, Pergamon Press, 1961. 326 p.
16. International tables for X-ray Crystallography. vol. 3. Birmingham, Kynock Press, 1962. 362 p.
17. Finger L. W. Determination of cation distribution by least-squares refinement of single-crystal X-ray data. — Year Book Carnegie Inst., Wash., 1969, 67, p. 216.
18. Ghose S. Mg²⁺—Fe²⁺ order in orthopyroxene Mg_{0,93}Fe_{1,07}Si₂O₆ — Z. Kristallogr., 1965, Bd. 122, p. 81.
19. Jones J. B. Al—O and Si—O tetrahedral distances in aluminosilicate framework structures. — Acta Cryst., 1968, B, 24, p. 355.
20. Ribbe P. H., Gibbs G. V. Statistical analysis and discussion of mean Al/Si—O bond distances and the aluminium content of tetrahedra in feldspars. — Amer. Mineral., 1969, 54, p. 85.
21. Smith Y. V., Bailey S. W. Second Review of Al—O and Si—O tetrahedral distances. — Acta Cryst., 1963, 16, p. 801.

Громоздкий математический аппарат рентгеноструктурного анализа требует привлечения ЭВМ. По принципу работы вычислительные машины делятся на аналоговые и цифровые. В аналоговых машинах каждой математической величине (числу) соответствует некоторая физическая величина (длина, угол поворота, напряжение электрического тока и т. д.), с помощью которой моделируется некоторый физический процесс, описываемый системой математических уравнений, решение которых отыскивается. В цифровых вычислительных машинах каждому числу соответствует последовательность цифр, для изображения которых используется какой-либо физический элемент, который может находиться в двух различных состояниях (лампа — горит или не горит, реле, ферритовые сердечники).

§ П 1. 1. СИСТЕМЫ СЧИСЛЕНИЯ

Совокупность приемов наименования и записи чисел называется системой счисления. Для записи любого числа в десятичной позиционной системе счисления используется всего десять различных знаков (цифр): 0, 1, . . . , 9, но значение каждой цифры зависит от места (позиции), которое она занимает в изображении числа.

Например, в числе 636,586 цифра 6 встречается трижды. Левая цифра означает количество сотен, средняя — количество единиц, правая — количество тысячных долей единицы. Запись числа ведется по разрядам. Десять единиц каждого разряда в десятичной системе счисления образуют одну единицу более старшего разряда. Так что это же число можно представить в виде полинома:

$$6 \cdot 10^2 + 3 \cdot 10^1 + 6 \cdot 10^0 + 5 \cdot 10^{-1} + 8 \cdot 10^{-2} + 6 \cdot 10^{-3},$$

где каждый коэффициент является одной из цифр введенной системы счисления, а 10 — основанием системы. Основанием называется количество цифр какого-либо разряда, объединенных в единицу более старшего разряда.

Во всех цифровых электронных вычислительных машинах используется двоичная система счисления, где для изображения любого числа требуются две цифры: 0 и 1, что соответствует двум состояниям работающего элемента. Основанием этой системы является число 2.

Рассмотрим изображение некоторых чисел в двоичной системе. Для этого расширим их в виде полинома с основанием 2. Тогда коэффициент перед основанием в некоторой степени будет обозначать количество единиц соответствующего разряда.

Изображение числа в десятичной системе	Число в виде полинома с основанием 2	Изображение числа в двоичной системе
1	$1 \cdot 2^0$	1
2	$1 \cdot 2^1 + 0 \cdot 2^0$	10
3	$1 \cdot 2^1 + 1 \cdot 2^0$	11
4	$1 \cdot 2^2 + 0 \cdot 2^1 + 0 \cdot 2^0$	100
9	$1 \cdot 2^3 + 0 \cdot 2^2 + 0 \cdot 2^1 + 1 \cdot 2^0$	1001
0,5	$1 \cdot 2^{-1}$	0,1
0,25	$1 \cdot 2^{-2}$	0,01

Арифметические действия над двоичными числами выполняются по следующим правилам.

Сложение	Вычитание	Умножение	Пример
$0+0=0$	$0-0=0$	$0 \cdot 0=0$	$\times 100$
$1+0=1$	$1-0=1$	$1 \cdot 0=0$	$\times 101$
$0+1=1$	$1-1=0$	$0 \cdot 1=0$	<hr/>
$1+1=10$	$10-1=1$	$1 \cdot 1=1$	100
			100
			<hr/>
			10100

Могут быть и другие системы счисления с основанием 8, 12, 16, 24, 60 и т. д. При кодировании и нумерации ячеек памяти машины используется восьмеричная система счисления, в которой любое число записывается с помощью цифр: 0, 1, ..., 7. Например, $100_{10} = 1 \cdot 8^2 + 4 \cdot 8^1 + 4 \cdot 8^0 = 144_8$.

§ 1.2. РАЗМЕЩЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ В ЯЧЕЙКАХ

В цифровых вычислительных машинах числа в двоичной системе счисления записываются в ячейки, объединяющие в себе определенное количество разрядов (работающих элементов).

0	1	2	3	4	5	...	30
---	---	---	---	---	---	-----	----

0, 1, 2, 3, ..., 30 — номера двоичных разрядов ячейки.

Десятичная информация вводится в машину в двоично-десятичном коде, т. е. любое десятичное число записывается в той же последовательности, только каждая цифра заменяется набором четырех двоичных цифр — тетрадой. Например,

$$0.9785634 = 0.1001011110000101011000110001.$$

9
7
8
5
6
3
1

В таком виде число размещается в ячейке. В первом разряде ячейки помещается обычно знак числа (знаку «+» соответствует цифра 0, а знаку «-» цифра 1).

Для перевода числа из десятичной системы в двоичную обычно имеются стандартные программы, и машина сама выполняет эту операцию по заданной программе.

Весь набор ячеек в машине составляет оперативную память (ОЗУ). Каждая ячейка имеет свой порядковый номер, называемый адресом.

Машина может выполнять ограниченное число простейших арифметических и логических операций (сложение, умножение, вычитание, деление, сравнение). Каждой такой операции соответствует определенный код (например, +00 — сложение, +01 — вычитание, +02 — деление, -01 — сравнение и т. д.).

В ячейках оперативной памяти кроме чисел располагаются команды, состоящие из кода, указывающего, какую операцию нужно произвести, и адресов ячеек, где расположены числа, над которыми производится операция. Код

команды и адреса ячеек записываются в восьмеричной системе и размещаются в ячейке следующим образом (пример для машины «Минск-1»):

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	...	30	Номера разрядов
0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1	1	0	...	1	Содержимое ячеек
+							0	1		0		0			4		7					
Код +01							Первый адрес (a_1) $a_1 = 0047$										Второй адрес a_2					

Код команды занимает 7 двоичных разрядов (с 0 по 6), 1-й адрес — с 7 до 18 и 2-й адрес — с 19 по 30, причем младшие цифры адресов записываются в правые триады, отведенные под адреса разрядов.

Число или команда, размещенные в ячейке, представляют собой машинное слово.

§ П 1.3. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ УСТРОЙСТВА МАШИНЫ

В любой ЭВМ имеются следующие основные части (рис. П1.1). 1. Запоминающее устройство, предназначенное для приема, хранения и выдачи информации. Оно включает в себя долговременное запоминающее устройство на магнитных лентах и барабанах (ДЗУ) и оперативное запоминающее устройство (ОЗУ). 2. Арифметическое устройство (АУ), куда вызываются числа из ОЗУ

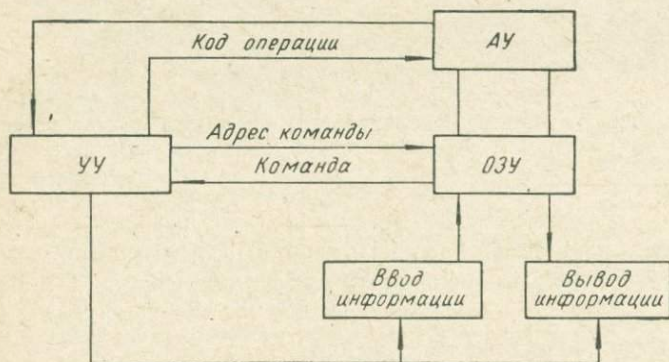


Рис. П1.1. Схема связи основных устройств машины.

и где производятся операции над ними. 3. Устройство управления (УУ), обеспечивающее управление автоматической работой машины и естественный порядок выполнения команд. 4. Панель сигнализации и пульт управления, позволяющие наблюдать за работой машины и в случае необходимости вносить коррективы вручную. 5. Устройство ввода и вывода данных. Ввод информации производится с помощью перфокарт или перфолент. Информация переносится на перфокарты с помощью перфораторов, не имеющих непосредственной связи с машиной.

Исходные данные и программа вычислений вводятся в ОЗУ. Если объема памяти ОЗУ не хватает, для того чтобы разместить всю исходную информацию, то используется ДЗУ, откуда в процессе работы информация может вызываться

и размещаться в ОЗУ. В ходе выполнения программы информация, хранящаяся в ОЗУ, поступает в АУ, где производится закодированное действие. Полученный результат засылается в указанную ячейку ОЗУ. Порядок выполнения программы обеспечивается УУ, где в зависимости от результатов предыдущих вычислений выбирается один из возможных вариантов последующих расчетов. После окончания расчетов или на каком-то определенном этапе при помощи устройства вывода полученная информация выводится из машины и печатается на ленте.

По количеству адресов, которые можно указать в одной команде, машины делятся на одноадресные (типа «Урал»), двухадресные (типа «Минск») и трехадресные (типа БЭСМ). Все перечисленные типы машин работают по двоичной системе счисления. Могут быть также машины со смешанной адресностью и машины, в которых используются другие системы счисления. Приведем некоторые данные, характеризующие упомянутые выше машины.

«Урал-2». 1. МОЗУ содержит 4096 20-разрядных ячеек. 2. В качестве ДЗУ возможно подключение 8 магнитных барабанов емкостью по 16384 слова каждый. 3. Средняя скорость счета 5000 операций в секунду. 4. Ввод информации производится с перфокарты со скоростью 150 слов в секунду, вывод — на печать со скоростью 20 слов в секунду или на перфоленту со скоростью 25 слов в секунду.

«Минск-2». 1. МОЗУ содержит 4096 37-разрядных ячеек. 2. В качестве ДЗУ используется магнитная лента емкостью 400000 слов. 3. Средняя оперативная скорость счета 5000 операций в секунду. 4. Ввод информации осуществляется с перфоленты со скоростью 400 знаков в секунду, вывод — на быстродействующее печатающее цифровое устройство со скоростью 20 слов в секунду и на телетайп со скоростью 7 знаков в секунду.

