



**ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

**А. Хаав**

**РУКОВОДСТВО  
К ПРАКТИКУМУ ПО  
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМУ  
АНАЛИЗУ**

**Тарту 1970**

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра экспериментальной физики

А. Хаав

РУКОВОДСТВО  
К ПРАКТИКУМУ ПО  
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМУ  
АНАЛИЗУ

Издание второе, дополненное

Тарту 1970

Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu

А. Тазз

РУКОВОДСТВО К ПРАКТИКЕ  
ПО РЕНТГЕНО-СТРУКТУРНОМУ АНАЛИЗУ

Издание второе, дополненное

На русском языке

Ответственный редактор Т. Импрогни  
Корректор В. Сарв

---

Ротапринт ТГУ 1970. Сдано в печать 22/IV 1970 г.  
Печ. листов 6,25 (условных 5,8). Учетно-издат.  
листов 5,5. Тираж 600 экз. Бумага 30 x 42. 1/4.  
МВ 04063. Заказ № 276.

Цена 30 коп.

## П р е д и с л о в и е

Настоящее руководство предназначено для использования в практикуме по рентгеноструктурному анализу студентами III курса физического отделения. В первой части руководства (гл. I - III) даны необходимые для выполнения практических работ сведения о рентгеновском излучении, рентгенотехнике и кристаллографии. Вторую часть (гл. IV) составляют описания к шести практическим работам. В приложении (гл. V) приведены требования по технике безопасности, связанные с работами на высоковольтных установках, и некоторые необходимые таблицы.

Тем, кто не удовлетворится сведениями, содержащимися в данном руководстве, можно рекомендовать следующую литературу. О физике рентгеновских лучей можно прочесть в книге М.А.Блохина (1). Обзор отечественных рентгеновских аппаратов и трубок можно найти в книге Ф.Н.Хараджи (2). Детально рентгеновские камеры самого различного назначения описаны в монографии М.М.Уманского (3). О том, что можно узнать о строении кристаллов при их исследовании рентгеновскими лучами, говорится в книге А.Гинье (4). О широко распространенном в практике методе порошка написана монография (5). Таблицы, графики и другие необходимые в рентгеноструктурном анализе данные приведены в справочнике Л.И.Миркина (6).

Проблемам электронографии посвящены монографии (7,8).

## I. ВВЕДЕНИЕ

### I.<sup>o</sup> Возникновение рентгеновского излучения.

Электромагнитные волны с весьма короткой длиной волны излучаются электронами, движущимися с большим ускорением. Такие короткие электромагнитные волны ( $\lambda \approx 0,5 + 2,5 \text{ \AA}$ ) называются рентгеновским излучением.

Практически применяемым источником рентгеновского излучения является столкновение быстрых электронов с твердым телом. Электроны могут приобретать высокую скорость, двигаясь в сильном электрическом поле в вакууме. Необходимые для возникновения рентгеновского излучения условия реализуются в рентгеновской трубке, которая содержит источник электронов (катод) и мишень (анод).

В аппаратах для структурного анализа анод заземляют, а на катод подают высокое напряжение. В электрическом поле катод-анод электроны ускоряются вплоть до столкновения с анодом. При торможении электронов на аноде и возникает рентгеновское излучение.

КПД рентгеновской трубки  $\eta$  определяется следующей эмпирической формулой:

$$\eta = 1,1 \cdot 10^{-9} Z U,$$

где  $Z$  - порядковый номер элемента, из которого изготовлен анод, а  $U$  - напряжение в вольтах, приложенное к трубке.

Из приведенного выражения следует, что в качестве анода целесообразно применять элементы с большим порядковым номером. Если анод, например, изготавливается из вольфрама,  $Z=74$  и напряжение на трубке  $U = 50 \text{ кВ}$ , то  $\eta = 0,4\%$ . Следовательно, на само рентгеновское излучение расходуется лишь малая часть энергии электронов. Оставшаяся энергия превращается в теплоту. Если анод не охлаждается, то последний может нагреться до плавления и трубка становится непригодной для дальнейшего использования. Даже при охлаждении анода с мак-

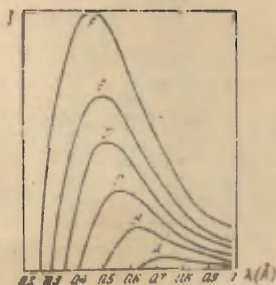
симальной интенсивностью мощность электронного пучка, приходящегося на единицу поверхности анода, при котором анод еще не плавится, ограничена. Допускаемая мощность на единицу поверхности тем больше, чем лучше теплопроводность вещества анода и чем выше его точка плавления. Вследствие этого для изготовления анодов применяются либо тугоплавкие металлы, такие как вольфрам и молибден, либо хорошие проводники, как медь.

Такое ограничение мощности источников рентгеновских лучей является серьезным камнем преткновения, который до настоящего времени удовлетворительным образом не устранен. Малая интенсивность создает постоянные затруднения в рентгеноструктурном анализе. Увеличение мощности современных трубок в 100 раз, естественно, позволило бы провести эксперименты, в настоящее время еще не осуществимые.

## 2. Непрерывный спектр.

Результаты, полученные при применении рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом и измерении зависимости интенсивности излучения от длины волны при разных напряжениях, приведены на рис. 1.

Рис. 1. Зависимость интенсивности рентгеновского излучения от длины волны при различных напряжениях. *W* - анод, *A* - 20 кВ; *B* - 25 кВ; *C* - 30 кВ; *D* - 35 кВ; *E* - 40 кВ; *F* - 50 кВ.



Из рисунка ясно видно, что мы имеем дело с непрерывным рентгеновским спектром излучения, так как при изменении длины волны интенсивность изменяется постепенно, без скачков. В коротковолновой части спектр резко обрывается, причем минимальная длина волны обратно пропорциона-

льна ускоряющему напряжению. Существование коротковолновой границы спектра легко объяснимо. Максимальная энергия, которую может приобрести электрон в рентгеновской трубке, равна  $eU$  ( $U$  — ускоряющее напряжение,  $e$  — заряд электрона). В случае, когда вся энергия заторможенного электрона превращается в рентгеновский квант, мы получаем излучение с максимальной частотой (минимальной длины волны):

$$h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} = eU,$$

откуда

$$\lambda_{\min} = \frac{12394}{U}.$$

где  $\lambda_{\min}$  выражено в ангстремах, а  $U$  измерено в вольтах.

Может случиться и так, что при столкновении электрона с анодом часть его энергии превратится в теплоту, вследствие чего энергия рентгеновского кванта будет меньше максимального значения (длина волны больше, чем  $\lambda_{\min}$ ). В зависимости от конкретных условий процесса торможения, в теплоту может превращаться любая часть энергии электрона, в силу чего получается набор различных длин волн (непрерывный спектр).

Кривые, приведенные на рис. I, до сих пор не удалось вывести теоретически вследствие сложности процесса торможения электронов на аноде.

В непрерывном спектре максимум интенсивности лежит приблизительно в области  $\lambda \approx \frac{3}{2} \lambda_{\min}$ .

### 3. Характеристический спектр.

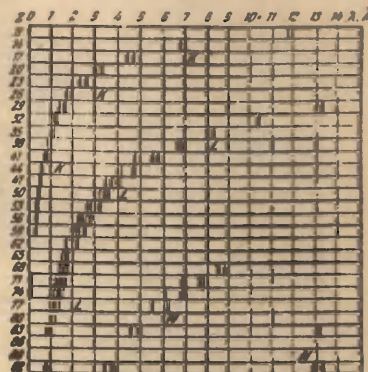
Если ускоряющее напряжение достаточно велико, то на непрерывный спектр накладывается так называемый характеристический спектр, состоящий из линий вполне определенных длин волн. Характеристический спектр зависит только от материала анода и не зависит от условий работы трубки. Сравнение характеристических спектров элементов показывает, что они очень просты, так как состоят из небольшого числа линий, и, кроме того, все спектры аналогичны. В ха-

ракетристическом спектре можно выделить группы линий, которые называются К, L, М и т.д. сериями. Частоту самой интенсивной линии К серии  $\nu_K$  (т.н.  $\alpha$ -линии) можно определить по закону Мозли

$$\sqrt{\nu_K} = C (Z - \sigma),$$

где  $C$  и  $\sigma$  - константы ( $\sigma \approx 1$ ),  $Z$  - порядковый номер элемента. Из формулы Мозли, а также из рис. 2 видно, что с увеличением  $Z$  линии К серии сдвигаются в область коротких волн.

Рис. 2. Характеристические спектры элементов.



С точки зрения структурного анализа наибольшее значение придают К серии, которая состоит из 2 интенсивных линий. Длинноволновая линия представляет собой дублет, компоненты которого обозначаются  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$ . Интенсивность  $K_{\alpha 1}$  приблизительно в два раза выше интенсивности  $K_{\alpha 2}$ , но длина волны  $K_{\alpha 1}$  меньше длины волны  $K_{\alpha 2}$ . Во многих случаях дублет не разделяется на две отдельные линии, и тогда говорят о линии  $K_{\alpha}$  (или просто  $\alpha$ -линии), длина волны которой вычисляется по следующей формуле:

$$\lambda_{K_{\alpha}} = \frac{2\lambda_{K_{\alpha 1}} + \lambda_{K_{\alpha 2}}}{3}.$$

Вторую интенсивную линию К серии обозначают  $K_{\beta}$  (кратко  $\beta$ -линия). Длина волны ее приблизительно на 10% меньше длины волны  $K_{\alpha 1}$ , интенсивность же составляет  $1/7$  интенсивно-

сти последней. Длины волн линий К серии элементов, применяемых в структурном анализе в качестве анодов, приведены в таблице I.

Таблица I

Анод		Длина волны (Å)				$U_K (кВ)$
Элемент	Z	$K_{\alpha}$	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta}$	
Cr	24	2,2909	2,28962	2,29352	2,08479	5,95
Fe	26	1,9373	1,93597	1,93991	1,75654	7,10
Co	27	1,7902	1,78890	1,79279	1,62073	7,70
Ni	28	1,6591	1,65783	1,66168	1,50008	8,30
Cu	29	1,5418	1,54050	1,54434	1,39217	9,00
Mo	42	0,7107	0,70926	0,71354	0,63225	20,00
W <sup>1</sup>	74	0,2106	0,20899	0,21381	0,18436	69,50

<sup>1</sup> Вследствие малой длины волны линии К-серии вольфрама в структурном анализе не применяются.

В последнем столбце таблицы I приведены минимальные значения напряжения  $U_K$ , необходимые для получения характеристических спектров элементов, указанных в первом столбце.

Возникновение характеристического спектра объясняется следующим образом. Электроны, входящие в состав атома, вращаются вокруг ядра, причем они сгруппированы в виде слоев. Ближайший слой к ядру называется К слоем, следующий — L слоем, за которым следует М слой и т. д.

Энергия электрона зависит от того, к какому слою он принадлежит. Энергия электрона увеличивается с увеличением расстояния между электроном и ядром. Следовательно, энергия электрона, принадлежащего к L слою, больше энергии электрона, находящегося в К слое, энергия электрона в М слое больше, чем в К или L слое, и т. д.

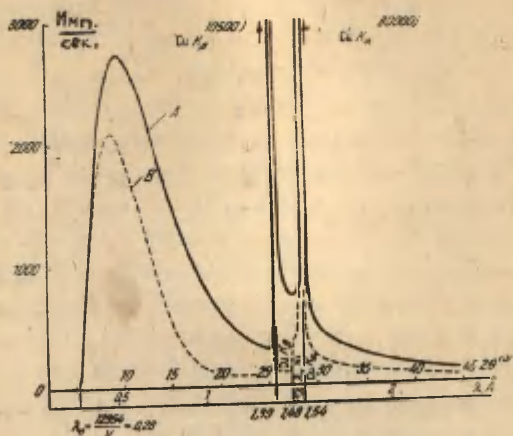
В результате столкновений электронов, движущихся с большой энергией, с анодом, часть атомов последнего ионизируется. На образовавшееся место в К слое перескакивает какой-либо другой электрон, например из L слоя. Поскольку энергия электрона L слоя больше энергии электрона К слоя, то при переходе излучается свободная энергия в виде рентгеновского кванта. Более детальное рассмотрение этого вопроса показывает, что L слой состоит из трех подуровней, причем энергии электронов на них различаются мало, следовательно, и при переходе из этих подуровней на К слой освобождаются рентгеновские кванты с почти одинаковой энергией (различие в длинах волн мало). Переходы же на К слой возможны лишь из двух подуровней - возникшие в результате этого спектральные линии и есть  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$  линии.  $K_{\beta}$  линия возникает при переходе электронов из одного подуровня М слоя на К слой. Возможен еще один переход на К слой, но это происходит редко (вероятность перехода мала), соответствующая линия слаба и, с точки зрения структурного анализа, ее можно не учитывать. Линии L серии возникают вследствие перехода электронов из других уровней на свободное место в L слое. В структурном анализе L линии, как правило, не применяются (исключение составляют L линии вольфрама).

Из вышесказанного понятно, почему для возникновения характеристического спектра необходима минимальная энергия электронов (минимальное напряжение, приложенное к трубке). Оно должно быть достаточным для удаления электрона из К уровня, поскольку только тогда на освободившееся место может перескочить электрон из L слоя, в результате чего и возникает характеристическое излучение.

Если аноды рентгеновских трубок изготовлены из разных веществ, то им соответствуют разные характеристические спектры. Следовательно, изменение рабочей длины волны осуществимо лишь при смене анода, что в случае запаянной рентгеновской трубки обуславливает смену трубки.

Спектр излучения рентгеновской трубки с медным анодом приведен на рис. 3. Из рисунка следует, что интенсивность линий характеристического спектра гораздо больше

интенсивности участка сплошного спектра одинаковой длины волны при одинаковой их ширине.



**Рис. 3.** Спектр излучения рентгеновской трубки с  $\text{Ca}$ -анодом (А) и тот же спектр после прохождения через фильтр (В).

Интенсивность характеристической линии для данной трубки зависит от силы анодного тока  $i$  и приложенного к ней напряжения  $U$ . Экспериментальные результаты выражаются в виде следующего закона:

$$I = A i (U - U_k)^n,$$

где  $A$  — постоянная, а  $n$  близко к 1,5. Следовательно, интенсивность характеристической линии возрастает с увеличением напряжения, однако оказывается, что  $n$  само является функцией напряжения. При больших значениях напряжения  $n$  приближается к единице, и, таким образом, не приходится надеяться на увеличение отдачи источника  $\text{K}\alpha$ -излучения при использовании очень больших напряжений.

Если разрешение проблем структурного анализа нуждается в применении характеристического излучения, то приходится

заботиться о возможно большей интенсивности данного излучения, поскольку чем больше интенсивность излучения, тем меньше необходимое время экспонирования рентгенограммы. Помимо характеристического излучения, изучаемый объект облучается также излучением с непрерывным спектром. Следствием этого является увеличение фона рентгенограммы, что затрудняет обнаружение слабых линий и в конечном счете ее дешифровку.

От непрерывного спектра мы можем избавиться, если применяемое излучение предварительно (до падения на исследуемый объект) монохроматизировать с помощью отражения от соответственно установленного кристалла кварца (т.н. монохроматора). При отсутствии монохроматора полностью избавиться от непрерывного спектра не удастся. Но существует возможность выбрать для работы рентгеновской трубки такой режим, при котором соотношение интенсивностей характеристического и непрерывного спектров максимально. Это возможно тогда, когда рабочее напряжение трубки приблизительно в три раза превышает напряжение, необходимое для возникновения характеристического спектра. Таким образом, для трубок с  $Cu$ -анодом наиболее подходящим режимом является напряжение в 25 - 30 кВ.

Если же для решения задачи требуется применение непрерывного спектра, то рекомендуется пользоваться трубками с  $W$ -анодом и с рабочим напряжением 60 - 70 кВ. При этом напряжении мы имеем дело с почти чистым непрерывным спектром.