БЭСМ-4 (первоначальный вариант М-20). 1. МОЗУ состоит из двух ферритовых кубов по 4096 слов каждый. 2. ДЗУ состоит из четырех магнитных барабанов емкостью 16 384 слова каждый, емкость каждого из четырех блоков магнитной ленты 1 млн. слов. 3. Средняя оперативная скорость счета 18 000 операций в секунду. 4. Для ввода используются перфокарты, для вывода — перфокарты и цифровое печатающее устройство со скоростью 20 слов в секунду.

Новый вариант этой машины БЭСМ-6 имеет больший объем памяти (ОЗУ содержит 32 768 слов), среднюю оперативную скорость — 1 млн. операций в секунду, на машине могут одновременно решаться несколько задач, обмен информацией ОЗУ с магнитными барабанами и лентами может осуществляться одновременно по шести каналам связи.

Подготовка задачи к решению. 1. Задачу формулируют и находят численный метод ее решения. 2. Составляют блок-схему, т. е. делят задачу на отдельные части — блоки, логически связанные между собой. 3. Выбранный алгоритм — численный метод решения задачи — сводят к серии элементарных операций. 4. Алгоритм переводят на язык машины — кодируют. При этом распределяют ячейки памяти, так как в ОЗУ размещаются как программа (последовательность проведения элементарных операций, записанная на языке машины), так и исходные данные. Если вся исходная информация не помещается в ОЗУ, то используется ДЗУ. 5. Производят проверку программы и отладку ее на машине. 6. Приступают к расчетам.

Информация вводится в машину с помощью перфокарт или перфолент. Предварительно исходные данные записываются на бланках в десятичной системе счисления. Если используется машина, работающая в режиме с плавающей запятой, то числа должны быть представлены в нормализованном виде, т. е. в виде десятичной дроби, где первая значащая цифра следует за запятой: $0, N \cdot 10^p$. Здесь N обозначает число, а p — порядок числа. Например, $125,3 = 0,1253 \cdot 10^3$, $0,0013 = 0,13 \cdot 10^{-2}$.

В табл. П1.1 приведен образец записи исходных данных. В графе 1 записывается знак числа, в 2 — знак порядка, в 3 — порядок, в 4 — только значащие цифры числа (нули ни в начале, ни в конце числа не пишутся). Графа 5 в бланках отсутствует, здесь она приведена для пояснения чисел, записанных на бланке. Исходная информация записывается группами по 12 чисел (по количеству строк на перфокарте). С бланков информация переносится на перфокарты

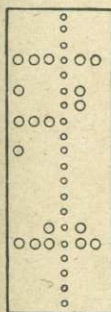
с помощью перфораторов. Каждая перфокарта (рис. П1.2) содержит 12 строк и 80 колонок для нанесения пробивок. Обычно используется 48 колонок, куда можно записать одно 48-разрядное двоичное слово или два 24-разрядных. Кроме этих основных колонок используется еще одна, так называемая «маркерная колонка». Наличие пробивки в «маркерной колонке» в данной строке перфокарты служит для машины сигналом, что эта строка является носителем информации. Если такой пробивки нет, машина пропускает эту строку.

ТАБЛИЦА П1.1

Бланк для записи исходных данных

Знак числа	Знак порядка	Порядок	Число	Примечание
1	2	3	4	5
+	+	3	12345	123,45
-	+	0	12345	-0,12345
-	-	2	12345	-0.0012345

Кроме перфокарт для ввода информации в машину используются перфоленты (рис. П1.3). Перфолента имеет пять (или восемь) дорожек, на которые наносятся пробивки. В одной строке возможны 32 различные комбинации пробивок, благодаря чему можно изображать на ленте не только цифры, но знаки и буквы в закодированном виде. Для нанесения информации на перфоленты используются телетайпы.



Система команд машины. Совокупность всех команд составляет систему команд данной машины. Она включает команды, при выполнении которых машина совершает арифметические и логические операции над содержимым ячеек памяти, производит пересылки, передачу управления, обращение к внешним устройствам и останов.

Например, для машины «Минск-1» команда может быть записана в виде $\delta a_1 a_2$, где δ — код операции, a_1 — первый адрес, a_2 — второй адрес. Код команды занимает знаковый и два восьмеричных разряда (всего семь двоичных разрядов), причем знаковый и второй восьмеричный разряды служат для указания

Рис. П1.3. Перфолента.

признака операции, а первый восьмеричный разряд определяет ее модификацию.

Введем обозначения: $(S)_0$ — число в сумматоре перед началом операции; $(S)_1$ — число в сумматоре после выполнения операции; (a) — число в ячейке ОЗУ с адресом a ; $(a_1)_0$ — число в ячейке a_1 перед выполнением операции; $(a_2)_1$ — число в ячейке a_2 после выполнения операции.

1. Посылочная операция

Код операции: ± 05 Вид команды: $\pm 05 a_1 a_2$

После выполнения число будет находиться в ячейках a_1 , a_2 и в сумматоре.

2. Арифметические операции

Коды операций: + . . . 0 — сложение, + . . . 1 — вычитание, + . . . 2 — деление, + . . . 3 — умножение.

Для каждой операции существует 8 модификаций схем выполнения. Рассмотрим несколько модификаций на примере операции сложения.

Модификация кода	Вид команды	Результат операции	Пояснение
. . 0 . . .	+00a ₁ a ₂	(S) ₁ = (a ₂) ₀ + (a ₁) ₀ → (a ₂) ₁	Результат записывается в a ₂ и остается в сумматоре
. . 1 . . .	+10a ₁ a ₂	(S) ₁ = (a ₂) ₀ + (a ₁) ₀	Результат остается в сумматоре
. . 2 . . .	+20a ₁ a ₂	(S) ₁ = (S) ₀ + (a ₁) ₀ → (a ₂) ₁	Результат засылается в a ₂ и остается в сумматоре
. . 3 . . .	+30a ₁ 000	(S) ₁ = (S) ₀ + (a ₁) ₀	Результат остается в сумматоре

и т. д.

Система команд машины «Минск-1» включает более 100 команд. Здесь приводятся не все команды, а лишь та их часть, которая будет необходима в дальнейшем для рассмотрения примера составления программы.

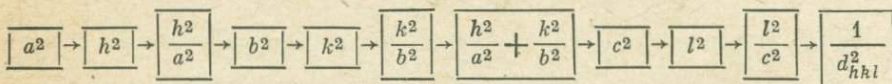
Пример составления программы. Для вычисления $1/d^2_{hkl}$ для частного случая ромбической сингонии

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

разместим исходную информацию в ячейках:

0020 := a	0025 := l
0021 := b	0026 := $\frac{1}{d^2_{hkl}}$
0022 := c	0027 := рабочая ячейка
0023 := h	0030 := рабочая ячейка
0024 := k	

Блок-схема программы:



Начнем записывать программу, например, в ячейку 0040:

Адрес ячейки	Код операции	Первый адрес	Второй адрес	Примечание
0040	+50	0020	0027	0027 := a
0041	+23	0027	0027	0027 := a ²
0042	+05	0023	0030	0030 := b
0043	+33	0030	0000	(S) := h ²
0044	+22	0027	0026	0026 := h ² /a ²
0045	+05	0021	0027	0027 := b
0046	+23	0027	0027	0027 := b ²

ПРОДОЛЖЕНИЕ

Адрес ячейки	Код операции	Первый адрес	Второй адрес	Примечание
0047	+05	0024	0030	0030 := k
0050	+33	0030	0000	(S) := k ²
0051	+32	0027	0000	(S) := k ² /b ²
0052	+20	0026	0026	0026 := h ² /a ² + k ² /b ²
0053	+05	0022	0027	0027 := c
0054	+23	0027	0027	0027 := c ²
0055	+05	0025	0030	0030 := l
0056	+33	0030	0000	(S) := l ²
0057	+32	0027	0000	(S) := l ² /c ²
0060	+20	0026	0026	0026 := h ² /a ² + k ² /b ² + l ² /c ²

Подробнее программирование изложено в работах [2, 4, 5, 7, 10].

Программирование в машинных кодах — процесс трудоемкий и неудобный при переводе программ с одной машины на другую. Поэтому создан и совершенствуется универсальный международный машинный язык, на котором записывается алгоритм решения задачи, а распределение памяти и составление программы осуществляется самой машиной. В СССР и ряде европейских стран в настоящее время принято программирование на языке Алгол, в остальных странах распространен Фортран и некоторые другие машинные языки.

§ П. 1. 4. ПРОГРАММЫ ДЛЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

В рентгеноструктурном анализе использование ЭВМ позволяет: 1) сократить время расчета, 2) повысить точность результатов, 3) использовать новые математические методы обработки данных, недоступные при ручных расчетах. Так, уточнение параметров структур методом наименьших квадратов в 1953 г. было проведено лишь для 17% выполненных работ, а в 1966 г. при использовании машинной техники — для 96% работ [3].

Разработка вычислительных методов и создание программ для решения задач рентгеноструктурного анализа проводится во многих лабораториях и институтах. Целый ряд программ для обработки экспериментальных данных в порошковой рентгенографии (в частности, программа расчета межплоскостных расстояний, программа индирования порошковых рентгенограмм по методу Хесса — Липсона, программа уточнения параметров элементарной ячейки кристалла методом наименьших квадратов, программа расчета межатомных расстояний и др.) создан в Институте неорганической химии (г. Новосибирск) [9].

Одним из первых комплексов программ, используемых при расшифровке структур и получивших широкое распространение, был комплекс Р-4 [6], разработанный в Институте химической физики (пос. Черноголовка, Московской обл.). Комплекс включает следующие программы. 1. Счет LP-фактора и получение F^2 из экспериментальных интенсивностей. 2. Счет рядов Фурье: вычисление обычной и обостренной функции Патерсона и обычной и разностной функции электронной плотности, вычисление структурных амплитуд и их фаз, вычисление обычных и взвешенных проекций функции электронной плотности. 3. Уточнение структурных параметров (координат атомов, тепловых изотропных поправок, кратностей позиций атомов) методом наименьших квадратов. 4. Расчет углов и расстояний между атомами.

В комплекс «Рентген-70», созданный в этом же институте, кроме перечисленных выше входят программы, реализующие знаковые методы и автоматическую обработку Фурье-синтеза [1].

В Институте кристаллографии и в вычислительном центре МГУ создан комплекс «Кристалл» [11, 12], включающий кроме стандартных программы, которые позволяют автоматизировать суперпозиционный метод расшифровки функций Петерсона. Уточнение методом наименьших квадратов структурных параметров производится с учетом анизотропии тепловых колебаний атомов [8].