#### 4. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом.

При прохождении пучка рентгеновских лучей через вещество, вследствие взаимодействия излучения с веществом, происходят различные процессы, общим результатом которых является уменьшение интенсивности рентгеновского пучка. Уменьшение интенсивности происходит в силу следующих процессов.

а) Рентгеновский квант излучения изменяет в веществе направление своего движения без изменения своей энергии (когерентное рассеянное излучение).

б) Энергия рентгеновского кванта изменяется при рассеивании (эффект Комптона).

в) Рентгеновский квант поглощается атомом вещества, возникает фотоэлектрический эффект, результатом которого является возникновение, кроме свободного электрона, также рентгеновского излучения. Флуоресцентное излучение возникает тогда, когда энергия поглощаемого кванта достаточна для удаления электрона, например, из К слоя. На свободное место переходит электрон из L слоя, причем освобождаемая энергия излучается в виде рентгеновского кванта. (Процесс аналогичен образованию характеристического излучения при столкновении электрона с атомом.) Очевидно, что энергия первоначального кванта должна быть больше энергии кванта флуоресцентного излучения.

Проведенные измерения показали, что при тех длинах волн, которые используются в структурном анализе, уменьшение интенсивности излучения в результате рассеивания значительно меньше, чем в результате поглощения. Учитывая это, мы в дальнейшем имеем в виду только поглощение.

Пусть имеется однородный, очень тонкий слой вещества толщиной  $dx$ . Пусть на поверхность этого слоя падает пучок рентгеновских лучей интенсивностью  $I$  и единичным поперечным сечением. Уменьшение интенсивности  $dI$  пропорционально первоначальной интенсивности  $I$  и толщине слоя  $dx$ :

$$dI = -\mu I dx, \quad (I.I)$$

где  $\mu$  — так называемый линейный коэффициент поглощения. Знак минус указывает на то, что интенсивность уменьшается.

Из соотношения (I.I) следует:

$$\mu = -\frac{dI}{I} \cdot \frac{1}{dx}.$$

Следовательно, линейный коэффициент поглощения представляет собой относительное изменение интенсивности на единицу пути. Размерность коэффициента  $\mu$  равна  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{м}^{-1}$ ).

Предположим, что лучи проходят слой конечной толщины. Их первоначальную интенсивность обозначим через  $I_0$ , интенсивность после прохождения слоя толщиной  $x$  — через  $I_x$ .

Проинтегрировав (I.1), получим закон поглощения:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (I.2)$$

Закон (I.2) можно переписать и в другом виде, введя коэффициент, характеризующий относительное поглощение, проходящееся на 1 г (кг) вещества (массовый коэффициент поглощения  $\mu_m$ ). или коэффициент, характеризующий относительное поглощение при перерасчете на 1 атом вещества (атомный коэффициент поглощения):

$$I_x = I_0 e^{-\mu_m m} \quad (I.3)$$

и

$$I_x = I_0 e^{-\mu_a N} \quad (I.4)$$

В (I.3)  $m$  – количество вещества в граммах, а в соотношении (I.4)  $N$  – количество атомов вещества, лежащего на пути пучка.

Связь между этими коэффициентами установить нетрудно: количество вещества в граммах  $m$  равно  $\rho x$ , где  $\rho$  – плотность вещества. Так как  $\mu x = \mu_m m$ , то

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (I.5)$$

Далее, число атомов в столбике толщиной  $x$  и поперечным сечением 1 см<sup>2</sup> равно числу граммов атомов в нем, умноженному на число Авогадро:

$$N = \frac{m}{M} N_A,$$

где  $M$  – атомный (молекулярный) вес,  $N_A$  – число Авогадро. Из равенства  $\mu_m m = \mu_a N$  получим

$$\mu_a = \mu_m \frac{M}{N_A} = \mu \frac{M}{\rho N_A} \quad (I.6)$$

Необходимо помнить, что поглощение, рассчитанное на один атом или на определенное количество атомов, может за-

висеть лишь от природы вещества (его атомного номера) и от длины волны излучения. Массовый и атомный коэффициенты поглощения данного элемента зависят лишь от длины волны падающего излучения. Линейный коэффициент поглощения зависит, кроме того, от плотности вещества, т.е. от его агрегатного состояния, а также от температуры и давления. В одном из методов структурного анализа применяются образцы, изготовленные из порошка исследуемого вещества. В этом случае коэффициент линейного поглощения зависит от степени уплотнения, т.е. от реальной, а не табличной плотности вещества.

Коэффициенты поглощения в смеси веществ легко подсчитать, зная весовые доли  $x_1, x_2, x_3 \dots$  и массовые коэффициенты  $\mu_m^{(1)}, \mu_m^{(2)}, \mu_m^{(3)} \dots$  каждого из компонентов:

$$\mu_m = \mu_m^{(1)} x_1 + \mu_m^{(2)} x_2 + \mu_m^{(3)} x_3 + \dots \quad (1.7)$$

Правило аддитивности массовых (и атомных) коэффициентов поглощения практически справедливо и в случае химического соединения. Если  $n_1, n_2 \dots$  — числа атомов I-го, 2-го ... сортов в молекуле, то

$$n_1 \mu_a^{(1)} + n_2 \mu_a^{(2)} + \dots$$

можно считать молекулярным коэффициентом поглощения. В таком случае

$$\mu_m = \frac{N_A}{M} \sum_{i=1}^s n_i \mu_a^{(i)} \quad (1.8)$$

является массовым коэффициентом поглощения;

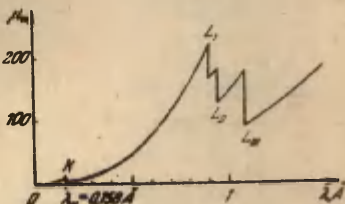
$$\mu = S \frac{N_A}{M} \sum_{i=1}^s n_i \mu_a^{(i)} \quad (1.9)$$

— линейный коэффициент поглощения данного химического соединения.

Эти формулы позволяют вычислять коэффициенты поглощения любого соединения, зная его химическую формулу и атомные коэффициенты поглощения входящих в него элементов.

Как уже отмечалось, массабсорбционный коэффициент данного элемента зависит от длины волны падающих лучей и порядкового номера элемента. Рассмотрим подробнее первую зависимость. Пусть нам дан определенный элемент — исследуем зависимость  $\mu_m$  от длины волны. Для этой зависимости характерны скачки  $\mu_m$  при определенных длинах волн. На рис. 4 приведена зависимость  $\mu_m$  от длины волны для Pt. Скачки абсорбционного коэффициента обозначены K, L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub> и т.д. Соответствующие длины волны  $\lambda_K, \lambda_L$  и т.д. называются порогами поглощения. Скачкообразное изменение  $\mu_m$  обусловлено самим механизмом поглощения. Когда рентгеновский квант поглощается атомом, то может возникнуть фотоэффект, т.е. атом ионизируется.

Рис. 4. Зависимость массового коэффициента поглощения от длины волны для Pt.



Поскольку электроны расположены слоями, то для удаления каждого из них из какого-либо слоя нужен квант с вполне определенной энергией, которая должна быть, по крайней мере, равна энергии электрона в этом слое. Если, например, энергия кванта, поглощаемая атомом, равна энергии электрона на L слое, то возникает фотоэффект, результатом которого является удаление электрона из L слоя. Значение коэффициента поглощения резко возрастает при данной длине волны. L слой состоит из трех подуровней с малым различием энергии электронов, следовательно, в зависимости от  $\lambda$   $\mu_m$  должны наблюдаться три скачка, что и видно на рис. 4. При дальнейшем уменьшении длины волны излучения (увеличении энергии кванта) возникает момент, когда электроны начинают выбиваться также из K слоя. Этому соответствует и скачкообразное увеличение  $\mu_m$ . Между двумя скачками и, начиная с  $\lambda_K$ ,  $\mu_m$  убывает монотонно (пропорционально  $\lambda^3$ ) в сторону более коротких длин волн.

Скачкообразное изменение коэффициента поглощения в зависимости от длины волны используется для устранения из спектра  $K_{\beta}$  линии. При отсутствии в падающем на препарат излучении  $K_{\beta}$  линии на рентгенограмме уменьшается число дифракционных линий, что избавляет нас от утомительной работы по разделению линий  $\alpha$  и  $\beta$ . Принцип работы такого фильтра выясняется из рис. 5. Для фильтра используется вещество, у которого скачок  $\mu_m$  происходит в промежутке длин волн  $\lambda_{K\alpha}$  и  $\lambda_{K\beta}$ . Подходящие фильтры в зависимости от применяемого анода приведены в таблице 2.

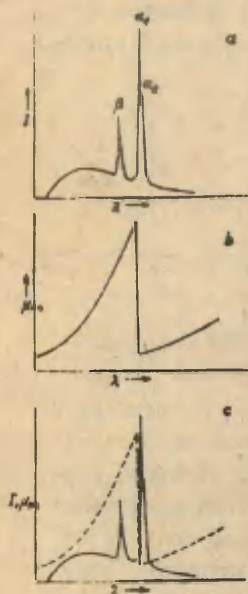


Рис. 5. К объяснению принципа действия фильтра. а - спектр излучения анода; б - спектр поглощения фильтра; с - положение этих спектров относительно друг друга.

Толщина фильтров в таблице 2 выбрана так, чтобы интенсивность  $K_{\beta}$  линии была примерно в 600 раз меньше интенсивности  $K_{\alpha}$  линий. Частично, конечно, поглощается и  $K_{\alpha}$  излучение. Это приводит к увеличению времени экспозиции приблизительно в 2 - 3 раза по сравнению с экспонированием рентгенограммы без фильтра. Нередко время экспонирования велико (например, 10 - 15 часов), и применение фильтра увеличивает и без того большое время экспозиции. Следовательно, в этих случаях применение фильтра нерационально.

Обычно фильтр помещается перед входным отверстием камеры. Ввиду малого размера отверстия площадь фильтра невелика (порядка нескольких квадратных миллиметров). Фильтр можно изготовить просто из металлического листика подходя-

Таблица 2

Анод	Длина волны (Å)		Элемент $\lambda_K$ (Å)	$\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{I}{600}$		Коэффициент пропускания для $K\alpha$ излучения
	$K_{\alpha 1}$ $K_{\alpha 2}$	$K_{\beta}$		Толщина		
				г/см <sup>2</sup>	мм	
Молибден	0,714	0,632	Цирконий 0,688	0,069	0,108	0,31
	0,709					
Медь	1,544	1,392	Никель 1,487	0,019	0,021	0,40
	1,540					
Кобальт	1,793	1,621	Железо 1,743	0,014	0,018	0,44
	1,789					
Железо	1,940	1,737	Марганец 1,895	0,012	0,016	0,46
	1,936					

щей толщины, а при его отсутствии - из порошка оксида соответствующего металла. Порошок следует смешать с клеем и нанести слоем подходящей толщины на бумагу. Толщина нанесенного слоя должна быть такой, чтобы количество металла в расчете на единицу площади удовлетворяло данным таблицы 2.

Замечено, что для некоторых определенных длин волн поглощение возрастает при увеличении порядкового номера  $Z$ . Легкие элементы (органические вещества, алюминий) поглощают слабо, в то время как тяжелые элементы поглощают сильно; хорошо известно, что для защиты от рентгеновских лучей используется свинец.

Однако увеличение поглощения по мере возрастания порядкового номера происходит не непрерывно, а скачками. Эти скачки обусловлены теми же причинами, что и в случае определенного элемента.

Для области, заключенной между двумя скачками (ниже  $K$ -края, между краями  $K$  и  $L_I$  и т.д.), коэффициент поглощения также приблизительно пропорционален  $Z^3$ . Однако этот закон

менее строг, чем тот, который связывает  $\mu_m$  и  $\lambda$ .

## П. РЕНТГЕНОТЕХНИКА

### 1. Рентгеновские трубки.

По принципу получения электронов, необходимых для возникновения рентгеновского излучения, рентгеновские трубки делятся на два больших класса: ионные и электронные.

Ионная трубка. Ионные трубки применяются сейчас в основном для демонстрационных целей. Разрез такой трубки приведен на рис. 6. Она состоит из алюминиевого катода 1, имеющего форму вогнутого зеркала, и вольфрамового антикатада 2, который расположен под углом в  $45^\circ$  по отношению к оси катода, а также анода 3 и регенератора 4. Все элементы помещены в стеклянный баллон, где создается давление  $\approx 0,1 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$ .

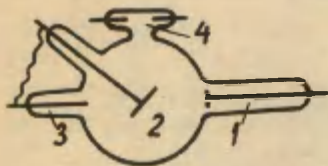


Рис. 6. Разрез ионной трубки.

Из находящихся в баллоне молекул газа часть всегда ионизирована. Причиной ионизации является радиоактивность и космическое излучение. При включении высокого напряжения между катодом и антикатодом возникает электрическое поле. Положительные ионы движутся к катоду, в то время как электроны направляются к антикатоде. Положительные ионы, сталкиваясь с катодом, выбивают из последнего электроны. Электроны вылетают из катода перпендикулярно поверхности, так как в этом случае работа выхода электронов из катода наименьшая. Электроны ускоряются полем и сталкиваются с антикатодом — образуется рентгеновское излучение, как было описано в пункте I. Электроны, движущиеся к антикатоде, выполняют, кроме того, еще одну функцию. Первоначально в трубке мало как положительных ионов, так и электронов, но электро-

ны, движущиеся к антикатоде, сталкиваются с нейтральными молекулами газа и ионизируют их. Следовательно, растет число положительных ионов, направляющихся к катоду, и увеличивается также число электронов, выбиваемых из катода, значит, растет анодный ток. Этому процессу сопутствует рекомбинация ионов с электронами, которые в результате столкновения с молекулами потеряли свою энергию. Это ведет к восстановлению нейтральных газовых молекул.

Для ограничения анодного тока последовательно с трубкой включено сопротивление в 20 - 30 к $\Omega$ . При увеличении анодного тока увеличивается падение напряжения на этом сопротивлении, вследствие чего напряжение на самой трубке уменьшается. С уменьшением напряжения уменьшается анодный ток, падение напряжения на сопротивлении уменьшается, а на трубке увеличивается, что приводит снова к увеличению анодного тока. Следовательно, рассматриваемое сопротивление стабилизирует анодный ток.

Регенератор служит для восстановления давления в трубке. В результате долговременной работы ионной трубки часть газовых молекул окклюдируется на стенках баллона и давление в нем падает. Вследствие этого сопротивление трубки увеличивается до тех пор, пока разряд не прекращается, и трубка становится непригодной к дальнейшему использованию. В качестве регенератора может быть использована тонкостенная трубка из сплава платины и палладия (20% Pt и 80% Pd). Выход трубки закрыт, но другой конец трубки, находящийся в баллоне, открыт. Работа регенератора основывается на свойстве нагретого до красного каления палладия пропускать водород. Следовательно, если нагретый регенератор поместить в атмосферу водорода, атомы последнего будут диффундировать через стенку регенератора в рентгеновскую трубку, увеличивая давление до необходимого значения.

Наконец, остановимся вкратце на роли анода в ионной трубке. Как видно из рис. 6, анод и антикатод соединены. Отсюда следует, что во время работы к ним приложен одинаковый потенциал. Важность роли анода состоит в том, что он

облегчает возникновение ионов в трубке. При включении высокого напряжения электронов в трубке мало. Для ионизации молекул газа необходимо, чтобы длина свободного пробега электрона была меньше межэлектродных расстояний. Поскольку расстояние между анодом и катодом больше расстояния между антикатодом и катодом, то электроны, движущиеся к аноду, ионизируют больше молекул, чем те, которые движутся к антикатоде. Таким образом, облегчается возникновение разряда и начало работы трубки. После начального момента разряд перемещается и происходит между анодом и катодом.

Совсем недавно при структурном анализе применялись также разборные ионные трубки, но сейчас они вытеснены электронными рентгеновскими трубками. Недостатком ионных трубок является то, что в них невозможно независимо друг от друга регулировать анодный ток через трубку и напряжение на ней. При увеличении напряжения увеличивается анодный ток. Вторым недостатком заключается в том, что трубка в процессе работы нуждается в постоянном контроле, поскольку с течением времени давление в ней изменяется.

Электронная трубка. В структурном анализе широко применяются электронные трубки типа БСВ с постоянным вакуумом. Давление газа в трубке от  $10^{-4}$  до  $10^{-5}$   $\frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$ . Разрез одной такой трубки приведен на рис. 7. Катодная часть корпуса трубки 1 изготовлена из стекла, анодная часть 2 — из металла. Источником электронов является вольфрамовая нить 3, через которую пропускается электрический ток. Под действием тока нить накаливается, и электроны с ее поверхности переходят в окружающее пространство, образуя вокруг нити электронное облако. Катод трубки опущен в металлический стакан 4. Этот стакан соединен с катодом и имеет относительно анода отрицательный потенциал. Применение такого стакана способствует фокусировке электронов на узкую часть анода. В анодной части корпуса имеются четыре окна 5 для выхода рентгеновских лучей, изготовленные из тонких листов бериллия — материала, лишь незначительно ослабляющего интенсивность излучения.

Западные трубки чрезвычайно просты и удобны в употре-

блении. Недостатками запаянных трубок являются невозможность замены одного анода другим и ограниченный срок службы. В лаборатории необходимо иметь набор трубок с анодами из разных металлов.

На паспортах всех трубок отмечена допустимая нагрузка. Например, для трубки БСВ-4 с *Cu*-анодом при напряжении 30 кВ сила анодного тока не может превышать 4 мА.



Рис. 7. Разрез электронной трубки типа БСВ-4.

## 2. Рентгеновские аппараты.

В рентгеноструктурном анализе применяются главным образом два типа аппаратов: бескентронный (УРС-55) — с максимальным напряжением 55 кВ, и с двумя кенотронами (УРС-60) — с максимальным напряжением 60 кВ. Предпочтительнее аппарат с кенотронами, так как в нем рентгеновская трубка не работает в таком жестком режиме, как в первом, где она выполняет еще и функцию кенотрона. Поэтому продолжительность жизни трубок в этих аппаратах различна. Основным недостатком этих двух типов аппаратов является то, что рентгеновское излучение возникает только в течение одного полупериода ускоряющего напряжения. Свободны от этого недостатка аппараты с 4 кенотронами, но ввиду громоздкости они применяются редко. В дальнейшем мы разясним лишь принцип действия аппарата с одним кенотроном. Схема такого аппарата приведена на рис. 8. (На рис. 9 изложена принципиальная электрическая схема аппарата с 4 кенотронами, разяснение принципа действия предоставляем читателю.)

Первичная обмотка высоковольтного трансформатора питается от автотрансформатора I, с помощью которого можно

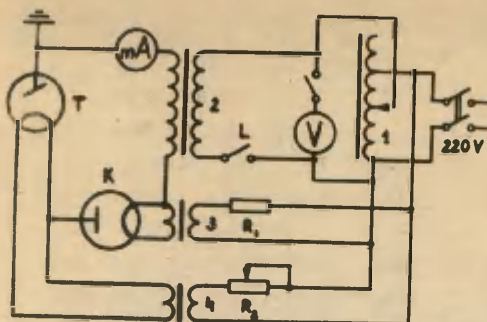


Рис. 8. Принципиальная схема аппарата с одним кенотроном.

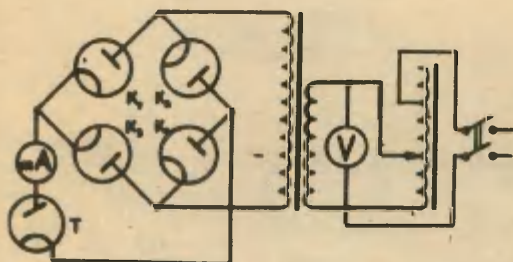


Рис. 9. Принципиальная схема аппарата с четырьмя кенотронами.

изменять напряжение на рентгеновской трубке. Напряжение на первичной обмотке высоковольтного трансформатора измеряется вольтметром  $V$ . Если известен коэффициент трансформации, можно рассчитать поданное на трубку напряжение. Величину высоковольтного напряжения можно измерить также специальным вольтметром (например, тип С-96, диапазон 7,5 - 15 - 30 кВ). Один конец обмотки трансформатора 2 заземлен через миллиамперметр  $mA$ , при помощи которого измеряют величину анодного тока. Другой конец трансформатора соединен с катодом кенотрона  $K$ . Ток накала берётся с трансформатора 3 и регулируется до желаемой величины с помощью сопротивления  $R_1$ . Анод кенотрона соединен с катодом рентгеновской трубки  $T$ , в то время как анод трубки заземлен. Необходимый ток накала труб-

ки (от чего зависит величина анодного тока трубки) регулируется с помощью реостата  $R_{20}$  включенного в первичную обмотку трансформатора 4. Поскольку напряжение высоковольтной обмотки трансформатора распределено между кенотроном и трубкой (они включены последовательно), то сумма падений напряжений на кенотроне и трубке будет равна падению напряжения на вторичной обмотке высоковольтного трансформатора. При нормальной работе аппарата падение напряжения на кенотроне не должно превышать  $I \cdot kV$ . Такое распределение напряжения достигается тем, что кенотрон работает в линейной части вольт-амперной характеристики. Рентгеновская трубка работает в режиме насыщения, — это значит, что общий анодный ток лимитируется пучком электронов, выходящим с катода рентгеновской трубки. Когда ток накала кенотрона невелик, может случиться так, что кенотрон начнет работать в режиме насыщения. В результате этого напряжение перераспределяется между кенотроном и трубкой так, что кенотрон становится рентгеновской трубкой, а анод кенотрона не охлаждается и поэтому может расплавиться, вследствие чего вся аппаратура выйдет из строя.

### 3. Рентгеновская пленка и ее обработка.

Рентгеновские лучи обладают таким же фотохимическим действием, как и свет. Эмульсионный слой обычной фотопленки тонок, поглощение в нем рентгеновских лучей невелико, следовательно, эти пленки в отношении рентгеновского излучения малочувствительны. У рентгеновских пленок основание из целлюлозы с обеих сторон покрыто эмульсионным слоем. Это позволяет удвоить толщину эмульсионного слоя и тем самым повысить чувствительность пленки. Эмульсия рентгеновских пленок крупнозернистая, вследствие чего значительное увеличение снимков невозможно, поскольку "зерна" становятся видимыми.

У пленок с двухсторонней эмульсией имеется один существенный недостаток. В случае, когда рентгеновские лучи падают на пленку перпендикулярно, изображения (например, дифракционные линии) в обоих слоях располагаются одно над другим. Если же узкий пучок рентгеновских лучей падает на пленку под уг-

лом  $60^\circ$  при толщине пленки 0,20 мм, то линия раздваивается и расстояние между линиями равно примерно 0,12 мм. Если же пучок рентгеновских лучей не столь узок, чтобы произошло расщепление линии, то последняя просто расширяется, что при измерении создает трудности в определении средней точки линии. Об отмеченных недостатках следует помнить лишь при очень точных измерениях.

Рентгеновская пленка выпускается в пакетах различного формата. При использовании пленки для структурного анализа из листа необходимо вырезать полоску по соответствующему шаблону. При вырезании полоски, установке ее в камеру и пр., нужно быть осторожным, чтобы на пленке не осталось следов пальцев и не произошло механических повреждений.

Обработка экспонированной пленки производится по тем же правилам, что и обычной фотопленки. Состав реактивов, время обработки, температура проявителя указаны на каждом пакете. После фиксации пленку необходимо, по крайней мере, в течение получаса держать в проточной воде.

Обработку пленки можно производить при темно-красном свете (соответствующее замечание должно быть на пакете), но для предотвращения возможных ошибок все же все операции рекомендуется производить в темноте.

Наконец, необходимо помнить, что рентгеновская пленка **о г н е о п а с н а !**

#### 4. Определение интенсивности рентгеновских лучей.

Фотографический метод. Для определения интенсивности рентгеновских лучей фотографическим методом необходимо знать зависимость между количеством энергии падающих на пленку лучей и почернением пленки. Количество падающей на пленку энергии пропорционально интенсивности излучения  $I$  и времени действия  $t$  (время экспозиции). Произведение этих величин называется действием рентгеновских лучей и обозначается символом  $H$ . Следовательно,  $H = I t$ . Почернение пленки  $S$  дано следующим выражением:

$$S = \log \frac{I t}{I_0 t_0} ,$$

где  $I_0$  - интенсивность света, прошедшего неэкспонированную часть пленки, а  $I$  - интенсивность света, прошедшего ее экспонированную часть. Почернение связано с интенсивностью излучения следующей зависимостью:

$$S = f(I t^p), \quad (2.1)$$

где  $p$  - постоянная (в случае рентгеновских лучей  $p \approx 1$ ).

Исследования показали, что в области почернения  $0,6 \leq S \leq 1,3$  приведенную зависимость можно представить в следующем виде:

$$S = c \log(I t), \quad (2.2)$$

где  $c$  - коэффициент пропорциональности.

В области  $0 < S < 0,6$   $S$  и  $H$  пропорциональны между собой. Время экспонирования для всех линий, находящихся на одной рентгенограмме, одно и то же, следовательно,

$$S = \beta I, \quad (2.3)$$

где  $\beta$  - коэффициент пропорциональности, содержащий время.

Применяя это соотношение, можно легко определить относительную интенсивность находящихся на пленке линий. Действительно, пусть нам, например, необходимо определить соотношение интенсивностей двух линий. Измерим с помощью микрофотометра соответствующие им почернения  $S_1$  и  $S_2$ . На основе соотношения (2.3)

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{S_1}{S_2} \quad \text{или} \quad I_1 = I_2 \frac{S_1}{S_2}.$$

Этим мы установим, во сколько раз интенсивность одного пучка лучей  $I_1$  превосходит интенсивность другого  $I_2$ .

Разрешение многих проблем в структурном анализе зависит от знания относительной интенсивности линий, поэтому значение выражения (2.3) исключительно велико.

## Ионизационное действие рентгеновских лучей.

Поглощение рентгеновских лучей в газе сопровождается ионизацией атомов газа. Фотоэлектроны, возникающие в результате действия квантов излучения, обладают энергиями, достаточными для дальнейшей ионизации атомов при столкновении с ними. Например, один квант излучения  $Cu K_{\alpha}$  может через фотоэлектрон ионизировать более 300 атомов аргона. Таким образом, под действием рентгеновских лучей в газе создается большое число свободных электронов и положительных ионов. Одновременно с ионизацией протекает и рекомбинация — присоединение потерявших скорость электронов к положительным ионам. В стационарном состоянии количество пар электрон-положительный ион, создаваемых в единицу времени, равно числу актов рекомбинации.

Если рентгеновские лучи проходят через газ, помещенный между электродами, к которым приложена некоторая разность потенциалов, то часть положительных ионов и электронов, двигаясь под действием поля, достигает катода и анода. По внешней цепи, соединяющей электроды, потечет ток. При постоянной величине излучения сила тока зависит от величины разности потенциалов. При достаточно высоком напряжении все электроны и положительные ионы, создаваемые в единицу времени, будут достигать электродов, и дальнейшее повышение напряжения не может привести к увеличению силы тока. Ток, протекающий при этом по цепи, называется током насыщения. На рис. 10 приведена зависимость силы тока от напряжения. Участок I на этом рисунке соответствует току насыщения.

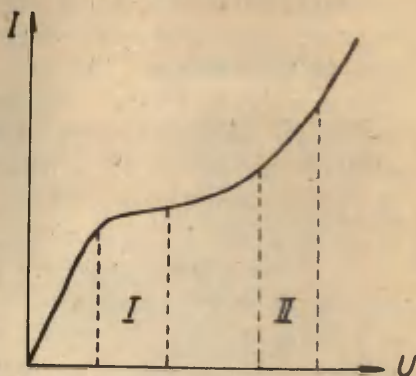
Сила тока насыщения пропорциональна энергии излучения, поглощенной в газе за одну секунду, т.е. интенсивности рентгеновского излучения, умноженной на площадь окошка камеры.

Ионизационный прибор, работающий на режиме тока насыщения, носит название ионизационной камеры.

Чувствительность ионизационной камеры тем выше, чем больше поглощенная часть энергии излучения. Следовательно, в качестве газа, наполняющего камеру, выгоднее применять тяжелые газы (аргон, криптон). Например, ионизационная ка-

мера, длина которой 20 см, заполненная аргоном до давления  $10^5 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$ , почти полностью поглощает излучение  $\text{Ca K}\alpha$ .

Рис. 10. Зависимость ионизационного тока от напряжения.

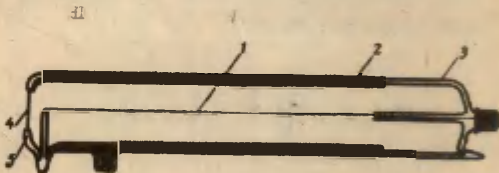


При структурных исследованиях измеряемые в камере токи имеют величины  $10^{-10}$  -  $10^{-14}$  А.

Приборы, работающие на режиме самостоятельного разряда (на рис. 10 участок II), называются счетчиками Гейгера. С помощью счетчика Гейгера можно регистрировать отдельные рентгеновские кванты. Число квантов, зарегистрированных в единицу времени, пропорционально интенсивности излучения. Это обстоятельство можно использовать для сравнения интенсивностей.

На рис. 11 представлена схема счетчика Гейгера. Корпус счетчика 3 - стеклянный цилиндр. По оси прибора проходит нить 1, которая является анодом. Нить окружена металлическим цилиндром 2, который является катодом. Рентгеновские лучи входят в счетчик через окошко 4, закрытое тонкой бериллиевой фольгой или листом слюды.

Рис. 11. Схема счетчика Гейгера МСТР-4.



Сцинтилляционный счетчик. В сцинтилляционном счетчике приемником рентгеновских квантов является кристаллическая пластинка йодистого натрия, активированная таллием. Квант рентгеновского излучения, поглощаясь в кристалле, создает быстрый фотоэлектрон, который, двигаясь в кристалле, ионизирует и возбуждает несколько десятков или сотен атомов. Каждый из них испускает фотон видимого света. Время жизни всех возбужденных атомов почти одинаково, и поэтому все фотоны излучаются почти одновременно. Такая вспышка света в кристалле называется сцинтилляцией.

Фотоны сцинтилляционной вспышки попадают на фотокатод фотоэлектронного умножителя, прижатый к задней торцовой стенке кристалла — сцинтиллятора. В ФЭУ импульс усиливается примерно в  $10^5 - 10^6$  раз. Очевидно, число зарегистрированных световых импульсов в секунду пропорционально интенсивности излучения.

### III. О ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

#### I. Кристаллическая решетка.

Уже давно исследователи обращали внимание на то обстоятельство, что зачастую кристаллы имеют правильную геометрическую форму. Как показали рентгенографические исследования, причина этого заключается в том, что частицы, из которых состоят кристаллы, (атомы, ионы, молекулы) расположены периодически.

Таким двумерным построением является расположение точек, показанное на рис. 12. С точки зрения геометрии, такое расположение точек можно получить следующим образом.

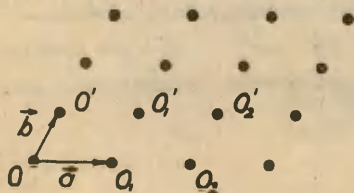
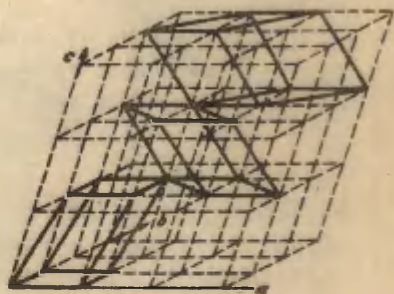


Рис. 12. Схема плоскостного расположения точек.