Комплекс программ для математического обеспечения монокристалльных дифрактометров «Рефлекс» создан в СКБ рентгеновской аппаратуры (г. Ленинград) и включает в себя следующие программы: 1) расчета установочных углов и параметров измерения интегральной интенсивности; 2) первичной обработки выходной информации (расчет интегральной интенсивности с учетом фона и числа колебаний, учет нестабильности работы аппарата, счет LP -фактора, введение поправки на поглощение для сферического образца). После обработки информация выдается в виде, пригодном для непосредственного ввода ее в комплекс «Рентген-70» или «Кристалл».

Примеры

1. Инструкция к программе «Расчет межплоскостных расстояний по известным параметрам» [8].

Исходная информация записывается в десятичной системе на бланках в последовательности, показанной в табл. П1.2: 1) параметры ячейки $a, b, c, \cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma$; 2) граничные значения и шаг для каждого из трех индексов $h_{\min}, k_{\min}, l_{\min}, \Delta h, \Delta k, \Delta l, h_{\max}, k_{\max}, l_{\max}$.

ТАБЛИЦА П1.2

Запись исходных данных для программы расчета d_{hkl}

Знак числа	Знак порядка	Порядок	Число	Примечание
+	+	1	532	$a = 5,32$
+	+	1	918	$b = 9,18$
+	+	2	2025	$c = 20,25$
			0	$\cos \alpha = 0$
-	-	1	21	$\cos \beta = -0,021$
			0	$\cos \gamma = 0$
			0	$h_{\min} = 0$
-	+	1	8	$k_{\min} = -8$
			0	$l_{\min} = 0$
+	+	1	1	$\Delta h = 1$
+	+	1	1	$\Delta k = 1$
+	+	1	1	$\Delta l = 1$
+	+	1	5	$h_{\max} = 5$
+	+	1	8	$k_{\max} = 8$
+	+	2	1	$l_{\max} = 10$

Программа для расчета d_{hkl} занимает 23 перфокарты, исходные данные размещаются на 24 и 25 перфокартах, между программой и исходными данными закладывается пустая перфокарта. Полученный массив перфокарт подготовлен для решения задачи.

Результаты выдаются на печать машиной в следующем порядке: исходная информация, значения d_{hkl} по 500 значений в порядке изменения hkl . Сначала изменяется индекс h от h_{\min} через шаг Δh до h_{\max} при фиксированных значениях k_{\min} и l_{\min} , затем увеличивается k на Δk и h снова пробегает те же значения. После того, как h и k примут свои максимальные значения, l увеличивается на Δl и вся процедура расчетов для h и k повторяется. Расчет ведется до тех пор, пока h, k и l не примут свои максимальные значения.

Запись исходных данных для уточнения параметров по набору hkl и 2θ

1-я перфокарта—число неизвестных параметров (номер сингонии): моноклиная—4
 2-я перфокарта—количество образцов: 1
 3-я перфокарта—длина волны использованного излучения: $\lambda \text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$

0		01	4	
1		01	4	$h \Sigma$
2				
3				
4				
5				

4-я перфокарта—первые приближения параметров: $a=5,1$; $b=5,2$; $c=5,3$; $\alpha=90^\circ$, $\beta=100^\circ$, $\gamma=90^\circ$
 5-я перфокарта— h всех рефлексов первого образца
 6-я перфокарта— k всех рефлексов первого образца

0		01	51	
1		01	52	
2		01	53	
3		02	9	
4		03	1	
5		02	9	

7-я перфокарта— l всех рефлексов первого образца
 8-я перфокарта— 2θ всех рефлексов первого образца
 9-я перфокарта— $\Delta 2\theta$ всех рефлексов первого образца

0		00	0	
1		01	1	
2		01	5	
3		01	4	
4				
5				

0		01	1	
1		01	1	$h \Sigma$
2				
3				
4				
5				

0		01	4	
1		00	0	
2		00	0	
3		01	3	
4				
5				

0		02	8496	
1		03	12 806	
2		02	9706	
3		02	8624	
4				
5				

0		01	154 178	
1		01	154 178	$h \Sigma$
2				
3				
4				
5				

0		01	2	
1		01	6	
2		01	1	
3		00	0	
4				
5				

0		—	01	1
1		—	01	1
2		—	01	1
3		—	01	1
4				
5				

2. Инструкция к программе «Уточнение параметров элементарной ячейки по известному набору hkl п 20»*.

Исходные данные записываются на стандартных бланках в следующем порядке.

1. На первой перфокарте записывается номер сингонии в двух строках. В конце второй строки ставится $k\Sigma$. В незаполненных строках ставится прочерк. За номер сингонии принимается число неизвестных параметров: 6 — триклинная, 4 — моноклинная, 3 — ромбическая и т. д.

2. На второй перфокарте пишется количество образцов в двух строках. В конце второй строки ставится $k\Sigma$. В незаполненных строках ставится прочерк.

3. На третьей перфокарте записывается длина волны использованного излучения в двух строках. В конце второй строки ставится $k\Sigma$. В незаполненных строках ставится прочерк.

4. На четвертой перфокарте пишутся приблизительные значения параметров в такой последовательности: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. Для любой сингонии должно быть задано шесть параметров. Известные параметры задаются точно. Например, для моноклинной сингонии a, b, c, β задаются приближенно, а α и γ — точно 90° . В незаполненных строках ставится прочерк.

5. На пятой перфокарте h_i всех рефлексов данного набора для первого образца.

6. На шестой перфокарте k_i всех рефлексов данного набора для первого образца.

7. На седьмой перфокарте l_i всех рефлексов данного набора для первого образца.

8. На восьмой перфокарте $2\theta_i$ всех рефлексов данного набора для первого образца.

9. На девятой перфокарте $\Delta 2\theta_i$ всех рефлексов данного набора для первого образца.

На перфокартах со значениями $h, k, l, 2\theta$ и $\Delta 2\theta$ знак $k\Sigma$ не ставится, а в незаполненных строках ставится прочерк.

Далее в 10, 11, 12, 13 и 14-ю перфокарты, так же как в предыдущем случае, записываются $h, k, l, 2\theta$ и $\Delta 2\theta$ соответственно для второго образца, и т. д. для всех образцов.

Пример записи исходных данных для одного образца на бланках (перфокарты 1—9) для набора рефлексов 420, 061; 015, 304 приведен на с. 376.

Результаты выдаются на печать по строкам: 1) исходные данные ($h, k, l, 2\theta$); 2) $\Delta A, \Delta B, \Delta C, \Delta D, \Delta E, \Delta F$; 3) $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$; 4) $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$; 5) $V(A^3)$; 6) $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta \alpha, \Delta \beta, \Delta \gamma$; 7) $\Delta a^*, \Delta b^*, \Delta c^*, \Delta \alpha^*, \Delta \beta^*, \Delta \gamma^*$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов В. И., Тарнопольский Б. Л. Применение знаковых методов и Фурье-синтеза для автоматической расшифровки структур на ЭВМ. — В кн.: Проблемы кристаллологии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1971, с. 40—44.

2. Брудно А. Л. Алгол. М., «Наука», 1968. 70 с.

3. Брусенцев Ф. А. Тенденции применения машинной вычислительной техники и развития некоторых методик обработки эксперимента при рентгеноструктурных исследованиях веществ. — В кн.: Некоторые применения машинной вычислительной техники в порошковой рентгенографии. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1967, с. 8—13.

4. Гутер Р. С., Арлазаров В. Л., Усков А. В. Практика программирования. М., «Наука», 1965. 211 с.

5. Жоголев Е. А., Трифонов Н. П. Курс программирования. М., «Наука», 1967. 408 с.

* Программа и инструкция составлены Г. Г. Афоной (Институт геохимии СО АН СССР).

6. Инструкция к комплексу программ Р-4. Пос. Черноголовка, 1964. (Ин-т хим. физики АН СССР).

7. Корчагин А. В., Харламова И. А., Кудрявцева О. П. Программирование для электронно-вычислительных машин. М., «Экономика», 1966. 230 с.

8. Мурадян Л. А., Симонов В. И. Уточнение структуры кристалла с учетом анизотропии тепловых колебаний атомов. — «Кристаллография», 1973, т. 18, № 1, с. 75—80.

9. Некоторые применения машинной вычислительной техники в порошковой рентгенографии. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1967. 80 с.

10. Прохоров В. И., Погорелко И. А., Яковлев В. А. Основы программирования для электронных цифровых вычислительных машин. М., «Высшая школа», 1967. 340 с.

11. Товбис А. Б., Симонов В. И. Реализация суперпозиционного метода в комплексе программ «Кристалл». — «Кристаллография», 1971, т. 16, № 6, с. 1131—1133.

12. Товбис А. Б., Щедрин Б. М. Комплекс программ «Кристалл». — «Кристаллография», 1970, т. 15, № 6, с. 1127—1134.

ТАБЛИЦЫ ПОГАСАНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ 120 ДИФРАКЦИОННЫХ ГРУПП

I. Триклинная сингония. Дифракционный класс $C_i = 1$

№ п/п	Дифракционный символ	Погасания	Пространственные группы
1	$\bar{1}P\bar{1}$	—	$C_1 = P1; C_4^1 = \bar{1}P\bar{1}$

II. Моноклинная сингония. Дифракционный класс $C_{2h} = 2/m$

№ п/п	Дифракционный символ	Погасания			Пространственные группы
		hkl	$h0l$	$ok0$	
2	$2/mP - / -$	—	—	—	$C_{2h}^1 = P2/m; C_2^1 = P2; C_s^1 = Pm$
3	$2/mP2_1 / -$	—	—	k	$C_{2h}^2 = P2_1/m; C_2^2 = P2_1$
4	$2/mP - / c$	—	l	—	$C_{2h}^4 = P2/c; C_s^2 = Pc$
5	$2/mP2_1 / c$	—	l	k	$C_{2h}^5 = P2_1/c$
6	$2/mC - / -$	$h+k$	h	k	$C_{2h}^3 = C2/m; C_2^3 = C2; C_s^3 = Cm$
7	$2/mC - / c$	$h+k$	h, l	k	$C_{2h}^6 = C2/c; C_s^4 = Cc$

III. Ромбическая сингония. Дифракционный класс $V_h = D_{2h} = mmm$

№ п/п	Дифракционный символ	Погасания							Пространственные группы
		hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$	
8	$mmmP----$	—	—	—	—	—	—	—	$D_{2h}^1 = Pmmm$; $C_{2v}^1 = Pmm2$; $D_2^1 = P222$
9	$mmmP2_1----$	—	—	—	—	h	—	—	$D_2^2 = P2_122 (= P222_1)$
10	$mmmP2_12_1-$	—	—	—	—	h	k	—	$D_2^3 = P2_12_12$
11	$mmmP2_12_12_1$	—	—	—	—	h	k	l	$D_2^4 = P2_12_12_1$
12	$mmmPc----$	—	l	—	—	—	—	l	$\left\{ \begin{array}{l} D_{2h}^5 = Pcmm (= Pmma); \\ C_{2v}^2 = Pcm2_1 (= Pmc2_1); \\ C_{2v}^4 = Pc2m (= Pma2) \end{array} \right.$
13	$mmmPn----$	—	$k+l$	—	—	—	k	l	$\left\{ \begin{array}{l} D_{2h}^{13} = Pnmm (= Pmnm); \\ C_{2v}^7 = Pnm2_1 (= Pmn2_1) \end{array} \right.$
14	$mmmPba-$	—	k	h	—	h	k	—	$D_{2h}^9 = Pbam$; $C_{2v}^8 = Pba2$
15	$mmmPca-$	—	l	h	—	h	—	l	$\left\{ \begin{array}{l} D_{2h}^{11} = Pcam (= Pbcm); \\ C_{2v}^5 = Pca2_1 \end{array} \right.$
16	$mmmPcc-$	—	l	l	—	—	—	l	$D_{2h}^3 = Pccm$; $C_{2v}^3 = Pcc2$
17	$mmmPna-$	—	$k+l$	h	—	h	k	l	$\left\{ \begin{array}{l} D_{2h}^{16} = Pnam (= Pnma) \\ C_{2v}^9 = Pna2_1 \end{array} \right.$
18	$mmmPnc-$	—	$k+l$	l	—	—	k	l	$\left\{ \begin{array}{l} D_{2h}^7 = Pncm (= Pmna) \\ C_{2v}^6 = Pnc2 \end{array} \right.$
19	$mmmPnn-$	—	$k+l$	$h+l$	—	h	k	l	$D_{2h}^{12} = Pnnm$; $C_{2v}^{10} = Pnn2$
20	$mmmPbca$	—	k	l	h	h	k	l	$D_{2h}^{15} = Pbca$

№ п/п	Дифракционный символ	Погасания							Пространственные группы
		hkl	0kl	h0l	hk0	h00	0k0	00l	
21	mmmPcca	—	l	l	h	h	—	l	$D_{2h}^8 = Pcca$
22	mmmPban	—	k	h	h+k	h	k	—	$D_{2h}^4 = Pban$
23	mmmPbcn	—	k	l	h+k	h	k	l	$D_{2h}^{14} = Pbcn$
24	mmmPccn	—	l	l	h+k	h	k	l	$D_{2h}^{10} = Pccn$
25	mmmPnna	—	k+l	h+l	h	h	k	l	$D_{2h}^6 = Pnna$
26	mmmPnnn	—	k+l	h+l	h+k	h	k	l	$D_{2h}^2 = Pnnn$
27	mmmC----	h+k	k	h	h+k	h	k	—	$\left\{ D_{2h}^{19} = Cmmm; D_2^6 = C222; \right.$ $\left. C_{2v}^{11} = Cmm2; C_{2v}^{14} = Cm2m (= Amm2) \right.$
28	mmmC--2 ₁	h+k	k	h	h+k	h	k	l	$D_2^5 = C222_1$
29	mmmC-c-	h+k	k	h, l	h+k	h	k	l	$\left\{ D_{2h}^{17} = Cmc; C_{2v}^{12} = Cmc2_1; \right.$ $\left. C_{2v}^{16} = C2cm (= Ama2) \right.$
30	mmmC---a	h+k	k	h	h, k	h	k	—	$D_{2h}^{21} = Cmma; C_{2v}^{15} = C2ma (= Abm2)$
31	mmmC-ca	h+k	k	h, l	h, k	h	k	l	$D_{2h}^{18} = Cmca; C_{2v}^{17} = C2ca (= Aba2)$
32	mmmCcc-	h+k	k, l	h, l	h+k	h	k	l	$D_{2h}^{20} = Cccm; C_{2v}^{13} = Ccc2$
33	mmmCcca	h+k	k, l	h, l	h, k	h	k	l	$D_{2h}^{22} = Ccca$
34	mmmI----	h+k+l	k+l	h+l	h+k	h	k	l	$\left\{ D_{2h}^{25} = Immm; D_2^8 = I222; \right.$ $\left. D_2^9 = I2_12_12_1; C_{2v}^{20} = Imm2 \right.$
35	mmmIb--	h+k+l	k, l	h+l	h+k	h	k	l	$\left\{ D_{2h}^{28} = Ibmm (= Imma) \right.$ $\left. C_{2v}^{22} = Ib2 (= Ima2) \right.$
36	mmmIba-	h+k+l	k, l	h, l	h+k	h	k	l	$D_{2h}^{26} = Ibam; C_{2v}^{21} = Iba2$
37	mmmIbca	h+k+l	k, l	h, l	h, k	h	k	l	$D_{2h}^{27} = Ibca$
38	mmmF----	∑	k+l	h+l	h+k	h	k	l	$\left\{ D_{2h}^{23} = Fmmm; D_2^7 = F222; \right.$ $\left. C_{2v}^{18} = Fmm2 \right.$
39	mmmFdd-	∑	k+l=4n	h+l=4n	h+k	h=4n	k=4n	l=4n	$C_{2v}^{19} = Fdd2$
40	mmmFddd	∑	k+l=4n	h+l=4n	h+k=4n	h=4n	k=4n	l=4n	$D_{2h}^{24} = Fddd$

IV. Тетрагональная сингония. Дифракционный класс $C_{4h} = 4/m$

№ п/п	Дифракционный символ	Погасания			Пространственные группы
		hkl	hk0	00l	
41	4/mP- -	—	—	—	$C_{4h}^1 = P4/m; C_4^1 = P4; S_4^1 = P\bar{4}$
42	4/mP4 ₂ / -	—	—	l	$C_{4h}^2 = P4_2/m; C_4^3 = P4_2$
43	4/mP4 ₁ / -	—	—	l=4n	$C_4^2 = P4_1; C_4^4 = P4_3$
44	4/mP- n	—	h+k	—	$C_{4h}^3 = P4/n$
45	4/mP4 ₂ /n	—	h+k	l	$C_{4h}^4 = P4_2/n$
46	4/mI- -	h+k+l	h+k	l	$C_{4h}^5 = I4/m; C_4^5 = I4; S_4^2 = I\bar{4}$
47	4/mI4 ₁ / -	h+k+l	h+k	l=4n	$C_4^6 = I4_1$
48	4/mI4 ₁ /a	h+k+l	h, k	l=4n	$C_{4h}^6 = I4_1/a$

№ п/п	Дифракционный символ	Погасания						Пространственные группы
		hkl	$hk0$	$h0l$	hhl	$h00$	$00l$	
49	$4/mmmP-/-$	—	—	—	—	—	—	$\left\{ \begin{array}{l} D_{4h}^1 = P4/mmm; D_{2d}^1 = P\bar{4}2m; \\ D_{2d}^5 = P\bar{4}m2; \\ C_{4v}^1 = P4mm; D_4^1 = P422 \end{array} \right.$
50	$4/mmmP-/-2_1-$	—	—	—	—	h	—	$D_{2d}^3 = P\bar{4}2_1m; D_4^2 = P42_12$
51	$4/mmmP4_2/-$	—	—	—	—	—	l	$D_4^5 = P4_222$
52	$4/mmmP4_1/-$	—	—	—	—	—	$l=4n$	$D_4^3 = P4_122; D_4^7 = P4_322$
53	$4/mmmP4_2/-2_1-$	—	—	—	—	h	l	$D_4^6 = P4_22_12$
54	$4/mmmP4_1/-2_1-$	—	—	—	—	h	$l=4n$	$D_4^4 = P4_12_12; D_4^8 = P4_32_12$
55	$4/mmmP-/-b-$	—	—	h	—	h	—	$\left\{ \begin{array}{l} D_{4h}^5 = P4/mbm; D_{2d}^7 = P\bar{4}b2; \\ C_{4v}^2 = P4bm \end{array} \right.$
56	$4/mmmP-/-c-$	—	—	l	—	—	l	$D_{4h}^{10} = P4_2/mcm; D_{2d}^6 = P\bar{4}c2; C_{4v}^3 = P4_2cm$
57	$4/mmmP-/-n-$	—	—	$h+l$	—	h	l	$D_{4h}^{14} = P4_2/mnm; D_{2d}^8 = P\bar{4}n2; C_{4v}^4 = P4_2mn$
58	$4/mmmP-/-n-$	—	$h+k$	—	—	h	—	$D_{4h}^7 = P4/nmm$
59	$4/mmmP-/-c-$	—	—	—	l	—	l	$\left\{ \begin{array}{l} D_{4h}^9 = P4_2/mmc; D_{2d}^2 = P\bar{4}2c; \\ C_{4v}^7 = P4_2mc \end{array} \right.$
60	$4/mmmP-/-2_1c$	—	—	—	l	h	l	$D_{2d}^4 = P\bar{4}2_1c$
61	$4/mmmP-/-bc$	—	—	h	l	h	l	$D_{4h}^{13} = P4_2/mbc; C_{4v}^8 = P4_2bc$
62	$4/mmmP-/-cc$	—	—	l	l	—	l	$D_{4h}^2 = P4/mcc; C_{4v}^5 = P4cc$
63	$4/mmmP-/-nc$	—	—	$h+l$	l	h	l	$D_{4h}^6 = P4/mnc; C_{4v}^6 = P4nc$