Возьмем произвольный вектор  $\vec{a}$  с началом в точке  $O$  и допустим, что его конец располагается в точке  $O_1$ . Переместим вектор  $\vec{a}$  по прямой так, что его начало совпадет с точкой  $O_1$ , а конец - с точкой  $O_2$ . Эту операцию можно повторить любое число раз. В результате такого перемещения у нас образуется ряд точек  $O, O_1, O_2, O_3$  и т.д., причем расстояние между соседними точками равно длине вектора  $\vec{a}$ . Это расстояние называется периодом, а  $\vec{a}$  - вектором единичной трансляции. Если все полученные точки перемещать в произвольном направлении на расстояние вектора  $\vec{b}$ , то получим новый ряд точек  $O', O'_1, O'_2$  и т.д. Повторив эту операцию несколько раз (ее можно повторить любое число раз), получим расположение точек, показанное на рис. 12. Допустим теперь, что у нас есть еще третий вектор  $\vec{c}$ , не лежащий в одной плоскости с векторами  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$ . Перемещая все находящиеся на одной плоскости точки  $O, O', O_1, O'_1$  и т.д. на расстояние вектора  $\vec{c}$ , получим новую плоскость, заполненную точками. Повторяя перемещение несколько раз, получим объемную фигуру, представленную на рис. 13. Говорят, что такая совокупность точек образует кристаллическую решетку, построенную на векторах  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ . Точки  $O, O_1, O'_1$  и т. д. называются узлами кристаллической решетки. Подобно вектору  $\vec{a}$ , векторы  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$  называются также единичными трансляциями.

Рис. 13. Кристаллическая решетка. Выделение различных элементарных ячеек.



Понятно, что можно получить бесконечное количество разных кристаллических решеток. В случае, если узлы решетки можно отождествить с атомами реального кристалла, получается материальное тело, называемое кристаллической структурой.

Векторы  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  определяют параллелепипед, который называется элементарной ячейкой. Все ячейки идентичны между собой; достаточно знать, какие атомы и в каких положениях находятся в одной ячейке (базис кристалла), чтобы представить себе весь идеальный кристалл целиком.

Так, у кубического кристалла каменной соли три вектора  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , равны и образуют триэдр с тремя прямыми углами. Абсолютная длина каждого вектора 5,639 Å. Ячейка содержит 4 иона  $\text{Na}^+$  и 4 иона  $\text{Cl}^-$ , регулярно чередующихся, как это показано на рис. 14.

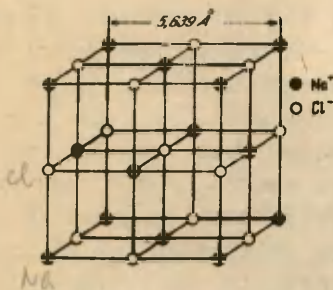


Рис. 14. Элементарная ячейка  $\text{NaCl}$ .

Выбор элементарных ячеек не однозначен. На рис. 13 приведены три отличные друг от друга элементарные ячейки, выделенные жирными линиями. Обычно из всех возможных элементарных ячеек выбирают простейшую. Если возможно, выбирают, например, прямоугольную ячейку, поскольку она значительно проще, чем наклонная.

Для описания строения кристалла направление векторов  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$  можно принять за координатные оси. Угол между осями координат обозначим так:

$$\angle(\vec{a}, \vec{b}) = \gamma; \quad \angle(\vec{a}, \vec{c}) = \beta; \quad \angle(\vec{b}, \vec{c}) = \alpha.$$

В общем случае ни один из этих углов не является прямым. Оказывается, что для описания всех кристаллов достаточно семи координатных систем. Данные о координатных системах приведены в таблице 3.

Таблица 3

Система	Отношение $a, b$ и $c$	Отношение $\alpha, \beta$ и $\gamma$
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}, \gamma = 120^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
Ромбоэдрическая	$a \neq b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2}$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2} \neq \beta$
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

## 2. Кристаллографические индексы.

Проведя через три произвольных, но не находящихся на одной прямой узла кристаллической решетки плоскость, ее можно рассматривать как двумерную решетку. Для выбранной плоскости можно подобрать бесконечное число параллельных ей и отстоящих на равном расстоянии друг от друга плоскостей, на которых также располагаются узлы. Все эти плоскости образуют определенное семейство плоскостей с одинаковыми межплоскостными расстояниями. Поскольку первоначальный выбор узлов был произвольным, то для каждой решетки можно получить бесконечно большое число таких семейств. В случае, если каждому узлу соответствует атом, говорят об атомных плоскостях и соответственно о расстоянии между атомными плоскостями.

Рассмотрим элементарную ячейку, ребра которой служат соответственно и координатными осями. Пусть ячейку разрезает какое-то семейство плоскостей. Пусть одна из плоскостей проходит через начало координат  $O$ , а какая-нибудь другая — через конец вектора  $\vec{a}$  (рис. 15). Между этими плоскостями помещается определенное число атомных плоскостей, отстоящих друг от друга на равные расстояния. Эти плоскости разрежут вектор  $\vec{a}$  на равные отрезки. Длина каждого отрезка  $\frac{a}{h}$ , где  $h$  — число атомных плоскостей, пересекающих вектор  $\vec{a}$ . Аналогично этому найдем, что две соседние плоскости отсекают на оси  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$  отрезки длиной соответственно  $\frac{b}{k}$  и  $\frac{c}{l}$ ;  $h, k$  и  $l$  — целые числа.

Они называются кристаллографическими индексами плоскости или индексами Миллера.

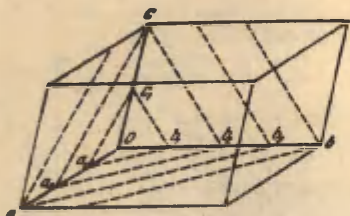


Рис. 15. Разрезание элементарной ячейки атомными плоскостями.

Для того, чтобы построить плоскость  $(hkl)$  при известных индексах, на координатные оси нужно нанести, считая от начала координат, отрезки длиной  $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$  и через полученные таким образом точки провести плоскость. Она и будет ближайшей к началу координат в системе плоскостей, общий индекс которой  $(hkl)$ . Для определения межплоскостного расстояния возьмем из начала координат нормаль к системе плоскостей  $(hkl)$ . Расстояние между началом координат и первой из плоскостей по нормали и есть искомое расстояние.

Из большого количества семейств плоскостей мы находим и такие семейства, которые будут параллельны той или другой координатной оси. Тогда говорят, что плоскости пересекают координатную ось в бесконечности. Соответствующий индекс обозначается нулем. Например, плоскость, а также семейство плоскостей,  $(100)$  параллельны как  $b$ , так и  $c$  осям.

Плоскость может разрезать оси и по их отрицательным значениям. В таком случае соответствующий индекс считают отрицательным и обозначают символом  $\bar{h}$ . На рис. 16 показана схема построения плоскости  $(\bar{2}\bar{3}1)$ .

Поскольку число узлов решетки в определенном объеме постоянно, то чем дальше раздвинуты плоскости решетки относительно друг друга, тем более плотна сетка из точек на каждой из них. Большим межплоскостным расстояниям соответствуют малые индексы. Отсюда следует, что плоскости с малыми индексами "заполнены" чаще, чем плоскости с большими индексами. В кристаллографии особенно важны именно плоскости с малыми индексами, поскольку природные грани кристалла всегда им па-

параллельны. На рис. 17 представлены некоторые плоскости с малыми индексами кубической решетки.

Рис. 16. Схема построения плоскости с индексами  $(\bar{2} \bar{3} 1)$ .

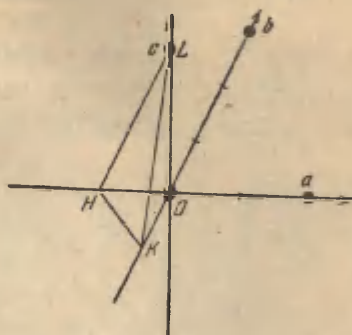
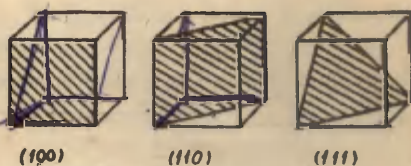


Рис. 17. Плоскости  $(100)$ ,  $(110)$  и  $(111)$  в кубической решетке.



### 3. Дифракция рентгеновских лучей.

Для того, чтобы понять, что происходит в кристалле, когда на него падает рентгеновское излучение, рассмотрим сначала более простую проблему: падение рентгеновского излучения на отдельный атом. Поскольку рентгеновское излучение представляет собой электромагнитные волны, то под действием переменного электрического поля электроны в атоме начинают колебаться. Частота колебания электронов равна частоте колебания электрического вектора падающего излучения. Колеблющаяся заряженная частица сама излучает электромагнитные волны, частота которых равна частоте колебания частицы. Следовательно, электроны в атоме поглощают и одновременно излучают рентгеновские лучи, вследствие чего говорят, что атомы

рассеивают рентгеновское излучение (рассеянное излучение когерентно). Амплитуда (и интенсивность) волны рассеянного излучения очень мала по сравнению с амплитудой первичного пучка.

Пусть у нас имеется кристалл, состоящий из атомов одного сорта. Рассмотрим одну систему атомных плоскостей ( $hkl$ ). Пусть межплоскостное расстояние будет  $d$  (рис. 18).

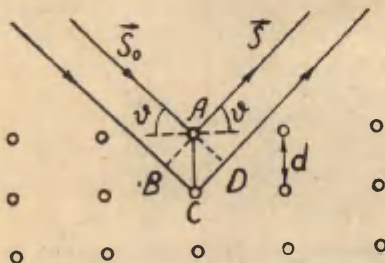


Рис. 18. К выводу уравнения Вульфа-Брэгга.

На эту систему падает параллельный монохроматический пучок рентгеновских лучей (длина волны  $\lambda$ ), который обозначен вектором

$\vec{S}_0$ . Угол между плоскостями и пучком обозначим  $\nu$ . Каждый атом кристалла, на который падает рентгеновское излучение, становится источником вторичного рентгеновского излучения. Это излучение является когерентным и может интерферировать. Геометрический анализ показывает, что, независимо от расположения атомов на плоскости, рассеянное излучение будет в фазе, если пучок интерферированных лучей  $\vec{S}$  подчиняется закону отражения, т.е. угол между вектором  $\vec{S}$  и атомной плоскостью должен равняться  $\nu$ . Весь этот процесс можно рассматривать как отражение рентгеновских лучей атомной плоскостью. Однако в кристалле много таких параллельных друг другу плоскостей. Следовательно, в направлении  $\vec{S}$  излучение может распространяться только тогда, когда излучение, рассеянное всеми плоскостями, находится в фазе. Из рисунка 18 видно, что в этом случае должно выполняться условие

$$2d \sin \nu = n\lambda,$$

где  $n$  — целое число. Полученное выражение носит название закона Вульфа-Брэгга.

Учитывая вышесказанное, мы можем говорить, что кристалл "отражает" рентгеновские лучи, но "отражение" происходит только в случае определенных значений угла скольжения  $\theta$ . Луч, определенный вектором  $S$ , называется дифрагированным лучом, поскольку весь приведенный процесс можно рассматривать так же как дифракцию.

Закон Вульфа-Брэгга служит основным законом рентгеноструктурного анализа. Из него можно вывести некоторые следствия.

1. Пусть мы имеем дело с отражением первого порядка ( $n = 1$ ). Максимальное значение  $\sin \theta = 1$ , следовательно,

$$2d_{\min} = \lambda \quad \text{и} \quad d_{\min} = \frac{\lambda}{2},$$

где  $d_{\min}$  - минимальное межплоскостное расстояние, когда еще возможно отражение при длине волны  $\lambda$ . Если отношение  $\frac{\lambda}{2d}$  очень мало, то соответствующие значения  $\theta$  тоже малы, и регистрирование соответствующих отражений представляет нередко большие трудности. Применяя излучение с длиной волны  $\lambda$ , можно регистрировать только конечное число отражений с атомных плоскостей.

2. С одной и той же системы атомных плоскостей ( $hkl$ ) можно получить несколько отражений различного порядка ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ). Часто отражение  $n$ -го порядка целесообразно рассматривать как отражение первого порядка с плоскостями, параллельных семейству ( $hkl$ ), но с межплоскостным расстоянием, в  $n$  раз меньшим. Индексы этой системы плоскостей будут ( $nh, nk, n\ell$ ). Это значит, что у них имеется общий делитель. Например, отражение второго порядка с плоскостями (100) рассматривается как отражение первого порядка с плоскостями (200). Межплоскостное расстояние новой системы в два раза меньше предыдущего, следовательно -  $\frac{d}{2}$ . Ясно, что в действительности на новых плоскостях атомы не располагаются, их можно найти только на каждой  $n$ -ой плоскости. Вследствие такого

I Точнее: отражение может произойти при значении  $\theta$  от  $\theta - \Delta\theta$  до  $\theta + \Delta\theta$ , где  $\Delta\theta$  мало - порядка десятка угловых минут.

приема простое уравнение Вульфа-Брэгга еще более упрощается:

$$\lambda = 2d' \sin \vartheta,$$

где

$$d' = \frac{d}{n}.$$

3. Найдем связь между межплоскостным расстоянием  $d$  и параметрами элементарной ячейки. Пусть имеется ортогональная элементарная ячейка ( $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ , но  $a \neq b \neq c$ ). На рис. 19 а показано пересечение первой плоскости ABC системы  $(hkl)$  с осями элементарной ячейки. Возьмем плоскость, проходящую вдоль ребра  $c$  и перпендикулярную плоскостям  $(hkl)$ . Она пересекает плоскость ABC по линии  $CS$  и плоскость ABO по линии  $OS$ . Плоскость ABO приведена отдельно на рис. 19 б. Отрезок  $OS$  перпендикулярен  $AB$ , и треугольники  $AOB$  и  $ASO$  подобны; следовательно:

$$\frac{OA}{OS} = \frac{AB}{OB}.$$

Заменяя длины этих отрезков обозначениями, приведенными на чертеже, получим

$$\frac{a}{h} = \frac{\sqrt{\frac{b^2}{k^2} + \frac{c^2}{l^2}}}{b/k}.$$

После упрощения

$$\frac{1}{s} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}}.$$

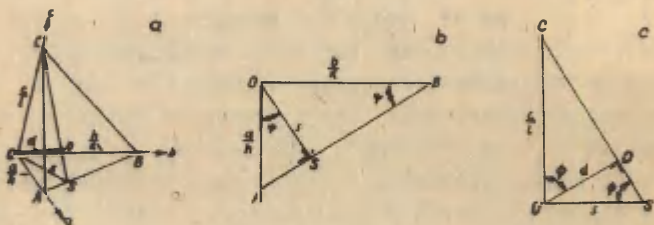


Рис. 19. К выводу уравнения (3.1).

На рис. 19 с представлена плоскость  $OS$ . Отрезок  $OD$  перпендикулярен  $SC$ , и треугольники  $SOC$  и  $SOD$  подобны. Очевидно, что

$$\frac{OS}{OD} = \frac{SC}{OC}.$$

Подставив значения этих отрезков, получим

$$\frac{1}{d} = \frac{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}{c/l}.$$

После упрощения:

$$\frac{1}{d} = \sqrt{\frac{1}{s^2} + \frac{l^2}{c^2}}.$$

Подставив значение  $\frac{1}{s}$ , получим:

$$\frac{1}{d} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}. \quad (3.1)$$

Если мы имеем кристалл кубической сингонии, то  $a = b = c$  и

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2). \quad (3.2)$$

Заменяя  $\frac{1}{d}$  выражением из уравнения Вульфа-Брэгга, получим:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \vartheta}. \quad (3.3)$$

Формула (3.3) позволяет определить постоянную решетки  $a$ , если экспериментально определен  $\vartheta$ . Приведенные в формуле (3.3)  $hkl$  могут иметь общий делитель. Приведем еще формулы, выражающие зависимость межплоскостного расстояния от параметров элементарной ячейки для тетрагональной и ромбической элементарной ячейки. В первом случае

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (3.4)$$

а во втором

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.5)$$

4. Из вышесказанного вытекает, что величина  $d$  зависит от параметров элементарной ячейки, но не зависит от расположения атомов в ней. С другой стороны, величина  $d$  определяет и величину  $\theta$ , то есть положение дифракционной линии. Итак, положение дифракционной линии на рентгенограмме зависит лишь от геометрического строения кристалла. В силу этого различные кристаллы, имеющие элементарные ячейки одного типа и размеров, дают на рентгенограмме одинаковое положение линий, например  $\text{SnI}_4$  и  $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Первый из них имеет простой химический состав, второй же достаточно сложен. В обоих случаях элементарная ячейка кубическая, с длиной ребра  $12,2 \text{ \AA}$ . Относительная же интенсивность линий зависит лишь от того, как расположены атомы в ячейке. Строение кристалла в целом определяется строением элементарной ячейки, а именно: ее параметрами и расположением в ней атомов. Следовательно, положения дифракционных линий на рентгенограмме и их относительная интенсивность являются характеристиками кристалла. Независимо от того, удалось ли нам определить структуру неизвестного вещества или нет, мы всегда можем его выделить из других веществ по раз снятой рентгенограмме.