64	$4/mmmP-/-nb-$	—	$h+k$	h	—	h	—	$D_{4h}^3 = P4/nbm$
65	$4/mmmP-/-nc-$	—	$h+k$	l	—	h	l	$D_{4h}^{16} = P4_2/nctm$
66	$4/mmmP-/-nn-$	—	$h+k$	$h+l$	—	h	l	$D_{4h}^{12} = P4_2/nnm$
67	$4/mmmP-/-n-c$	—	$h+k$	—	l	h	l	$D_{4h}^{15} = P4_2/nmc$
68	$4/mmmP-/-nbc$	—	$h+k$	h	l	h	l	$D_{4h}^{11} = P4_2/nbc$
69	$4/mmmP-/-ncc$	—	$h+k$	l	l	h	l	$D_{4h}^8 = P4/ncc$
70	$4/mmmP-/-nnc$	—	$h+k$	$h+l$	l	h	l	$D_{4h}^4 = P4/nnc$
71	$4/mmmI-/-$	$h+k+l$	$h+k$	$h+l$	l	h	l	$\left\{ \begin{array}{l} D_{4h}^{17} = I4/mmm; D_{2d}^9 = I\bar{4}m2; \\ D_{2d}^{11} = I\bar{4}2m; \\ C_{4v}^9 = I4mm; D_4^9 = I422 \end{array} \right.$
72	$4/mmmI4_1/-$	$h+k+l$	$h+k$	$h+l$	l	h	$l=4n$	$D_4^{10} = I4_122$
73	$4/mmmI-/-c-$	$h+k+l$	$h+k$	h, l	l	h	l	$D_{4h}^{18} = I4/mcm; D_{2d}^{10} = I\bar{4}c2; C_{4v}^{10} = I4cm$
74	$4/mmmI-/-d$	$h+k+l$	$h+k$	$h+l$	$2h+l=4n$	h	$l=4n$	$D_{2d}^{12} = I\bar{4}2d; C_{4v}^{11} = I4_1md$
75	$4/mmmI-/-cd$	$h+k+l$	$h+k$	h, l	$2h+l=4n$	h	$l=4n$	$C_{4v}^{12} = I4_1cd$
76	$4/mmmI-/-a-d$	$h+k+l$	h, k	$h+l$	$2h+l=4n$	h	$l=4n$	$D_{4h}^{19} = I4_1/amd$
77	$4/mmmI-/-acd$	$h+k+l$	h, k	h, l	$2h+l=4n$	h	$l=4n$	$D_{4h}^{20} = I4_1/acd$

VI. Тригональная сингония. Дифракционный класс $C_{3i} = \bar{3}$

№ п/п	Дифракционный символ	Погасания				Пространственные группы
		hkl	$hh\bar{2}hl$	$h\bar{h}0l$	$000l$	
78	$\bar{3}P-$	—	—	—	—	$C_{3i}^1 = P\bar{3}; C_3^1 = P3$
79	$\bar{3}P3_1$	—	—	—	$l=3n$	$C_3^2 = P3_1; C_3^3 = P3_2$
80	$\bar{3}R-$	$h-k+l=3n$	$l=3n$	$2h+l=3n$	$l=3n$	$C_{3i}^2 = R\bar{3}; C_3^4 = R3$

VII. Тригональная сингония. Дифракционный класс $D_{3d} = \bar{3}m$

№ п/п	Дифракционный символ	Погасания				Пространственные группы
		hkl	$hh2\bar{h}l$	$h\bar{h}0l$	$000l$	
81a	$\bar{3}mP-1-$	—	—	—	—	$\left\{ \begin{array}{l} D_{3d}^1 = P\bar{3}1m; D_3^1 = P312; \\ C_{3v}^2 = P31m \end{array} \right.$
81б	$\bar{3}mP---1$	—	—	—	—	$\left\{ \begin{array}{l} D_{3d}^3 = P\bar{3}m1; D_3^2 = P321; \\ C_{3v}^1 = P3m1 \end{array} \right.$
82a	$\bar{3}mP3_11-$	—	—	—	$l=3n$	$D_3^3 = P3_112; D_3^5 = P3_212$
82б	$\bar{3}mP3_1-1$	—	—	—	$l=3n$	$D_3^4 = P3_121; D_3^6 = P3_221$
83	$\bar{3}mP-c-$	—	—	l	l	$D_{3d}^4 = P\bar{3}c1; C_{3v}^3 = P3c1$
84	$\bar{3}mP---c$	—	l	—	l	$D_{3d}^2 = P\bar{3}1c; C_{3v}^4 = P31c;$
85	$\bar{3}mR--$	$h-k+l=3n$	$l=3n$	$2h+l=3n$	$l=3n$	$D_{3d}^5 = R\bar{3}m; D_3^7 = R32; C_{3v}^5 = R3m$
86	$\bar{3}mR-c$	$h-k+l=3n$	$l=3n$	$2h+l=6n$	$l=6n$	$D_{3d}^6 = R\bar{3}c; C_{3v}^6 = R3c$

VIII. Гексагональная сингония. Дифракционный класс $C_{6h} = 6/m$

№ п/п	Дифракционный символ	Погасания		Пространственные группы
		$000l$		
87	$6/mP-/-$	—		$C_{6h}^1 = P6/m; C_6^1 = P6; C_{3h}^1 = P\bar{6}$
88	$6/mP6_3/-$	l		$C_{6h}^2 = P6_3/m; C_6^6 = P6_3$
89	$6/mP6_2/-$	$l=3n$		$C_6^4 = P6_2; C_6^5 = P6_4$
90	$6/mP6_1/-$	$l=6n$		$C_6^2 = P6_1; C_6^3 = P6_5$

IX. Гексагональная сингония. Дифракционный класс $D_{6h} = 6/mmm$

 25
 Января
 124

№ п/п	Дифракционный символ	Погасания			Пространственные группы
		$hh2\bar{h}l$	$h\bar{h}0l$	$000l$	
91	$6/mmmP - / - - -$	—	—	—	$\left\{ \begin{array}{l} D_{6h}^1 = P6/mmm; D_6^1 = P622; C_{6v}^1 = P6mm \\ D_{3h}^1 = P\bar{6}m2; D_{3h}^3 = P\bar{6}2m \end{array} \right.$
92	$6/mmmP6_3 / - - - -$	—	—	l	$D_6^6 = P6_322$
93	$6/mmmP6_2 / - - - -$	—	—	$l = 3n$	$D_6^4 = P6_222; D_6^5 = P6_422$
94	$6/mmmP6_1 / - - - -$	—	—	$l = 6n$	$D_6^2 = P6_122; D_6^3 = P6_522$
95	$6/mmmP - / - - - c$	l	—	l	$D_{6h}^4 = P6_3/mmc; C_{6v}^4 = P6_3mc; D_{3h}^4 = P\bar{6}2c$
96	$6/mmmP - / - c -$	—	l	l	$D_{6h}^3 = P6_3/mc2; C_{6v}^3 = P6_3c2;$ $D_{3h}^2 = P6\bar{6}c2;$
97	$6/mmmP - / - - cc$	l	l	l	$D_{6h}^2 = P6/mcc; C_{6v}^2 = P6cc$

 X. Кубическая сингония. Дифракционный класс $T_h = m\bar{3}$

№ п/п	Дифракционный символ	Погасания			Пространственные группы
		hkl	$hk0$	$h00$	
98	$m3P - - -$	—	—	—	$T_h^1 = Pm\bar{3}; T^1 = P23$
99	$m3P2_1 - -$	—	—	h	$T^4 = P2_13$
100	$m3P - a$	—	h	h	$T_h^6 = Pa3$
101	$m3P - n$	—	$h+k$	h	$T_h^2 = Pn3$
102	$m3I - - -$	$h+k+l$	$h+k$	h	$T_h^5 = Im\bar{3}; T^3 = I23; T^5 = I2_13$
103	$m3Ia - -$	$h+k+l$	h, k	h	$T_h^7 = Ia3$
104	$m3F - - -$	Σ	h, k	h	$T_h^3 = Fm\bar{3}; T^2 = F23$
105	$m3Fd - -$	Σ	$h+k=4n$	$h=4n$	$T_h^4 = Fd\bar{3}$

385

№ п/п	Дифракционный символ	Погасания				Пространственные группы
		hkl	$hh0$	hhl	$h00$	
106	$m\bar{3}mP$ ----	—	—	—	—	$O_h^1 = Pm\bar{3}m$; $O^1 = P432$; $T_d^1 = P\bar{4}3m$
107	$m\bar{3}mP4_2$ ---	—	—	—	h	$O^2 = P4_232$
108	$m/mP4_1$ ---	—	—	—	$h = 4n$	$O^7 = P4_132$; $O^6 = P4_332$
109	$m\bar{3}mPn$ ---	—	$h+k$	—	h	$O_h^4 = Pn\bar{3}m$
110	$m\bar{3}mP$ --- n	—	—	l	—	$O_h^3 = Pm\bar{3}n$; $T_d^4 = P\bar{4}3n$
111	$m\bar{3}mPn$ --- n	—	$h+k$	l	h	$O_h^2 = Pn\bar{3}n$
112	$m\bar{3}mI$ -----	$h+k+l$	$h+k$	l	h	$O_h^9 = Im\bar{3}m$; $O^5 = I432$; $T_d^3 = I\bar{4}3m$
113	$m\bar{3}mI4_1$ ---	$h+k+l$	$h+k$	l	$h = 4n$	$O^8 = I4_132$
114	$m\bar{3}mI$ --- d	$h+k+l$	$h+k$	$2h+l = 4n$	h	$T_d^6 = I\bar{4}3d$
115	$m\bar{3}mIa$ --- d	$h+k+l$	h, k	$2h+l = 4n$	h	$O_h^{10} = Ia3d$
116	$m\bar{3}mF$ -----	Σ	h, k	$h+l$	h	$O_h^5 = Fm\bar{3}m$; $O^3 = F432$; $T_d^2 = F\bar{4}3m$
117	$m\bar{3}mF4_1$ ---	Σ	h, k	$h+l$	$h = 4n$	$O^4 = F4_132$
118	$m\bar{3}mF$ --- c	Σ	h, k	h, l	h	$O_h^6 = Fm\bar{3}c$; $T_d^5 = F\bar{4}3c$
119	$m\bar{3}mFd$ ---	Σ	$h+k = 4n$	$h+l$	$h = 4n$	$O_h^7 = Fd\bar{3}m$
120	$m\bar{3}mFd$ --- c	Σ	$h+k = 4n$	h, l	$h = 4n$	$O_h^8 = Fd\bar{3}c$

Примечания. 1. Таблица заимствована из книги Г. В. Бония и М. А. Порай-Кошица (Рентгеноструктурный анализ. Т. 1, изд. 2. М., Изд-во МГУ, 1964) и представляет собой несколько видоизмененную таблицу из работы Г. С. Жданова и В. А. Поспелова (ЖЭТФ, 1945, № 15, 709).

2. С учетом подразделения дифракционных групп 81 и 82 на рентгеновски различные подгруппы общее число дифракционных групп равно 122.

3. В графах «Погасания» указаны правила для присутствующих отражений. Независимые условия, необходимые и достаточные для определения каждой дифракционной группы, выделены полужирным шрифтом. Σ обозначает условия присутствия отражений при гранецентрированной решетке: $h+k=2n$; $h+l=2n$; $l+h=2n$. Тире — отсутствие погасаний.

4. Символы пространственных групп указываются для той установки, которой соответствует система погасаний. В случаях, когда такая установка отличается от стандартной, принятой в «Интернациональных таблицах» (International tables for X-ray crystallography, vol. 1. Kynoch Press, Birmingham, 1952), последняя указывается дополнительно в скобках. Символы пространственных групп при других установках приведены в приложении 3.