#### 4. Дифракция в сложной кристаллической структуре.

До сих пор мы рассматривали дифракцию рентгеновских лучей лишь в простейших структурах: предполагалось, что атомы располагаются только в узлах пространственной решетки. В реальных кристаллах атомы могут находиться не только в узлах. На рис. 20 представлена элементарная ячейка кристалла  $\text{CsCl}$ . В состав элементарной ячейки входят ионы  $\text{Cs}^+$  и ионы  $\text{Cl}^-$ . Ионы  $\text{Cs}^+$  располагаются по углам элементарной ячейки, а ион хлора находится в центре. Сложную структуру можно, однако, рассматривать несколько иначе. Структуру  $\text{CsCl}$  можно условно представить как совокупность двух одинаковых (по размерам), но сдвин-

нутых относительно друг друга подрешеток, содержащих ионы одного сорта только в узлах. Элементарные ячейки подрешеток являются примитивными.

Рис. 20. Элементарная ячейка  $CsCl$ .

Любую сколько угодно сложную структуру мы имеем право разложить на  $N$  равных и параллельных подрешеток, каждая из которых содержит атомы только одного сорта и только в узлах.

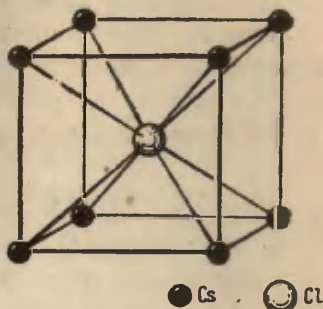
Следует, однако, отметить, что все это лишь удобный способ рассмотрения: по существу в сложной структуре мы имеем группу атомов и одну решетку.

Этот способ представления реальной структуры позволяет выяснить, происходят ли какие-нибудь изменения в выведенных выше условиях, определяющих дифракционную картину при переходе к сложной структуре.

Направления лучей, дифрагируемых каждой из подрешеток, определяются уравнением Вульфа-Брэгга. Поскольку все решетки одинаковы и одинаково ориентированы, то в направлении  $\nu$ , определенном уравнением Вульфа-Брэгга, распространяется  $N$  дифрагированных (отраженных) лучей. Новых направлений при усложнении структуры возникнуть не может.

Очевидно, что лучи, дифрагированные разными решетками в одном и том же направлении, не будут, вообще говоря, совпадать по фазе, ибо плоскости разных решеток сдвинуты относительно друг друга в пространстве и пути отраженных лучей будут различны.

Амплитуда и интенсивность результирующего дифракционного луча будут зависеть от разности фаз лучей, дифрагированных разными решетками, т.е. в конечном итоге от того, как смещены относительно друг друга различные атомные плоскости.



Величины этих смещений различны для плоскостей с разными кристаллографическими индексами. Поэтому и интенсивности разных дифракционных лучей будут различны.

Таким образом, направления дифракционных лучей в сложной структуре останутся теми же, что и в равной по размерам простой трехмерной системе одинаковых атомов, но интенсивности лучей оказываются различными.

### 5. Об определении длины волны рентгеновских лучей.

Уравнение Вульфа-Брэгга дает возможность по измеренным углам дифракции определить либо отношение двух длин волн, если используются одни и те же плоскости решетки одного и того же кристалла, либо при остающейся постоянной длине волны — отношение двух межплоскостных расстояний. Для абсолютного измерения длины волны или межплоскостного расстояния необходимо знать точно одну из этих величин.

Историческое развитие метода происходило следующим образом. Опыт Лауэ показал, что для получения дифракционной картины на кристалле можно применять рентгеновские лучи. Брэгги, отец и сын, пытались после опыта Лауэ определить структуру  $NaCl$ , но у них отсутствовали данные как о применяемой длине волны ( $Rh$  — анод), так и о структуре  $NaCl$ . Для преодоления этой трудности рассуждения велись следующим образом. Из химических исследований было известно, что  $NaCl$  состоит из ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$ . Естественно предположить, что они располагаются попеременно, ибо только в этом случае отсутствует сила электростатического отталкивания между соседними ионами. С другой стороны, было известно, что макроскопические кристаллы  $NaCl$  являются кубическими. На основании этих данных можно полагать, что элементарная ячейка кристалла  $NaCl$  соответствует изображению, представленному на рис. 14. Как нами уже отмечалось (п. I), эта ячейка содержит четыре атома натрия и четыре атома хлора. Если длину ребра элементарной ячейки обозначим через  $a$ , то ее объем будет  $a^3$ . Приходящаяся на ячейку масса равна

$$\frac{4(M_{Na} + M_{Cl})}{N},$$

где  $N$  - число Авогадро.  $M_{Na}$  и  $M_{Cl}$  - соответственно атомные веса натрия и хлора.

Плотность  $\rho$   $NaCl$  определяется как

$$\rho = \frac{4(M_{Na} + M_{Cl})}{Na^3}$$

Из рис. 14 видно, что межплоскостное расстояние  $d$  для плоскостей, параллельных граням куба, равно половине ребра ячейки. Следовательно,

$$d = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{4(M_{Na} + M_{Cl})}{\rho N}} \quad (3.6)$$

Учитывая, что макроскопическая плотность  $\rho_{18^\circ C} = 2,1632$  г/см<sup>3</sup>, а  $N = 6,064 \cdot 10^{23}$ , находим, что

$$d = 2,814 \text{ \AA}.$$

На основании определенного таким образом  $d$  из уравнения Вульфа-Брэгга была вычислена длина волны применяемого излучения  $K_{\alpha} - Rh$ . В формулу (3.6) входят экспериментально определяемые величины  $\rho$  и  $N$ . Эти величины известны не с такой точностью, с какой могут быть выполнены относительные измерения длин волн или постоянных решетки по формуле Вульфа-Брэгга. Поэтому с самого начала было решено относить все результаты к фиксированному параметру ячейки каменной соли, т.е.  $d_{18^\circ C} = 2,81400 \text{ \AA}$ . Все прежние (до 1946 г.) кристаллографические и спектрографические измерения произведены с помощью этого вторичного эталона.

В настоящее время абсолютные измерения длин волн делаются при помощи отражательных дифракционных решеток, т.е. независимо от параметров любого кристалла. При помощи определенных длин волн было вычислено межплоскостное расстояние  $NaCl$ , которое оказалось равным  $2,8195 \text{ \AA}$ . Следовательно, по формуле (3.6) можно определить число Авогадро, так как плотность каменной соли известна. На основании этого получили  $N = 6,0235 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$ . Этот результат считается одним из наиболее точных определений числа Авогадро. Чтобы распознавать кристаллографи-

ческие величины (например, постоянные решетки), определенные на основе старых и новых длин волн, для их обозначения введены различные единицы. В качестве старой единицы применяется кХ (килоикс), в качестве новой — ангстрем ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ). Чтобы ранее определенные значения длин волн или постоянных решеток выразить в истинных ангстремах, их нужно умножить на поправочный коэффициент 1,00202, т.е.  $1 \text{ кХ} = 1,00202 \text{ \AA}$ .

## ИУ. П Р А К Т И Ч Е С К И Е Р А Б О Т Ы

### 1. ПОЛУЧЕНИЕ РЕНТГЕНОГРАММЫ МЕТОДОМ ПОРОШКА И ЕЕ ИНДИЦИРОВАНИЕ

#### З а д а н и е

Знакомство с основами рентгеноструктурного анализа, методикой получения рентгенограммы и соответствующей аппаратурой.

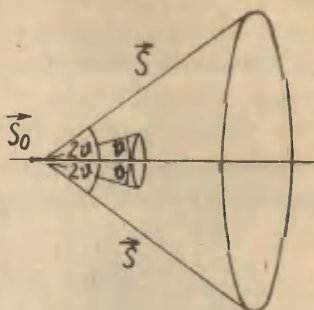
Получение рентгенограммы вещества, принадлежащего к кубической сингонии, ее индцирование и вычисление постоянной решетки.

#### 1.1. Метод порошка

Простым и эффективным методом рентгеноструктурного анализа веществ является метод порошка. В случае этого метода в качестве объекта применяется поликристаллический препарат, состоящий из большого числа малых, хаотически ориентированных кристаллов. Поскольку все ориентации кристалликов равновероятны, то у части их семейство атомных плоскостей с индексами  $(hkl)$  будет расположено по отношению к падающему пучку  $S_0$  так, что последний отразится от плоскостей этого семейства. Все отражающие плоскости  $(hkl)$  кристалликов составляют конус, угол при вершине которого будет равен  $2\psi$  и ось которого совпадает с направлением пучка  $S_0$ . Геометрическим местом отраженных лучей будет коаксиальный конус по отношению к прежнему с углом при вершине  $4\psi$  (рис. 21).

Каждому семейству плоскостей будет соответствовать свой конус. Совокупность конусов представляет дифракционную картину, полученную методом порошка.

Рис. 21. Схема расположения дифракционного конуса.



Для получения дифракционной картины применяется цилиндрическая камера. Пленка помещается вплотную к внутренней стенке камеры, а положение препарата  $P$  на время экспозиции совпадает с осью цилиндра (рис. 22). В большинстве случаев пленка  $F$  помещается в камеру асимметрично, т.е. так, чтобы на пленке были обозначены для рентгеновских лучей как входное ( $B$ ), так и выходное ( $A$ ) отверстия. Практически это означает, что концы пленки сходятся примерно на середине боковой стенки камеры. На рис. 22 представлены положения дифракционных углов  $2\theta_1, 2\theta_2$  и дополняющий  $2\theta_2$  - угол  $\varphi$ . Экспериментальные данные позволяют вычислить  $2\theta_1$ , значение которого необходимо при вычислении постоянной решетки.

Рис. 22. Схема расположения пленки в камере.



Наша дальнейшая цель заключается в том, чтобы дать практические указания по определению величин  $2\theta$  и  $a$ .

### 1.2. Камера. Получение рентгенограммы и вычисления

Камера РКД предназначена для съемки поликристаллических образцов в монохроматическом (характеристическом) рентгенов-

ском излучении с целью исследования структуры поликристаллических веществ, фазового (качественного и полукачественного) анализа, контроля термической обработки сплавов и изучения состояния поверхностных слоев образца, подвергавшегося механической, термической или химико-технологической обработке, и т.д.

Основанием камеры является треугольная плита I (рис.23), установленная, как обычно, на трех винтах 2, положение которых фиксируется зажимными винтами 3.

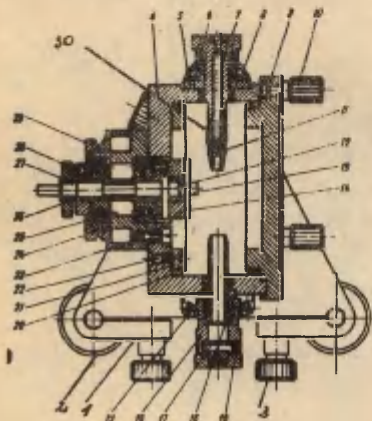


Рис. 23. Разрез камеры РКД.

На втулку 26 насажен фасонный шкив 29, укрепленный тремя винтами 28. На образующую фасонного шкива нанесена шкала лимба с делениями от 0 до  $360^{\circ}$  с ценой деления  $2^{\circ}$ .

Круглая гайка 27 служит для крепления либо оси I2 узла держателя круглого образца, либо оси 34 узла держателя плоского образца.

Узел держателя цилиндрического образца, вставленный во втулку, может вращаться вокруг своей оси. Вращение осуществляется либо посредством ременной передачи от моторчика, либо посредством гибкого вала, соединяющего выступающий конец оси держателя с валом моторчика.

Корпус камеры 4 имеет форму стакана и жестко связан с основанием. Ко дну корпуса винтами 23 привинчена обойма 24 с впрессованными в нее двумя шарикоподшипниками 25. В обойму с шарикоподшипниками впрессована втулка 26, которая может свободно вращаться в обойме. Ось вращения строго совпадает с осью корпуса камеры.

Во втулку 26 могут быть, в зависимости от характера съемки, попеременно вставлены либо узел держателя цилиндрического образца, либо узел держателя плоского образца.

Корпус камеры закрывается съемной крышкой 9, привинчиваемой тремя винтами 10.

Ко дну корпуса камеры винтами 22 привинчено фасонное кольцо 21. Это фасонное кольцо предназначено для удержания разрезной пружины 20. Такая же разрезная пружина имеется и на крышке корпуса камеры. Разрезные пружины служат для прижатия к цилиндрической поверхности корпуса камеры фотопленки.

Корпус камеры с крышкой светонепроницаем. Фотопленка без черной бумаги прижимается к внутренней, тщательно обработанной цилиндрической поверхности корпуса. Для того, чтобы не вызвать интенсивного, собственного характеристического излучения материала корпуса под воздействием наиболее употребительного излучения  $C\alpha K\alpha$ , в качестве материала внутренней поверхности корпуса применяют латунь.

Узел держателя цилиндрического образца состоит из оси 12, на один конец которой напрессован постоянный магнит 14. На шлифованной поверхности магнита, перпендикулярной его оси вращения, может перемещаться диск 13, изготовленный из мягкого железа и являющийся держателем образца — столбика.

Ось вращения постоянного магнита тщательно центрирована относительно внутренней поверхности корпуса камеры. Это достигается регулировкой за счет оставляемых между деталями зазоров, после чего винты 23 затягиваются наглухо. Освобождение этих винтов приводит к нарушению центрировки камеры, которая не может быть восстановлена без специального индикатора.

Образец крепится на диске 13 воском, пластилином или чем-либо подобным. Диск смещается по магниту до тех пор, пока ось образца не совместится с осью вращения магнита. Для смещения диска имеется приспособление, управление которым располагается снаружи камеры.

Корпус камеры имеет цилиндрическое отверстие и площадку для крепления втулки 5. В эту втулку входит коллиматор 30. Втулка 5 крепится к корпусу четырьмя винтами 8. Благодаря наличию во втулке 5 прореза, куда входит направляющий

винт-штифт 7 коллиматора, коллиматор может входить во втулку только в одном, строго определенном положении. Втулка вместе с коллиматором может закрываться колпачком 6, отверстие которого закрывается либо черной бумагой, либо селективным фильтром для поглощения  $\beta$ -излучения. На втулку 5 вместо колпачка 6 может надеваться лупа с небольшим увеличением для наблюдения за центрировкой цилиндрического образца. Коллиматор со стороны входа первичного пучка рентгеновских лучей имеет постоянное цилиндрическое отверстие диаметром 1,5 мм. Для вырезания узкого первичного пучка на коллиматор надевается диафрагма. В рентгеновской камере предусмотрены три диафрагмы II с цилиндрическими отверстиями диаметром 0,7, 1,0 и 1,5 мм и одна диафрагма со щелевым отверстием размером 0,5 x 1,5 мм.

Для предохранения пленки от излишнего вуалирования рассеянными рентгеновскими лучами выходное отверстие диафрагмы имеет диаметр, который больше диаметра внутреннего основного отверстия. Диаметр и глубина выходного отверстия достаточно обеспечивают поглощение монохроматического излучения, рассеянного краями внутреннего основного отверстия.