СИМВОЛЫ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСТАНОВКАХ

Номер по Интегр. табл.	Символы Шёнфлиса	Международные символы при стандартной установке		Международные символы при других установках	
		$L_2 \parallel z$	$L_2 \parallel y$	$L_2 \parallel z$	$L_2 \parallel y$
1	C_1^1	$P1$		$A1; B1; C1; F1; I1$	
2	C_i^2	$P\bar{1}$		$A\bar{1}; B\bar{1}; C\bar{1}; F\bar{1}; I\bar{1}$	
3	C_2^1	$P2$	$P2$	$(C2)$	$(B2)$
4	C_2^2	$P2_1$	$P2_1$	$(C2_1)$	$(B2_1)$
5	C_2^3	$B2$	$C2$	$A2; I2; (F2)$	$A2; I2; (F2)$
6	C_s^1	Pm	Pm	(Cm)	(Bm)
7	C_s^2	Pb	Pc	$Pa; Pn; (Ca; Cb; Cd)$	$Pa; Pn; (Ba; Bc; Bd)$
8	C_s^3	Bm	Cm	$Am; Im; (Fm)$	$Am; Im; (Fm)$
9	C_s^4	Bb	Cc	$Aa; Ib; Ia; (Fd)$	$Aa; Ic; Ia; (Fd)$
10	C_{2h}^1	$P2/m$	$P2/m$	$(C2/m)$	$(B2/m)$
11	C_{2h}^2	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$(C2_1/m)$	$(B2_1/m)$
12	C_{2h}^3	$B2/m$	$C2/m$	$A2/m; I2/m; (F2/m)$	$A2/m; I2/m; (F2/m)$
13	C_{2h}^4	$P2/b$	$P2/c$	$P2/a; P2/n; (C2/a; C2/b; C2/d)$	$P2/a; P2/n; (B2/a; B2/c; B2/d)$
14	C_{2h}^5	$P2_1/b$	$P2_1/c$	$P2_1/a; P2_1/n; (C2_1/a; C2_1/b; C2_1/d)$	$P2_1/a; P2_1/n; (B2_1/a; B2_1/c; B2_1/d)$
15	C_{2h}^6	$B2/b$	$C2/c$	$A2/a; I2/b; I2/a; (F2/d)$	$A2/a; I2/c; I2/a; (F2/d)$
16	D_2^1	$P222$		$\bar{P}2_122; P22_12$	
17	D_2^2	$P222_1$		$P22_12_1; P2_122_1$	
18	D_2^3	$P2_12_12$			
19	D_2^4	$P2_12_12_1$			
20	D_2^5	$C222_1$		$A2_122; B22_12$	
21	D_2^6	$C222$		$A222; B222$	

Номер по Интерн. табл.	Символы Шенфлиса	Международные символы при стандартной установке	Международные символы при других установках
22	D_2^7	<i>F222</i>	
23	D_2^8	<i>I222</i>	
24	D_2^9	<i>I2_12_12_1</i>	
25	C_{2v}^1	<i>Pmm2</i>	<i>P2mm; Pm2m</i>
26	C_{2v}^2	<i>Pmc2_1</i>	<i>Pcm2_1; P2_1ma; P2_1am; Pb2_1m; Pm2_1b</i>
27	C_{2v}^3	<i>Pcc2</i>	<i>P2aa; Pb2b</i>
28	C_{2v}^4	<i>Pma2</i>	<i>Pbm2; P2mb; P2cm; Pc2m; Pm2a</i>
29	C_{2v}^5	<i>Pca2_1</i>	<i>Pbc2_1; P2_1ab; P2_1ca; Pc2_1b; Pb2_1a</i>
30	C_{2v}^6	<i>Pnc2</i>	<i>Pcn2; P2na; P2an; Pb2n; Pn2b</i>
31	C_{2v}^7	<i>Pmn2_1</i>	<i>Pnm2_1; P2_1mn; P2_1nm; Pn2_1m; Pm2_1n</i>
32	C_{2v}^8	<i>Pba2</i>	<i>P2cb; Pc2a</i>
33	C_{2v}^9	<i>Pna2_1</i>	<i>Pbn2_1; P2_1nb; P2_1cn; Pc2_1n; Pn2_1a</i>
34	C_{2v}^{10}	<i>Pnn2</i>	<i>P2an; Pn2n</i>
35	C_{2v}^{11}	<i>Cmm2</i>	<i>A2mm; Bm2m</i>
36	C_{2v}^{12}	<i>Cmc2_1</i>	<i>Ccm2_1; A2_1ma; A2_1am; Bb2_1m; Bm2_1b</i>
37	C_{2v}^{13}	<i>Ccc2</i>	<i>A2aa; Bb2b</i>
38	C_{2v}^{14}	<i>Amm2</i>	<i>Bmm2; B2mm; C2mm; Cm2m; Am2m;</i>
39	C_{2v}^{15}	<i>Abm2</i>	<i>Bma2; B2cm; C2mb; Cm2a; Ac2m;</i>
40	C_{2v}^{16}	<i>Ama2</i>	<i>Bbm2; B2mb; C2cm; Cc2m; Am2a;</i>
41	C_{2v}^{17}	<i>Aba2</i>	<i>Bba2; B2cb; C2cb; Cc2a; Ac2a</i>
42	C_{2v}^{18}	<i>Fmm2</i>	<i>F2mm; Fm2m</i>
43	C_{2v}^{19}	<i>Fdd2</i>	<i>F2dd; Fd2d</i>
44	C_{2v}^{20}	<i>Imm2</i>	<i>I2mm; Im2m</i>
45	C_{2v}^{21}	<i>Iba2</i>	<i>I2cb; Ic2a</i>
46	C_{2v}^{22}	<i>Ima2</i>	<i>Ibm2; I2mb; I2cm; Ic2m; Im2a</i>
47	D_{2h}^1	<i>Pmmm</i>	
48	D_{2h}^2	<i>Pnnn</i>	
49	D_{2h}^3	<i>Pccm</i>	<i>Pbmb; Pmaa</i>

Номер по Интерн. табл.	Символы Шенфлиса	Международные символы при стандартной установке	Международные символы при других установках
50	D_{2h}^4	<i>Pban</i>	<i>Pcna; Pncb</i>
51	D_{2h}^5	<i>Pnma</i>	<i>Pmmb; Pmam; Pmcm; Pbmh; Pcmh</i>
52	D_{2h}^6	<i>Pnpa</i>	<i>Pnnb; Pnap; Pncn; Pbnh; Pcnh</i>
53	D_{2h}^7	<i>Pmna</i>	<i>Pmhb; Pman; Pncm; Pbmh; Pcmh</i>
54	D_{2h}^8	<i>Pcca</i>	<i>Pccb; Pbab; Pbcb; Pbaa; Pcaa</i>
55	D_{2h}^9	<i>Pbat</i>	<i>Pcta; Pctb</i>
56	D_{2h}^{10}	<i>Pcsp</i>	<i>Pbnb; Pnaa</i>
57	D_{2h}^{11}	<i>Pbcm</i>	<i>Pbma; Pcam; Pcmb; Pmab; Pmca</i>
58	D_{2h}^{12}	<i>Pnnt</i>	<i>Pnmh; Pmnh</i>
59	D_{2h}^{13}	<i>Pmtn</i>	<i>Pmth; Pnmh</i>
60	D_{2h}^{14}	<i>Pben</i>	<i>Pbna; Pcan; Pcnb; Pnab; Pnca</i>
61	D_{2h}^{15}	<i>Pbca</i>	<i>Pcab</i>
62	D_{2h}^{16}	<i>Pnma</i>	<i>Pnam; Pbnm; Pcmh; Pmhb; Pmcn</i>
63	D_{2h}^{17}	<i>Cmcm</i>	<i>Ccmh; Amma; Amam; Bmhb; Bmhm</i>
64	D_{2h}^{18}	<i>Cmca</i>	<i>Ccmh; Abma; Acam; Bmhb; Bbcm</i>
65	D_{2h}^{19}	<i>Cmmm</i>	<i>Amhm; Bmhm</i>
66	D_{2h}^{20}	<i>Ccct</i>	<i>Amaa; Bbmb</i>
67	D_{2h}^{21}	<i>Cmta</i>	<i>Abmh; Bmam; Bcmh; Cmhb; Acmh</i>
68	D_{2h}^{22}	<i>Ccca</i>	<i>Abaa; Bbab; Bbcg; Cccb; Acaa</i>
69	D_{2h}^{23}	<i>Fmmm</i>	
70	D_{2h}^{24}	<i>Fddd</i>	
71	D_{2h}^{25}	<i>Immm</i>	
72	D_{2h}^{26}	<i>Ibat</i>	<i>Icta; Imcb</i>
73	D_{2h}^{27}	<i>Ibca</i>	<i>Icab</i>
74	D_{2h}^{28}	<i>Imta</i>	<i>Imam; Ibmm; Imcm; Imhb; Imhm</i>
75	C_4^1	<i>P4</i>	<i>C4</i>
76	C_4^2	<i>P4₁</i>	<i>C4₁</i>
77	C_4^3	<i>P4₂</i>	<i>C4₂</i>
78	C_4^4	<i>P4₃</i>	<i>C4₃</i>

Номер по Интерн. табл.	Символы Шёнфлиса	Международные символы при стандартной установке	Международные символы при других установках
79	C_4^5	$I4$	$F4$
80	C_4^6	$I4_1$	$F4_1$
81	S_4^1	$P\bar{4}$	$C\bar{4}$
82	S_4^2	$I\bar{4}$	$F\bar{4}$
83	C_{4h}^1	$P4/m$	$C4/m$
84	C_{4h}^2	$P4_2/m$	$C4_2/m$
85	C_{4h}^3	$P4/n$	$C4/a$
86	C_{4h}^4	$P4_2/n$	$C4_2/a$
87	C_{4h}^5	$I4/m$	$F4/m$
88	C_{4h}^6	$I4_1/a$	$F4_1/d$
89	D_4^1	$P422$	$C422$
90	D_4^2	$P42_12$	$C422_1$
91	D_4^3	$P4_122$	$C4_122$
92	D_4^4	$P4_12_12$	$C4_122_1$
93	D_4^5	$P4_222$	$C4_222$
94	D_4^6	$P4_22_12$	$C4_222_1$
95	D_4^7	$P4_322$	$C4_322$
96	D_4^8	$P4_32_12$	$C4_322_1$
97	D_4^9	$I422$	$F422$
98	D_4^{10}	$I4_122$	$F4_122$
99	C_{4v}^1	$P4mm$	$C4mm$
100	C_{4v}^2	$P4bm$	$C4mb$
101	C_{4v}^3	$P4_2cm$	$C4_2mc$
102	C_{4v}^4	$P4_2nm$	$C4_2mn$
103	C_{4v}^5	$P4cc$	$C4cc$
104	C_{4v}^6	$P4nc$	$C4cn$
105	C_{4v}^7	$P4_2mc$	$C4_2cm$