Для уменьшения количества рассеянного излучения целесообразно поглощать первичный пучок рентгеновских лучей после того, как он прошел через образец. Для этой цели, а также для наблюдения за наводкой в камере имеется специальное приспособление - напротив отверстия для втулки коллиматора в корпус камеры ввинчена переходная втулка 19. В эту втулку может вставляться длинная трубка 16 - ловушка для первичного пучка рентгеновских лучей. Ловушка закрепляется во втулке 19 гайкой 18, в которую вставлен экранчик 17, флуоресцирующий под действием рентгеновских лучей. Для поглощения первичного пучка, прошедшего через флуоресцирующий экранчик, на гайку 18 надевается защитный колпачок 15. При наводке камеры этот колпачок снимается. Рентгеновские лучи, рассеянные на экранчике, фотопленки не достигают, улавливаясь ловушкой.

Перед центрировкой во втулку 26 вставляют узел держателя цилиндрического образца.

Центрировка образца столбика производится следующим

образом.

Образец приклеивается воском к диску I3 и на глаз устанавливается перпендикулярно плоскости диска. Затем диск устанавливается на магните. Вместо колпачка 6 на втулку с коллиматором надевается лупа. Гайка I8 вывертывается. Через лупу наблюдают за образцом. Фасонный шкив 29 поворачивают до тех пор, пока образец не окажется в самом верхнем положении. Нажимая или вращая винт приспособления, смещающий диск I3, образец сдвигают к центру. Ползун поднимают вверх и поворачивают шкив снова, пока образец не окажется в своем верхнем положении. Затем снова смещают его вниз и так до тех пор, пока образец не будет отцентрирован и через лупу не перестанут быть видны "биения" образца (обычно установка образца занимает несколько минут).

#### Изготовление препарата

Существует несколько способов изготовления препарата из поликристаллического вещества. Подробнее рассмотрим из них два.

Из целлулоида можно изготовить тонкостенные трубки (диаметр 0,3 - 0,5 мм). Такие трубки особенно пригодны для приготовления препаратов из гигроскопического вещества, поскольку они защищают его от влаги. Возьмем трубочку длиной приблизительно I см; один конец ее закроем ацетоновым клеем. После заполнения ее порошком закроем и второй конец. Наполненную трубочку закрепим на головке держателя с помощью пластилина или воска. Юстировка и центрирование производятся так, как описано выше.

Подходящий препарат легче всего получить из тонкой (диаметр 0,1 - 0,3 мм) металлической проволоки. Проволока состоит из большого числа маленьких кристалликов, которые расположены либо беспорядочно, либо определенным образом ориентированы относительно друг друга. Для получения препарата кусочек прямой проволоки длиной I см нужно укрепить на держателе, отъюстировать и отцентрировать.

### Подготовка камеры к съемке

Мы пользуемся камерами диаметром 57,3 мм. По шаблону следует вырезать полоску пленки и поместить ее асимметрично в камеру. Если известно, что препарат светится под действием рентгеновских лучей, то пленка в камере покрывается черной бумагой. В камере пленка закрепляется с помощью двух пружинящих колец, которые надежно прижимают ее к стенкам камеры. Для установки входной и выходной диафрагм в пленке соответствующими сверлами просверливаются отверстия. Для того, чтобы пленка не сдвинулась под пружинами, ее надо придерживать в месте сверления (например, прижимая палец к пленке).

Осторожно! При сильном нажиме на сверло оно прорвет пленку и может порезать палец!

Затем ставим крышку камеры на место и зажимаем ее винтами. При установке крышки нужно следить, чтобы случайно не сломать препарат об стенку камеры. Теперь устанавливаем на место входную и выходную диафрагмы вместе с флуоресцирующим экраном. Входную диафрагму не рекомендуется ставить очень глубоко, поскольку в таком случае могут "пропасть" некоторые из дифракционных линий, т.е. дифрагированное излучение, падая на входную диафрагму, будет поглощаться, не достигнув пленки. После этих приготовлений камера готова к снятию рентгенограммы.

Заряженная камера помещается против окошка рентгеновской трубки на соответствующую подставку.

Последняя установка камеры в положение, когда лучи проходят через нее (и падают на препарат), возможна только при работающей трубке. При установке камеры нужно быть осторожным, чтобы излучение не попало на работающего. Для юстировки камеру с держателем или только камеру следует поворачивать так, чтобы светящееся пятнышко на флуоресцирующем экране приобрело максимальную интенсивность. Положение камеры фиксируется с помощью винтов. Во время облучения препарат вращается с помощью электромотора со скоростью 1 - 3 об/мин.

Экспонированную пленку обрабатывают согласно указанию, приведенному в гл. I пункте 3.

## Измерение рентгенограммы

На высохшую рентгенограмму следует нанести порядковый номер из журнала. Рентгенограмма хранится в бумажном конверте с номером рентгенограммы.

Перед измерением рентгенограммы пронумеруем все дифракционные линии, начиная от выходного отверстия по направлению к входному. Нумерация производится так, чтобы каждой линии между этими двумя отверстиями соответствовал свой номер.

Для проведения измерений на рентгенограмме применяется стеклянная линейка, наименьшее деление которой равно 0,5 мм. Такая линейка позволяет определить место расположения резких дифракционных линий с точностью до 0,1 – 0,2 мм, что дает возможность измерить постоянную решетки с точностью примерно до 0,001 Å.

Измеряемая рентгенограмма помещается на подсвечиваемую стеклянную подставку. На нее кладется линейка и фиксируется при помощи пружин (рис. 24).

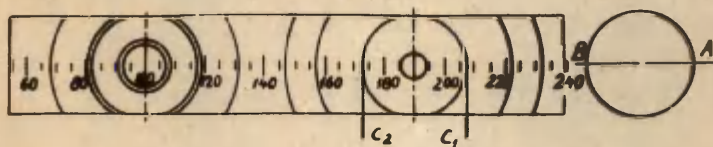


Рис. 24. Положение линейки при измерении рентгенограммы.

Определение средних точек линий должно производиться вдоль экватора пленки. Нужно определить положение средних точек всех линий, находящихся на рентгенограмме.

Измерения желательно начинать с линий, окружающих выходное отверстие, поскольку пока мы доберемся до линий, окружающих входное отверстие, наш глаз уже приспособится к процессу измерения. Измерение же этих, т.н. "последних линий" должно производиться с максимальной точностью, поскольку данные измерений этих линий являются основой для определения по-

стоянной решетки. Для увеличения достоверности измерений последние линии (2 - 4) нужно измерять по крайней мере 3 раза. При вычислениях используются среднеарифметические величины.

Первое задание заключается в точном определении диаметра рентгенограммы. (В случае менее точных измерений диаметр рентгенограммы можно считать равным диаметру применяемой камеры. В общем же случае это не так, ибо в процессе обработки пленки ее диаметр изменяется.) Допустим, что двум линиям вокруг выходного отверстия (А) (одна пара) соответствуют значения  $C_1$  и  $C_2$  (рис. 24), тогда полусумма их

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

определяет расположение центра выходного отверстия. Если вокруг этого отверстия имеется несколько пар линий, то для  $C$  получим несколько немного отличных друг от друга значений  $C', C'', C'''$  и т.д. Прodelывая аналогичную операцию с линиями, окружающими входное отверстие (В), получим для средней точки входного отверстия значения  $D', D'', D'''$ . Затем вычисляем среднеарифметические значения для  $C$  и  $D$ , обозначая их соответственно  $\bar{C}$  и  $\bar{D}$ . Разность  $\bar{C}$  и  $\bar{D}$  есть не что иное, как длина полуокружности рентгенограммы, поэтому:

$$\pi R = \bar{C} - \bar{D}.$$

Рассмотрим нахождение угла дифракции  $\nu$ . Вычислим расстояние между парами линий и обозначим его  $L$  (например,  $L = C_1 - C_2$ ). Расстоянию  $L$  соответствует угол в  $4\nu$ . Значение  $\nu$  в градусах выражается формулой

$$\nu = \frac{180L}{4\pi R} = \frac{45L}{\pi R}.$$

Таким образом мы можем найти для всех первых линий соответствующие значения  $\nu$ , не превышающие  $45^\circ$ . Применение этой формулы для линий, находящихся вокруг входного отверстия, дает не само значение  $\nu$ , а угол, дополняющий его -  $-\varphi$ . Но  $\nu = \frac{\pi}{2} - \varphi$ , так что  $\nu$  все же оказывается определенным.

Данные измерений и вычислений заносятся в таблицу.

Следующей задачей является отделение  $\alpha$ - и  $\beta$ -линий (в случае, если не применялся фильтр). На рентгенограмме по интенсивности и расположению выбираем вероятные пары  $\alpha$ - и  $\beta$ -линий.  $\alpha$ - и  $\beta$ -линии должны располагаться парами, поскольку они обусловлены отражением несколько различающегося по длинам волн рентгеновского излучения от одного и того же семейства плоскостей. Поскольку различие в длинах волн мало, то  $\alpha$ - и  $\beta$ -линии, во всяком случае при малых значениях  $\theta$ , должны располагаться рядом. В случае больших значений  $\theta$  это уже не так. Если учесть, что интенсивность  $\beta$ -линии приблизительно в 7 раз меньше интенсивности  $\alpha$  линии, то можно с уверенностью определить  $\beta$  линию. Для окончательного доказательства того, что выбранная нами пара -  $\alpha$ - и  $\beta$ -линии, вычисляем отношение  $\sin \vartheta_{\alpha} / \sin \vartheta_{\beta}$ . Если это отношение равно 1,11, то мы действительно имеем дело с  $\alpha$ - и  $\beta$ -линиями, индексы которых ( $hkl$ ).

Так как интенсивность  $\beta$ -линий меньше интенсивности  $\alpha$ -линий, то зачастую среди последних линий они отсутствуют (но не всегда!).

### Индексирование линий

Индексирование линий означает нахождение индексов тех плоскостей, откуда эти рефлексы произошли. Индексы плоскостей приписывают этим линиям и называют индексами линий. Индексирование может производиться как графически, так и аналитически. В рамках этой задачи остановимся лишь на последнем методе.

В зависимости от строения кубического кристалла элементарную ячейку можно выбрать тремя различными способами. Эти ячейки приведены на рис. 25. Первая из них - примитивная, вторая - объемноцентрированная, третья - гранецентрированная. Названия происходят от строения элементарной ячейки. В примитивной ячейке атомы расположены по вершинам куба, в объемноцентрированной имеется еще один атом на пересечении объемных диагоналей и в гранецентрированной - по атому

посредине каждой грани. Число атомов в элементарной ячейке соответственно один, два и четыре. В зависимости от строения ячейки говорят о соответствующей кристаллической решетке: примитивной, объемноцентрированной и гранецентрированной.

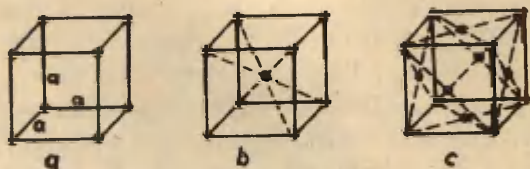


Рис. 25. Элементарная ячейка кубического кристалла. а - примитивная, б - объемноцентрированная, с - гранецентрированная.

Индексирование линий в случае кубического кристалла основывается на сравнении величин ряда  $\sin^2 \psi$  с соответствующими членами ряда целых чисел. Из формулы (3.3) после возведения обеих частей в квадрат вытекает:

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4} \frac{h^2 + k^2 + l^2}{\sin^2 \psi}. \quad (4.1)$$

В случае примитивной кубической решетки индексы  $(hkl)$  могут принимать любые целые значения, которые не превышают границ, диктуемых условиями опыта. Когда  $(hkl)$  станут достаточно большими, может случиться, что значение  $\sin^2 \psi$  будет больше единицы. Поскольку  $\sin \psi > 1$  не может быть, то линии, соответствующие таким значениям  $(hkl)$ , на рентгенограмме отсутствуют. Как правило, все возможные линии не присутствуют на рентгенограмме, наоборот, бывает, что рассеянные с соответствующих плоскостей волны, интерферируя друг с другом, гасятся. В случае объемноцентрированной решетки гасятся все линии, сумма индексов которых является нечетной. На рентгенограмме гранецентрированной решетки

ки отсутствуют те линии, у которых часть индексов является четной, а часть - нечетной (например, 210).

Если выписать все возможные комбинации для целых чисел  $(hkl)$ , то получим значения для сумм их квадратов  $Q$  ( $Q = h^2 + k^2 + l^2$ ): 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9.... Числа 7, 15, 23 и т.д. нельзя представить в виде суммы квадратов трех чисел, и поэтому в ряде  $Q$  они отсутствуют. В случае примитивной решетки каждое из этих чисел, умноженное на  $\frac{\lambda^2}{4\sin^2\alpha}$ , должно давать постоянное значение, равное квадрату постоянной решетки. В случае примитивной решетки углы дифракции, соответствующие двум первым  $\alpha$ -линиям, обозначим через  $\nu_1^2$  и  $\nu_2^2$ . Учитывая формулу (4.1), для отношения квадратов синусов получим:

$$\frac{\sin^2 \nu_1^2}{\sin^2 \nu_2^2} = \frac{1}{2}$$

Теперь можно рассуждать методом от противного. Если отношение квадратов синусов двух первых  $\alpha$ -линий равно половине, то сумма квадратов индексов для первой линии равна 1 и для второй - 2 (или же является кратной им). Индексы линий будут (100) и (110).

Индексы следующих линий можно вычислить из равенства, вытекающего из формулы (4.1):

$$h_x^2 + k_x^2 + l_x^2 = \frac{\sin^2 \nu_x^2}{\sin^2 \nu_1^2} (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2),$$

где  $\nu_1^2$  - угол дифракции, соответствующий первой  $\alpha$  линии, индексы которой  $(h_1 k_1 l_1)$ , в то время как  $\nu_x^2$  - угол дифракции индицируемой линии и  $(h_x k_x l_x)$  - ее индексы.

Учитывая вышеприведенные правила погашения, для объемноцентрированной и гранецентрированной решеток получим следующие ряды значений  $Q$ : 2, 4, 6, 8, 10... и 3, 4, 8, 11, 12... .

Образовав теперь отношение квадратов синусов двух первых  $\alpha$ -линий для объемноцентрированной решетки, видим, что это отношение будет таким же, как и в случае примитивной решетки. Поэтому вначале эти 2 типа решеток не отличимы друг

от друга. Сравнивая ряды значений  $Q$  для обеих решеток, видим, что в случае примитивной решетки линия  $Q = 7$  должна на рентгенограмме отсутствовать, в то время как на рентгенограмме объемноцентрированной решетки она имеется, поскольку сумма квадратов индексов  $14$  разрешена! Это обстоятельство можно использовать для разделения примитивной и объемноцентрированной решеток. Если отношение квадратов синусов двух первых  $\alpha$ -линий равно  $3/4$ , то мы имеем дело с гранецентрированной решеткой, у которой индексы первой линии - (111), а второй - (200). Определение индексов других линий производится так, как описано в случае примитивной решетки.

Закончив индцирование, вычисляем с помощью логарифмической линейки из уравнения (3.2) величины постоянной решетки для всех линий. Окончательное вычисление постоянной решетки производим на основании измерений 2 - 3 последних линий с точностью до третьего знака. Для вычислений полезно применять четырехзначные логарифмы.

Применение последних линий для определения постоянной решетки значительно повышает точность результата. Действительно, дифференцируя выражение (3.2), получаем:

$$da = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2} \left( \frac{-\cos v}{\sin^2 v} \right) dv$$

или

$$|da| = a \operatorname{ctg} v \, dv$$

Следовательно,

$$|da| \sim \operatorname{ctg} v \, dv$$

Если  $v \rightarrow \frac{\pi}{2}$  (что справедливо для последних линий), то  $da$  должно приближаться к нулю. Таким образом, результаты, полученные на основании последних линий, самые точные. Все результаты измерений и вычислений заносим в таблицу.

Порядковый номер линии	Интенсивность*	$C_1$	$C_2$	$C_1+C_2$	$L$	$\nu$	$\sin^2 \nu$	$\alpha$ или $\beta$	$hkl$	$a$ (Å)

\* Интенсивность линий оцениваем визуально по пятибалльной системе: очень сильная (5), сильная (4), средняя (3), слабая (2) и очень слабая (1).

## 2. ГРАФИЧЕСКАЯ РАСШИФРОВКА РЕНТГЕНОГРАММЫ ПОРОШКА КРИСТАЛЛОВ, ПРИНАДЛЕЖАЩИХ К ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ И ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ СИНГОНИЯМ

### З а д а н и е

Получение рентгенограммы вещества, принадлежащего к гексагональной или тетрагональной сингониям, ее индцирование и вычисление параметров элементарной ячейки. Вычисление числа атомов в элементарной ячейке.

### 2.1. Введение

В случае кристаллов, принадлежащих к этим сингониям, метрика кристаллической среды определяется двумя неизвестными. В случае тетрагональной и гексагональной ячейки не-

известными метрики являются стороны  $a$  и  $c$  соответственно тетрагональной и гексагональной призм (рис. 26).

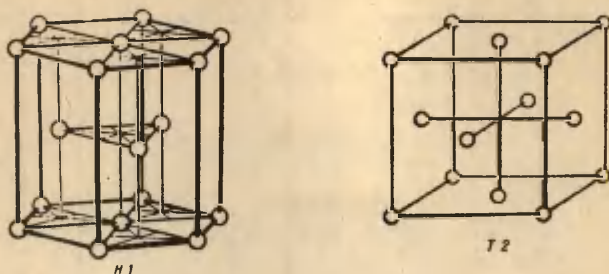


Рис. 26. Элементарные ячейки гексагональной и тетрагональной решеток.

Порядок работы и вычисления похожи в этих случаях на рассмотренный ранее порядок обработки рентгенограммы порошка кубических кристаллов. Как обычно, от промеров расстояний между линиями рентгенограммы переходят к промеру углов скольжения. При надобности (если образец непрозрачный — линии рентгенограммы тонки) значения этих углов уточняют посредством введения поправки на толщину образца. Исправленное расстояние между линиями  $L_{\text{испр.}}$  вычисляется по формуле

$$L_{\text{испр.}} = L - \rho(1 \pm \cos 2\psi), \quad (4.2)$$

где  $\rho$  — радиус образца, а  $L$  — измеренное расстояние. В скобках стоит знак "+", если  $2\psi < 90^\circ$ , и знак "-", если  $2\psi > 90^\circ$ .

Далее вычисляют значения  $d/n$  непосредственно по формуле Вульфа-Брэгга. Здесь надо считаться с возможностью регистрации  $\beta$ -рефлексов даже при употреблении фильтров, предназначенных для их поглощения. При этом можно придерживаться такого порядка работы: производить расчет величин  $d/n$ , не обращая внимания на принадлежность некоторых линий рентгенограммы к группе  $\beta$ -рефлексов. В таком случае для этих  $\beta$ -линий

окажутся вычисленными величины  $d_{\alpha\beta}/n = \lambda\alpha/2\sin\psi_{\beta}$ . Эти величины не равны соответствующим межплоскостным расстояниям  $\frac{d}{n} = \frac{\lambda\alpha}{2\sin\psi_{\alpha}} = \frac{\lambda\alpha}{2\sin\psi_{\beta}}$ . Однако полученные величины  $\frac{d_{\alpha\beta}}{n}$  могут быть использованы для отыскания присутствующих  $\beta$ -рефлексов. Последние обнаруживаются обычным образом с помощью подыскания на порошкограмме пар линий, одна из которых может быть  $\alpha$ -рефлексом, а другая  $\beta$ -рефлексом, отраженным от той же системы плоскостей кристалла. Такие пары линий должны удовлетворять следующим условиям:

- 1) соотношения интенсивностей в таких парах порядка  $7 : 1$  при отсутствии фильтров для  $\beta$ -излучения;
- 2)  $\beta$ -линии должно отвечать значение брэгговского угла, несколько меньшее, чем значение этого угла для соответствующего  $\alpha$ -рефлекса;
- 3) точное взаимное расположение упомянутых линий должно подчиняться соотношению

$$\frac{d_{\beta}}{d_{\alpha}} = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}} = 1,11.$$

Найденные таким образом  $\beta$ -линии нужно исключить из дальнейшего рассмотрения.

Оставшиеся значения величин  $\frac{d}{n}$  являются набором межплоскостных расстояний, который в совокупности с интенсивностями соответствующих линий позволяет определить вещество объекта съемки с помощью рентгеновских определителей.

Следующий этап обработки этих данных - индцирование рефлексов - в данном случае существенно отличается от индцирования в случае кубических кристаллов. Вопрос индцирования является основным содержанием этой работы. Когда индцирование сделано, то путем решения системы из двух уравнений можно определить два неизвестных  $a$  и  $c$ . Каждое из уравнений связывает два неизвестных  $a$  и  $c$ , измеренную на опыте величину межплоскостного расстояния  $d$  и три целых числа ( $hkl$ ), найденных с помощью индцирования.

Последним этапом работы является нахождение числа

частиц в элементарной ячейке исследуемого кристалла. При этом из справочных таблиц следует взять значение плотности  $\delta$  исследуемого кристалла. Число "молекул"  $N$  в элементарной ячейке определяется по формуле

$$N = \frac{\delta \cdot V \cdot 10^{-24}}{M \cdot 1,65 \cdot 10^{24}} .$$

Здесь  $M$  - молекулярный вес исследуемого вещества,  $V$  - объем элементарной ячейки соответствующего кристалла в  $\text{Å}^3$ .

## 2.2. Индексирование рентгенограмм

Межплоскостные расстояния тетрагональной и гексагональной сингоний вычисляются по следующим формулам:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{c}{a}\right)^2}} \quad (4.3)$$

и

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{c}{a}\right)^2}} \quad (4.4)$$

Логарифмирование двух последних функций позволяет представить их в виде двух слагаемых. Одно из них будет некоторой функцией от индексов ( $h$   $k$   $l$ ) и величины отношения осей  $c/a$ . Простейший способ такого представления

$$\log d = \log a - \log f .$$

Здесь в зависимости от сингонии символ  $f$  означает две различные функции. В случае тетрагональной сингонии

$$f = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{c}{a}\right)^2} ,$$

в случае гексагональной сингонии

$$f = \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{c}{a}\right)^2} .$$

Отложим по оси ординат величину  $\log \frac{c}{a}$ , по оси абсцисс в ее отрицательном направлении будем откладывать величину

$\log f$ . Очевидно, что любым кристаллам с одинаковым значением  $\frac{c}{a}$  отвечает одна и та же функция  $\log f$ . Будем задавать тройке целых чисел  $(hkl)$  ряд всевозможных последовательно возрастающих значений, начиная от минимально возможных целочисленных значений для этих чисел (т.е. начиная со значений 100 и 001). При этом для заданной величины отношения  $\frac{c}{a}$  можно построить серию точек, отвечающих графическому изображению значений функции  $\log f(hkl)$  в выбранном масштабе. Эта функция откладывается по оси абсцисс. Упомянутые точки расположатся на прямой, параллельной оси абсцисс; эта прямая пересекает ось ординат в точке, отвечающей выбранному нами значению  $\frac{c}{a}$ . Целочисленные величины  $(hkl)$  играют роль параметров функции  $\log f(hkl, c/a)$ . Функция является непрерывной функцией от переменной  $\frac{c}{a}$ . Непрерывному ряду значений переменной  $\frac{c}{a}$  будет отвечать непрерывный ряд значений для каждой из функций  $\log f(hkl, \frac{c}{a})$ . На графике этому будет соответствовать переход от совокупности точек для постоянного значения  $\frac{c}{a}$  к совокупности кривых, отличающихся друг от друга так же, как и исходная точечная совокупность, значениями параметров  $(hkl)$ . Таким образом, по наборам точек можно построить систему кривых. И наоборот, при наличии кривых можно довольно просто получить любой набор точек, отвечающих значениям функции  $\log f(hkl, \frac{c}{a})$  для разных троек целых чисел  $(hkl)$  и для любых значений величины  $\frac{c}{a}$ , охватываемых графиком. Это позволяет найти среди наборов точек тот набор, который отвечает значениям соответствующих функций  $\log f(hkl, \frac{c}{a})$  для исследуемого кристалла. Значения параметров этих функций - величины  $(hkl)$  - даны для каждой кривой графика, и, таким образом, задача индцирования оказывается решенной.

Рассмотрим несколько подробнее порядок такого индцирования. Пусть величина отношения  $\frac{c}{a}$  для этого кристалла та-

ходится внутри интервала значений независимой переменной  $C/a$ , охватываемого нашими графиками. Тогда можно осуществить графическое индцирование рентгенограммы порошка этого кристалла. Прежде всего надо знать сингонию исследуемого кристалла, что позволит выбрать подходящий график для индцирования. Набор межплоскостных расстояний, взятый из опыта, следует построить в масштабе чертежа. Легко убедиться, что при этом построении должна получиться совокупность точек, тождественная точечному набору, который задается нашим графиком для значения отношения  $C/a$ , характеризующего структуру рассматриваемого кристалла. Неполная тождественность обеих совокупностей точек может заключаться лишь в том, что экспериментальный точечный набор более беден и не содержит некоторых точек в результате возможных погашений рефлексов дифракционной картины. Действительно, такая тождественность вытекает из того, что величины  $\log d$  и  $\log f$  отличаются друг от друга на постоянное слагаемое  $\log a$ , в связи с чем надлежащий сдвиг точечных совокупностей должен привести к их полному совпадению.

Расшифровка должна протекать в следующей последовательности. Набор значений межплоскостных расстояний исследуемого кристалла, полученный из опыта, должен быть прежде всего тщательно проверен. Очевидно, что индцирование обречено на неудачу при неверных значениях межплоскостных расстояний, особенно для малых значений  $d$ . Эти неверные значения межплоскостных расстояний могут получаться не только от ошибок измерений и вычислений, но и в результате включения в таблицу межплоскостных расстояний величин, относящихся к линиям посторонних веществ, присутствующих в исследуемом объекте в виде примесей.

Набор значений логарифмов межплоскостных расстояний изображается на бумажной ленте в виде серии точек или вертикальных штрихов.

Длины отрезков, отвечающие величинам  $\log d$ , наносятся вдоль края ленты в логарифмическом масштабе, которым снабжается каждый график для индцирования. На логарифмической шкале масштаба отложены величины логарифмов чисел, принадлежащих к одному числовому порядку. Шкала может соответ-

ствовать, например, числовому интервалу 150 - 1500 (один порядок). Такой отрезок шкалы дает возможность откладывать на графике логарифмы любых чисел из любого другого числового порядка. Пусть, например, нам нужно изобразить в масштабе чертежа некоторую совокупность чисел в интервале от 5 до 0,65, которая отвечает полученному из опыта набору величин межплоскостных расстояний для некоторого кристалла.

Такое построение легко выполнить следующим образом. Правая часть бумажной ленты укладывается в окрестности отметки 500, и на ленту наносятся все необходимые штрихи в интервале от 5,00 до 1,50. Далее на ленту наносится точка 1,50 и лента сдвигается до совмещения отмеченной точки (150) со штрихом 1500 на масштабной шкале. После этого наносятся остальные штрихи в интервале от 1,50 до 0,650.

Теперь бумажную ленту с нанесенным на нее набором величин  $\log d$  следует перемещать поступательно в плоскости чертежа кривых в поисках совпадения точек, нанесенных на бумажную ленту, с точками, принадлежащими кривым графика. При поступательном перемещении подразумевается необходимость двух взаимно перпендикулярных смещений: одного в направлении оси абсцисс, а другого в направлении оси ординат. Искомое совпадение должно произойти при надлежащем значении величины  $c/a$  для определенной совокупности значений ( $hkl$ ), которые можно прочесть на полях чертежа у концов соответствующих кривых. Этим и достигается индцирование линий рентгенограммы. В случае правильного нахождения положения бумажной ленты при индцировании все ее точки, оказывающиеся в пределах графика, должны лечь на кривые, что наблюдается в том случае, если среди набора точек нет посторонних точек, связанных, как пояснялось выше, с загрязнениями объекта.

При индцировании нужно стремиться снабдить точки, отвечающие большим межплоскостным расстояниям, возможно малыми индексами. В противном случае придется признать отсутствие большого числа рефлексов с малыми индексами в силу их погашения, что является мало правдоподобным. Стремление индцировать малыми индексами означает поиски совпадений в правой части графика при малых значениях функции  $\log f$ .

Одновременно с индцированием по оси ординат графика можно отсчитать приближенно значение отношения  $c/a$ . Более точное значение этой величины находят непосредственным делением после аналитического определения значений величин  $a$  и  $c$ . Последнее достигается решением системы из двух уравнений, отвечающих двум различным межплоскостным расстояниям с различными  $(hkl)$ .

Непосредственное графическое индцирование высших порядков отражения мало надежно ввиду густоты кривых, проходящих в областях графика, которые отвечают большим брэгговским углам. Если необходимо получить индексы высоких порядков, то их следует искать аналитически - путем подбора величин  $(hkl)$ , исходя при этом из значений величин  $a$  и  $c$ , найденных ранее по рефлексам с меньшими индексами.

### 2.3. Индцирование рентгенограммы при помощи кривых по Бьюрстрему

Возможно другое представление логарифма величины межплоскостного расстояния в виде двух слагаемых или, что почти то же самое, величины

$$\log \frac{1}{d^2} = -2 \log d.$$

Для тетрагональной сингонии можно воспользоваться следующим разложением:

$$\begin{aligned} \log \frac{1}{d^2} &= \log \left\{ \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) \left[ h^2 + k^2 - (h^2 + k^2 + l^2) \frac{\frac{1}{c^2}}{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}} \right] \right\} = \\ &= \log \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) + \log \left[ h^2 + k^2 - (h^2 + k^2 + l^2) \frac{\frac{1}{c^2}}{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}} \right]; \end{aligned}$$

и соответственно для гексагональной сингонии можно получить разложение

$$\begin{aligned} \log \frac{1}{d^2} &= \log \left\{ \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) \cdot \left[ \frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) - \right. \right. \\ &\left. \left. - \left[ \frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) - l^2 \right] \cdot \frac{\frac{1}{c^2}}{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}} \right] \right\} = \end{aligned}$$

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

Кривые для индцирования могут быть получены путем построения функций, отвечающих второму слагаемому каждого разложения. Последний множитель подлогарифмического выражения этого слагаемого можно представить в виде

$$\frac{\frac{1}{c^2}}{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}} = \frac{1}{\left(\frac{c}{a}\right)^2 + 1} . \quad (4.5)$$

Отсюда следует, что интересующие нас функции являются функциями от величины  $c/a$  и от целочисленных значений  $(h k l)$ , играющих роль параметров этих функций. Соответствующие функции откладываются по абсциссам графиков в направлении их отрицательных значений. По ординатам откладываются величины  $\log(c/a)$ , а пишутся для удобства пользования значения соответствующих величин  $c/a$ . Такой выбор разложения приносит ряд удобств в пользовании кривыми. Он нарушает монотонность хода кривых, но облегчает их прослеживание вдоль всей протяженности для нахождения соответствующих индексов. Эти индексы написаны на полях графика. При этом устраняется возможность ошибки индцирования в результате считывания неверных значений индексов.

Кроме того, в данном случае легче охватить более широкий интервал значений для величин  $c/a$ . Наконец, кривые закономерно ложатся в пучки с индексами, составленными по определенному простому закону. Это сводит до минимума возможные ошибки как при составлении кривых, так и при пользовании ими для индцирования.