Номер по Интерн. табл.	Символы Шварфльца	Международные символы при стандартной установке	Международные символы при других установках
106	C_{4v}^8	$P4_2bc$	$C4_2cb$
107	C_{4v}^9	$I4mm$	$F4mm$
108	C_{4v}^{10}	$I4cm$	$F4mc$
109	C_{4v}^{11}	$I4_1md$	$F4_1dm$
110	C_{4v}^{12}	$I4_1cd$	$F4_1dc$
111	D_{2d}^1	$P\bar{4}2m$	$C\bar{4}m2$
112	D_{2d}^2	$P\bar{4}2c$	$C\bar{4}c2$
113	D_{2d}^3	$P\bar{4}2_1m$	$C\bar{4}m2_1$
114	D_{2d}^4	$P\bar{4}2_1c$	$C\bar{4}c2_1$
115	D_{2d}^5	$P\bar{4}m2$	$C\bar{4}2m$
116	D_{2d}^6	$P\bar{4}c2$	$C\bar{4}2c$
117	D_{2d}^7	$P\bar{4}b2$	$C\bar{4}2b$
118	D_{2d}^8	$P\bar{4}n2$	$C\bar{4}2n$
119	D_{2d}^9	$I\bar{4}m2$	$F\bar{4}2m$
120	D_{2d}^{10}	$I\bar{4}c2$	$F\bar{4}2c$
121	D_{2d}^{11}	$I\bar{4}2m$	$F\bar{4}m2$
122	D_{2d}^{12}	$I\bar{4}2d$	$F\bar{4}d2$
123	D_{4h}^1	$P4/mmm$	$C4/mmm$
124	D_{4h}^2	$P4/mcc$	$C4/mcc$
125	D_{4h}^3	$P4/nbm$	$C4/amb$
126	D_{4h}^4	$P4/nnc$	$C4/acn$
127	D_{4h}^5	$P4/mbm$	$C4/mmb$
128	D_{4h}^6	$P4/mnc$	$C4/mcn$
129	D_{4h}^7	$P4/nmm$	$C4/amn$
130	D_{4h}^8	$P4/ncc$	$C4/acc$
131	D_{4h}^9	$P4_2/mmc$	$C4_2/mcm$
132	D_{4h}^{10}	$P4_2/mcm$	$C4_2/mmc$

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖ. 3

Номер по Итерн. табл.	Символы Шенфлиса	Международные символы при стандартной установке	Международные символы при других установках
133	D_{4h}^{11}	$P_{4_2}^{11}/nbc$	C_{4_2}/acb
134	D_{4h}^{12}	$P_{4_2}^{12}/nnc$	C_{4_2}/amn
135	D_{4h}^{13}	$P_{4_2}^{13}/mbc$	C_{4_2}/mcb
136	D_{4h}^{14}	$P_{4_2}^{14}/mnc$	C_{4_2}/mnm
137	D_{4h}^{15}	$P_{4_2}^{15}/nmc$	C_{4_2}/acm
138	D_{4h}^{16}	$P_{4_2}^{16}/ncc$	C_{4_2}/amc
139	D_{4h}^{17}	I_4/mmm	F_4/mmm
140	D_{4h}^{18}	I_4/mcm	F_4/mmc
141	D_{4h}^{19}	I_{4_1}/amd	F_{4_1}/ddm
142	D_{4h}^{20}	I_{4_1}/acd	F_{4_1}/ddc
143	C_3^1	P_3	H_3
144	C_3^2	P_{3_1}	H_{3_1}
145	C_3^3	P_{3_2}	H_{3_2}
146	C_3^4	R_3	
147	C_{3i}^1	$P\bar{3}$	$H\bar{3}$
148	C_{3i}^2	$R\bar{3}$	
149	D_3^1	P_{312}	H_{321}
150	D_3^2	P_{321}	H_{312}
151	D_3^3	P_{3_112}	H_{3_121}
152	D_3^4	P_{3_121}	H_{3_112}
153	D_3^5	P_{3_212}	H_{3_221}
154	D_3^6	P_{3_221}	H_{3_212}
155	D_3^7	R_{32}	
156	C_{3v}^1	P_{3m1}	H_{31m}
157	C_{3v}^2	P_{31m}	H_{3m1}

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖ. 3

Номер по Инт.р. табл.	Символы Шёнфлиса	Международные символы при стандартной установке	Международные символы при других установках
158	C_{3v}^3	$P\bar{3}c1$	$H\bar{3}1c$
159	C_{3v}^4	$P\bar{3}1c$	$H\bar{3}c1$
160	C_{3v}^5	$R\bar{3}m$	
161	C_{3v}^6	$R\bar{3}c$	
162	D_{3d}^1	$P\bar{3}1m$	$H\bar{3}m1$
163	D_{3d}^2	$P\bar{3}1c$	$H\bar{3}c1$
164	D_{3d}^3	$P\bar{3}m1$	$H\bar{3}1m$
165	D_{3d}^4	$P\bar{3}c1$	$H\bar{3}1c$
166	D_{3d}^5	$R\bar{3}m$	
167	D_{3d}^6	$R\bar{3}c$	
168	C_6^1	$P\bar{6}$	$H\bar{6}$
169	C_6^2	$P\bar{6}_1$	$H\bar{6}_1$
170	C_6^3	$P\bar{6}_5$	$H\bar{6}_5$
171	C_6^4	$P\bar{6}_2$	$H\bar{6}_2$
172	C_6^5	$P\bar{6}_4$	$H\bar{6}_4$
173	C_6^6	$P\bar{6}_3$	$H\bar{6}_3$
174	C_{3h}^1	$P\bar{6}$	$H\bar{6}$
175	C_{6h}^1	$P\bar{6}/m$	$H\bar{6}/m$
176	C_{6h}^2	$P\bar{6}_3/m$	$H\bar{6}_3/m$
177	D_6^1	$P\bar{6}22$	$H\bar{6}22$
178	D_6^2	$P\bar{6}_122$	$H\bar{6}_122$
179	D_6^3	$P\bar{6}_522$	$H\bar{6}_522$
180	D_6^4	$P\bar{6}_222$	$H\bar{6}_222$
181	D_6^5	$P\bar{6}_422$	$H\bar{6}_422$

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖ. 3

Номер по Интерн. табл.	Символы Шенфлиса	Международные символы при стандартной установке	Международные символы при других установках
182	D_6^6	$P6_322$	$H6_322$
183	C_{6v}^1	$P6mm$	$H6mm$
184	C_{6v}^2	$P6cc$	$H6cc$
185	C_{6v}^3	$P6_3cm$	$H6_3cm$
186	C_{6v}^4	$P6_3mc$	$H6_3cm$
187	D_{3h}^1	$P\bar{6}m2$	$H\bar{6}2m$
188	D_{3h}^2	$P\bar{6}c2$	$H\bar{6}2c$
189	D_{3h}^3	$P\bar{6}2m$	$H\bar{6}m2$
190	D_{3h}^4	$P\bar{6}2c$	$H\bar{6}c2$
191	D_{6h}^1	$P6/mmm$	$H6/mmm$
192	D_{6h}^2	$P6/mcc$	$H6/mcc$
193	D_{6h}^3	$P6_3/mcm$	$H6_3/mcm$
194	D_{6h}^4	$P6_3/mmc$	$H6_3/mcm$

Примечание. Стандартные — установки, принятые в «Интернациональных таблицах» (International tables for X-ray crystallography, vol. 1. Kynoch Press, Birmingham, 1952). В нестандартных установках триклинной, тетрагональной, тригональной и гексагональной сингоний выбор всех элементарных ячеек не соответствует третьему правилу Браве о минимальности объема. В моноклинной сингонии этому правилу не соответствуют установки, приведенные в скобках. В ромбической сингонии все установки не противоречат правилам Браве. В кубической сингонии нестандартные установки невозможны.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аморфная фаза, рентгенограмма 70, 195
Анализ рентгеноспектральный 11
— рентгеноструктурный 11, 306
— фазовый качественный 58, 192
— — количественный 99, 197
Ангстрем 7, 63, 173
Вайсенбергограмма 257
Высокотемпературная рентгенография 179
— —, варианты 212
Гномостереографическая линейка 224
— проекция 223
Гониометрические головки 219
Группа симметрии дифракционная 263, 378, 387
— — пространственная 263
— — точечная 235
Дебаеграмма 58, 69
Деформации кристаллической структуры барические 204
— — — термические 198
— — — химические 204, 212, 338
Дифрактограмма 70
Дифракционная группа, см. группа дифракционная
Дифракционный класс 235, 240, 250, 258
Дифрактометр рентгеновский ДАР-4-УМ 53, 277
— — ДАРМ-2,0 52
— — ДРОН-0,5 43
— — ДРОН-1 43
— — для съемки монокристаллов 276, 278
— — ДРОН-2 51
— — Р2, «Синтекс» 54
— — УРС-50ИМ 41, 276
— —, устройство гониометрическое 35, 278
— — — измерительное 36
Ориентировка кристалла, определение фотометодами 227
— — на дифрактометре 288
Изоморфные замещения 338
— —, изучение по параметрам ячейки 338
— — — по интенсивности дебаеграммы 345
— — — от монокристалла 351
— —, связь с физическими свойствами 342
Индексы интерференции (дифракции, отражения) 11, 86, 250
Индицирование 86
— вайсенбергограмм 258
— дебаеграмм 86
— кфорограмм 250
Интенсивность излучения 306
— дифракции, см. максимум
— —, измерение, см. максимум
Интерференционные кривые 255, 259
Камера рентгеновская ГПТВ-1500 181
— — КРН-190 214
— — КРОН-2 220
— — КФОР 242
— — РГНС-2 242, 255
— — РКД 59
— — РКОП 221
— — РКУ 59
— — РКЭ 162
Квадратичные формы 87, 142
Количественный анализ 99
— —, метод безэталоновый 112
— — — внешнего эталона 101
— — — внутреннего стандарта 100
— — — добавления определяемой фазы 102
— — — постоянных коэффициентов 105
— — — прямой 104
— — — экспрессный 110
Кратные отражения 328
Кфорограмма 250
Максимум дифракционный 10
— —, интенсивность 306
— —, измерение 125, 71, 74, 78, 266, 302
— — —, погрешность 126, 129
— —, положение 10, 11, 70
— — —, измерение 76, 172
Марки почернения 266

- Машины электронно-вычислительные 369
 Метод рентгенографии, вращения — качания 11, 235, 273, 248
 — —, высокотемпературный 179, 212
 — —, гониометрический Вайсенберга 254
 — — —, КФОР 242
 — —, Лауэ 11, 220, 246, 274
 — —, низкотемпературный 214
 — —, порошка 12, 58, 273
 — — —, асимметричный 157, 213
 — структурного анализа, знаковый 320, 324
 — — — —, Захариясена 324
 — — — —, равенств Харкера — Каспера 322
 — — — —, структурных производений 322
 — — — —, игровой 318
 — — — —, Монте-Карло 320
 — — — —, оврагов 320
 — — — —, оптимального сдвига 320
 — — — —, патерсоновский 312
 — — — —, суперпозиционный 316
 — — — —, проб и ошибок 311, 345
 — — — —, тяжелого атома 316
 — наименьших квадратов 152, 319, 325, 374
 — развития зон 225
 Микроденситометр 268
 Микрофотометры 268
 Множители интенсивности, см. факторы
 Монохроматоры 12, 42, 292
 Напряжение возбуждения 8—10, 62
 — оптимальное 12, 62
 Отражение, см. максимум
 Параметры ячейки прямой 87, 142
 — — обратной 142, 270
 — —, определение 80, 91, 94, 152, 252, 262, 375
 — — —, выбор рефлексов 148
 — — —, погрешности систематические 134, 169
 — — — — случайные 91, 136, 377
 — — — — средневзвешенные 150
 — — — — прецизионное 134
 — — — —, метод наименьших квадратов 152
 — — — — — экстраполяции 160
 Перфокарта 371
 Плотность вещества рентгеновская 91, 240
 — оптическая 267
 Погасания дифракционные 89, 263
 Поглощение, коэффициент линейный 284
 — — массовый 100, 106, 114, 125, 284
 —, учет 285
 Порог возбуждения, см. напряжение
 Порядок отражения 11, 86, 269
 Приставка к гониометру высокотемпературная 181
 — — ГП-1, ГП-2, ГП-4 42, 47, 48
 — — монокристалльная ГП-3 277
 — — низкотемпературная 190, 214
 Программы 369, 370, 373
 — рентгеноструктурного анализа 375, 376
 — расчета межплоскостных расстояний 375
 — — параметров ячейки 377
 Проекция гномостереографическая 223
 — сводная 226
 — стереографическая 223
 Псевдопогасания 265
 Рентгеновское излучение белое (тормозное) 7
 — —, длина волны 7, 62
 — — жесткое 9
 — — монокроматическое 235
 — — мягкое 9, 62
 — — полихроматическое 220
 — —, свойства 7—13
 — — характеристическое 8, 62
 Рефлекс, см. максимум
 Решетка Бравэ 90, 264
 — обратная 252, 269
 Сетка Вульфа 224, 229, 230
 Символ интерференции (дифракции, отражения) 11, 86, 269
 Симметрия вайсенбергограмм 258
 — кфорограмм 250
 — лауэграмм 234
 — рентгенограмм вращения 240
 — — качания 240
 Сингония 227
 Системы счисления 367
 «Слепая» область 225, 242, 277
 Стандарт, см. эталон
 Структурная амплитуда, см. функция структурная
 Сфера отражения 242, 254, 272
 — ограничения 273
 Счетчики квантов 19, 279
 Тепловое расширение 198
 — —, коэффициенты 200
 — — —, измерение 183, 186, 191, 204
 Термошара, градуирование 191, 205
 Техника безопасности 54
 Трубки рентгеновские 14, 278
 Уравнение Брегга — Вульфа 10, 11, 58, 269
 Установка рентгеновская АРС-4 32
 — — ГПВТ-1500 181

- — КРН-190 214
- — МАРС-1 34
- — МАРС-2 (УРС-0,1) 34
- — УРС-2 32
- — УРС-55А 27
- — УРС-60 32
- — УРС-70К1 30
- — дифрактометрическая, см. дифрактометр
- Установочные углы 277, 297
- Фазовая проблема 311
- Фактор Лоренца (интегральности) 307
- недостоверности 311
- —, статистические испытания 332
- повторяемости 307, 346
- поляризационный 307
- пропускания (поглощения) 74, 309
- структурный 306
- температурный 307, 346
- угловой 308, 346
- экстинкции 104, 309, 326, 346
- Фильтры рентгеновские 12, 62, 63, 280, 293
- Фон рентгенограммы 70, 74, 303
- Функция выделения структуры 318
- — —, минимализации 318
- межатомных векторов, см. функция Патерсона
- Патерсона 312, 374
- структурная 309, 346, 374
- — унитарная 321
- электронной плотности 311, 374
- Харкеровские сечения 314
- Число формульных единиц 240
- Элементы симметрии кристалла 264
- Экстинкция 104, 309, 326, 346
- Эталон, германий 161, 77
- внешний 75, 79
- внутренний 75, 79, 80
- высокотемпературный 186
- , кварц 159
- количественного анализа 114
- , кремний 168
- , платина 187, 188
- , серебро 189, 190
- Эталонирование рентгенограммы 75, 162, 185
- Юстировка гониометра рентгеновская 36, 281
- кристалла рентгеновского 228, 232, 236, 246, 287

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора	3
Глава 1. Рентгеновские установки	7
§ 1.1. Природа и свойства рентгеновских лучей	—
§ 1.2. Основные узлы рентгеновской установки	13
§ 1.3. Краткие характеристики основных типов рентгеновских аппаратов для структурного анализа	27
§ 1.4. Сведения по технике безопасности	54
Список литературы	57
Глава 2. Качественный фазовый анализ	58
§ 2.1. Фотометод (съемка и расчет дебаеграммы)	—
§ 2.2. Дифрактометрия (съемка и расчет дебаеграммы)	69
§ 2.3. Определение кристаллической фазы (минерала)	84
§ 2.4. Индексирование дебаеграммы, определение параметров ячейки и типа решетки Бравэ	86
Список литературы	97
Глава 3. Количественный фазовый анализ	99
§ 3.1. Сущность метода	—
§ 3.2. Методы количественного анализа	100
§ 3.3. Эксперимент	114
Список литературы	131
Глава 4. Прецизионное определение параметров ячейки	134
§ 4.1. Систематические и случайные погрешности (фотометод)	—
§ 4.2. Зависимость точности определения параметров некубических ячеек от индексов отражения	139
§ 4.3. Использование метода наименьших квадратов	152
§ 4.4. Асимметричный метод	157
§ 4.5. Графическая экстраполяция	160
§ 4.6. Съемка с эталоном в камере РКЭ	162
§ 4.7. Съемка на дифрактометре	169
Список литературы	177
Глава 5. Высокотемпературная дифрактометрия поликристаллов	179
§ 5.1. Аппаратура и метод	180
§ 5.2. Изучение фазовых превращений в кристаллах	192
§ 5.3. Изучение тепловых деформаций кристаллов	198
§ 5.4. Варианты рентгенографии в условиях некомнатной температуры	212
Список литературы	216

Глава 6. Фотографические методы рентгенографии монокристаллов . . .	218
§ 6.1. Выбор образца и его подготовка для рентгеновского исследования	219
§ 6.2. Метод Лауэ (полихроматический)	220
§ 6.3. Метод вращения — качания	235
§ 6.4. Рентгеногонометрические методы	242
§ 6.5. Обратная решетка	269
Список литературы	275
Глава 7. Измерение монокристаллов на дифрактометре	276
§ 7.1. Обзор методов	—
§ 7.2. Усовершенствование дифрактометра ДРОН-1	278
§ 7.3. Особенности юстировки гониометра ГУР-5	281
§ 7.4. Подготовка и юстировка кристалла	284
§ 7.5. Определение ориентировки монокристаллов с известной дифракционной картиной на дифрактометре	288
§ 7.6. Монохроматизация излучения	292
§ 7.7. Определение параметров решетки	295
§ 7.8. Вычисление установочных углов	297
§ 7.9. Измерение интенсивностей	302
Список литературы	304
Глава 8. Введение в методы структурного анализа	306
§ 8.1. Структурная амплитуда	—
§ 8.2. Понятие о методах определения координат атомов в кристалле	311
§ 8.3. Уточнение структурных параметров	325
Список литературы	336
Глава 9. Рентгеновские методы изучения изоморфных замещений в кристаллах	338
§ 9.1. Использование параметров ячейки	—
§ 9.2. Связь между химическим составом и физическими свойствами	342
§ 9.3. Использование интенсивности дебаеграммы	345
§ 9.4. Уточнение заселения позиций	351
Список литературы	365
Приложение 1. Обработка экспериментальных данных на ЭВМ	366
§ П 1.1. Системы счисления	—
§ П 1.2. Размещение информации в ячейках	367
§ П 1.3. Краткое описание устройства машины	368
§ П 1.4. Программы для рентгеноструктурного анализа	373
Список литературы	376
Приложение 2. Таблицы погасаний для определения 120 дифракционных групп	378
Приложение 3. Символы пространственных групп при различных установках	387
Предметный указатель	395

**РУКОВОДСТВО
ПО РЕНТГЕНОВСКОМУ
ИССЛЕДОВАНИЮ
МИНЕРАЛОВ**

Редактор издательства Д. С. Степанов
Переплет художника Ю. И. Прошлецова
Технический редактор Н. П. Старостина
Корректор В. Н. Михалевич

Сдано в набор 26/II 1975 г. Подписано к печати 7/VII 1975 г.
М-31714. Формат 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2.
Печ. л. 25. Уч.-изд. л. 27,47. Тираж 5000 экз.
Заказ 124/224. Цена 1 р. 53 к.

Издательство «Недра», Ленинградское отделение,
193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 12.

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
196006, Ленинград, Московский пр., 91

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

С.	Строка	Напечатано	Следует читать
87	Табл. 2.8, ф-ла 6 св.	$+\frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$	$-\frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
101	ф-ла (3.4)	$\frac{1}{\rho_1 \mu^*}$	$\frac{x_1}{\rho_1 \mu^*}$
142	Табл. 4.2, графа 2, ф-ла 5 св.	$+hLE$	$-hLE$
202	19 см.	$+\alpha_{13} \sin^2 \mu$	$+\alpha_{13} \sin 2\mu$
263	Табл. 6.5, графа 5	$d_{100} \frac{1}{a^*}$	$d_{100} = \frac{1}{a^*}$
382	№ п/п 57	$P4_2mn$	$P4_2nm$
385	№ п/п 96	$D_{3h}^2 = P\bar{6}6c2$	$D_{3h}^2 = P\bar{6}c2$

ip. 53к.

1302