Свойство описанных кривых располагаться отдельными се-

мействами объясняется следующим образом. Переменная

$$\frac{\frac{1}{c^2}}{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}} = \frac{1}{\left(\frac{c}{a}\right)^2 + 1}$$

обращается в нуль при очень больших  $c$  и в единицу при очень больших  $a$ . Поэтому при  $\left(\frac{c}{a}\right) \rightarrow 0$  интересующая нас функция стремится к  $\log l^2$ , а при  $\left(\frac{c}{a}\right) \rightarrow \infty$  функция стремится к  $\log(h^2 + k^2)$  в случае тетрагональной и к  $\log \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)$  в случае гексагональной сингонии. Таким образом, кривые с одинаковыми значениями  $l$  должны стремиться к общему значению в направлении верхней рамки графика. Кривые с общим значением пар индексов  $h, k$  стремятся к общему значению у нижней рамки графика. Следовательно, у верхней рамки кривые с общим значением индекса  $l$  образуют один пучок, затем они расходятся и группы кривых с одинаковой парой значений  $h$  и  $k$  образуют общие пучки у нижней рамки графика. Это свойство очень удобно при индцировании.

### Протокол работы

Образец № . . . . .  
 Излучение . . . . .  
 Режим . . . . .  
 Диаметр образца . . . . .  
 Камера . . . . .  
 Пленка . . . . .  
 Экспозиция . . . . .  
 Номер рентгенограммы . . . . .  
 Установлено вещество . . . . .

$a_{\text{табл.}}$	=	.....	$\frac{0}{A}$	$a_{\text{эксп.}}$	=	.....	$\frac{0}{A}$
$c_{\text{табл.}}$	=	.....	$\frac{0}{A}$	$c_{\text{эксп.}}$	=	.....	$\frac{0}{A}$
$\delta_{\text{табл.}}$	=	.....	$\frac{0}{A}$	$N$	=	.....	

№ ли- ний	Интен- сивность	$L_{\text{изм.}}$ (мм)	$v_{\text{изм.}}$	$L_{\text{испр.}}$	$v_{\text{испр.}}$	$\frac{d}{h}$ изм.

$\frac{d}{h}$ табл.	$hkl$	$D = \frac{1}{d^2}$	$Q'$	$Q''$	A	C

Примечание. Для гексагональной решетки  $A = \frac{4}{3a^2}$  ;  
 $C = \frac{1}{c^2}$  ;  $Q' = h^2 + k^2 + hk$  ;  $Q'' = l^2$ .

Для тетрагональной решетки

$A = \frac{1}{a^2}$  ;  $C = \frac{1}{c^2}$  ;  $Q' = h^2 + k^2$  ;  $Q'' = l^2$ .

### 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ДИФРАКЦИОННОЙ КАРТИНЫ ДЛЯ ЗАДАННОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ИЗЛУЧЕНИЯ

#### З а д а н и е

Вычислить для данного кубического вещества относительную интенсивность дифракционных линий. Определить для того же вещества относительную интенсивность линий экспериментально и сравнить полученные результаты с табличными данными. Вычислить и определить экспериментально межплоскостные расстояния того же вещества и сравнить результаты с табличными данными.

#### 3.1. Введение

Последний этап расшифровки структуры — нахождение координат частиц в элементарной ячейке — проводится посредством анализа интенсивностей дифракционных максимумов. Обычно интенсивность представляется как произведение ряда множителей. Наиболее важными из них являются квадрат модуля структурной амплитуды  $|F|^2$  и геометрический множитель  $g(\theta^2)$ . Для метода порошков очень существенно учитывать фактор повторяемости  $P$ .

Выражение для структурной амплитуды имеет следующий вид:

$$F = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

В этой формуле  $x_j, y_j, z_j$  — координаты  $j$ -ого атома в элементарной ячейке.

Вычисленные значения интенсивности дифракционной картины можно менять путем изменения координат частиц  $x_j, y_j, z_j$  в соответствии с законами симметрии, допускаемыми пространственной группой. Отметим, что координаты частиц  $x_j, y_j, z_j$  выражаются в единицах длин ребер элементарной ячейки, т.е. они являются целыми числами или дробями. Если частица находится в начале координатной системы, то ее координаты 0, 0, 0 в случае кубической элементарной ячейки координаты частицы,

находящейся в центре куба:  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$  и т.д. Совпадение

вычисленных и получаемых на опыте относительных интенсивностей дифракционных линий доказывает правильность расшифровки.

С помощью функции атомного рассеяния  $f_j$  учитывается влияние на интенсивность рассеяния химической природы частицы, занимающей позицию  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  в элементарной ячейке кристалла.  $f_j$  — это отношение амплитуды электромагнитной волны, рассеянное  $j$ -ом атомом в определенном направлении, к амплитуде, рассеянной в том же направлении свободным электроном. Таким образом,  $f_j$  характеризует влияние на дифракцию пространственно распределенных электронов, принадлежащих частице (атому или иону) и рассеивающих излучение первичного рентгеновского пучка. При более грубом приближении это пространственное распределение электронов не учитывается, поэтому вместо функции атомного рассеяния можно воспользоваться просто числом рассеивающих электронов, принадлежащих данной частице: в случае атома этой величиной будет порядковый номер  $Z$  рассматриваемого элемента.

Геометрический множитель  $g(\nu^2)$  является функцией от угла скольжения  $\nu^2$ . Для метода порошков эта функция имеет вид

$$g(\nu^2) = \frac{1 + \cos^2 2\nu^2}{\sin^2 \nu^2 \cos \nu^2}$$

Она связывает зависимость интенсивности с рядом различных физических причин и поэтому, в свою очередь, является произведением нескольких множителей.

В эту функцию входит поляризационный множитель Томпсона  $\frac{1 + \cos^2 2\nu^2}{2}$ . Эта величина дает зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния для каждого электрона. Функция связана с поперечностью электромагнитных колебаний и относится к неполяризованному излучению первичного пучка.

Функция Лоренца  $\frac{\lambda^2}{\sin 2\nu^2} \sim \frac{1}{\sin 2\nu^2}$  является другим множителем, входящим в функцию  $g(\nu^2)$ . Множитель Лоренца по-

является в результате подсчета рассеяния всеми элементарными ячейками облучаемого кристалла. При этом необходимо принимать во внимание интегральный характер величин рассеянной энергии  $I$ . Эта энергия распределяется в малой окрестности направлений рассеяния, определяемых дифракционными условиями, т.е. законом Вульфа-Брэгга. Конечность углового промежутка, в котором происходит рассеяние, связана с конечными размерами кристаллика, являющегося дифракционной решеткой.

Для метода порошка принято рассматривать величину рассеянной энергии, приходящейся на элемент длины  $\Delta l$  линии порошкограммы. Для этого нужно домножить значение энергии всего дебаевского конуса на величину  $\frac{\Delta l}{2\pi R \sin 2\psi} \sim \frac{1}{\sin 2\psi}$ . Таким образом, здесь функция  $g(\psi)$  должна получить еще один сомножитель  $1/\sin 2\psi$ .

Наконец, для метода порошков следует учитывать вероятность возникновения отражения, имеющего индексы  $(hkl)$ . Эта вероятность отражений, характеризуемых одной и той же величиной межплоскостного расстояния  $d$  и структурной амплитуды  $F$ , учитывается множителем повторяемости  $P$ . Множитель повторяемости пропорционален числу семейств отражающих плоскостей в кристалле с одной и той же величиной межплоскостного расстояния  $d$  и с одной и той же величиной структурной амплитуды  $F$ .

Кроме величины  $P$ , вероятность отражений зависит от угла скольжения  $\psi$ . Значение вероятности отражения выражается величиной

$$\frac{P \cos^2 \psi \Delta l_2}{2} \sim \frac{\cos^2 \psi}{2}$$

Здесь  $\Delta l_2$  - средняя ширина линии порошкограммы.

Окончательно геометрический множитель для порошкового метода приобретает вид

$$g(\psi) = \frac{1 + \cos^2 2\psi}{2} \cdot \frac{1}{\sin^2 2\psi} \cdot \frac{\cos^2 \psi}{2} \sim \frac{1 + \cos^2 2\psi}{\sin^2 2\psi \cos^2 \psi}$$

Опыт в большинстве случаев дает ряд относительных величин интенсивностей рефлексов. Поэтому вычисленные интенсивности нужно приводить к той же относительной шкале, т.е. их вычисление следует производить с точностью до общего постоянного множителя по формуле

$$I \sim |F|^2 g(\nu) P.$$

### 3.2. Порядок проведения вычислений

Исходными данными являются длина волны излучения, диаметр камеры и структура кристалла (постоянная решетки  $a$ , координаты и род частиц в элементарной ячейке — базис структуры).

Как известно, в дифракции участвует конечное число семейств кристаллографических плоскостей ( $hkl$ ). Для этих семейств величины межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  не могут быть меньше половины длины волны применяемого излучения. Нетрудно еще показать, что для плоскостей, участвующих в дифракции, должно выполняться условие

$$h^2 + k^2 + l^2 \leq \frac{4a^2}{\lambda^2}.$$

Теперь можно написать все мыслимые комбинации трех целых чисел  $hkl$ , удовлетворяющих последнему условию. Их следует расположить в порядке возрастания величины  $Q = h^2 + k^2 + l^2$ . По формулам, приведенным в работе I, вычисляются межплоскостные расстояния, значения  $\sin \nu$  и углы скольжения  $\nu$ .

Далее переходят к вычислению интенсивностей. Атомные множители  $f\left(\frac{\sin \nu}{\lambda}\right)$  даны в соответствующих таблицах. Предварительно должны быть вычислены величины  $\frac{\sin \nu}{\lambda}$ . Полученные числовые значения атомного множителя вносятся в выведенное ранее расчетное выражение для структурной амплитуды. Найденные величины последней возводятся в квадрат, тем самым находятся величины структурного множителя  $|F|^2$ . Числовое значение геометрического множителя, т.е. функция  $\frac{1 + \cos^2 2\nu}{\sin^2 \nu \cos \nu}$ , а также

множитель повторяемости  $P$  берутся из таблиц. Величина множителя повторяемости в таблице дана в зависимости от лауэвского класса рассматриваемой структуры и от типа тройки индексов ( $hkl$ ). Затем вычисляются значения  $I$  в произвольных единицах. Полученные таким образом числа делятся на наибольшее из них. В результате получаются относительные интенсивности, выражаемые правильными дробями (наибольшая интенсивность равна единице). Переход к процентному выражению для относительных интенсивностей достигается умножением этого ряда чисел на 100.

При расчетах в этой работе требуются три значащих цифры, и поэтому вычисления удобнее всего выполнять с помощью обычной двадцатипятисантиметровой логарифмической линейки.

Полученные таким образом результаты вычисления сравниваются с экспериментально найденными относительными интенсивностями и межплоскостными расстояниями. Определение этих величин осуществляется на дифрактометре УРС-50 ИМ.

Форма записи работы следующая.

Работа ....

Вещество ....

Постоянная решетки в  $\text{Å}$  ....

Структурный тип решетки ....

Излучение ....

Базис структуры ....

Порядковый номер	$hkl$	$h^2 + k^2 + l^2$	$\sin \vartheta$	$\vartheta$	$\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = \frac{1}{2d}$	Атомная амплитуда		

Структурная амплитуда	$ F_{hkl} ^2$	$g(\nu^2)$	$\rho$
$F_{hkl}$			

$I_{\text{вч.}}$ в %	$I_{\text{табл.}}$ в %	$I_{\text{эксп.}}$ в %	$\frac{d}{\lambda}$ вч.	$\frac{d}{\lambda}$ табл.	$\frac{d}{\lambda}$ эксп.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ДЛИНЫ ВОЛНЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

##### З а д а н и е

Установить эффективную длину волны рентгеновского излучения путем определения коэффициента массового поглощения.

##### Об определении коэффициента линейного поглощения

Для определения коэффициента линейного поглощения необходимо измерить интенсивность рентгеновских лучей после того, как они пройдут слои толщиной  $d_1, d_2, d_3$ . Интенсивность пучка после прохождения слоев выражается следующим образом:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= I_0 e^{-\mu d_1} \\
 I_2 &= I_0 e^{-\mu d_2} \\
 I_3 &= I_0 e^{-\mu d_3}
 \end{aligned}
 \tag{4.6}$$

Разделим первое равенство на второе и второе на третье:

$$\frac{I_1}{I_2} = e^{-\mu(d_1-d_2)}$$

$$\frac{I_2}{I_3} = e^{-\mu(d_2-d_3)} \quad (4.7)$$

В этих выражениях имеется одно неизвестное —  $\mu$ . Прологарифмируем уравнения (4.6) и (4.7) и решим их относительно  $\mu$ . Из первого получим

$$\mu = \frac{\log \frac{I_1}{I_2}}{0,4343 d_1} \quad (4.8)$$

и еще 4 аналогичных выражения (в последнее вместо  $\log e$  подставлено его числовое значение 0,4343).

### Фотометр

Отношение интенсивностей определяем двумя путями: по почернению пленки и с помощью рентгенометра. Первая возможность рассматривалась в гл. II п.4, а вторую рассмотрим в работе 5. Для определения почернения пленки применяется микрофотометр. Принцип работы микрофотометра состоит в том, что световой поток постоянной интенсивности пропускается через исследуемое место пленки, после чего он падает на фотоэлемент, сила фототока которого измеряется гальванометром. Известно, что сила фототока пропорциональна интенсивности  $i$  падающего светового потока, а отклонение гальванометра  $\gamma$  пропорционально силе тока, проходящего через него. Следовательно, интенсивность светового потока пропорциональна отклонению гальванометра, из чего следует, что

$$\frac{i_0}{i} = \frac{\gamma_0}{\gamma} \quad (4.9)$$

В настоящей работе для определения почернения применяется микрофотометр МФ-2. Описание и рабочее руководство можно получить у руководителя практикума.

### Рентгеновский аппарат

Для получения рентгеновских лучей применяем аппарат УРПН-70-1. Принципиальная электрическая схема данного аппара-

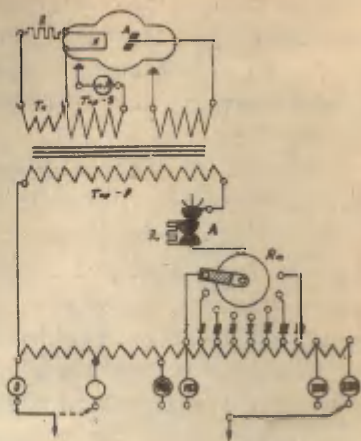
та приведена на рис. 27, где А — анод рентгеновской трубки;

Рис. 27. Электрическая схема рентгеновского аппарата УРПН-70-1.

К — катод;  $R$  — сопротивление в цепи катода, которое позволяет при смене трубок выбрать подходящий режим накала;  $T_K$  — трансформатор накала;  $T_{кр}$  — высоковольтный трансформатор с заземленной средней точкой;  $mA$  — миллиамперметр для измерения силы анодного тока;

$T_{кр}$  —  $P$  — первичная обмотка высоковольтного трансформатора;  $A_I$  — реле времени;  $R_a$  — ступенчатый переключатель для регулирования силы анодного тока. Из схемы видно, что применяемая в аппарате рентгеновская трубка служит одновременно и кенотроном. В случае использования этой схемы рентгеновские лучи могут возникать только в течение одного полупериода тока в цепи. Кроме того, в этой схеме отсутствует возможность независимого регулирования анодного тока и напряжения трубки, так как обмотка трансформатора накала катода составляет часть высоковольтной обмотки трансформатора. Накал катода и высокое напряжение включаются одновременно, а при увеличении напряжения увеличивается и анодный ток. Силу анодного тока можно регулировать ступенчатым регулятором ступенями по 2 — 3  $mA$ . Регулирование осуществляется изменением напряжения первичной обмотки высоковольтного трансформатора при помощи шагового переключателя  $R_a$ .

В блоке трансформатора находятся высоковольтный трансформатор и рентгеновская трубка типа 2-БДМ-75, заключенные в общий бак, залитый трансформаторным маслом. Масло служит изолирующей и теплопроводящей средой. Максимальное напряжение трансформатора  $\approx 85$  кВ.



На пульте управления находятся регулировочный автотрансформатор, шаговый переключатель, миллиамперметр и соединительные провода. Часть деталей заключена в металлическую коробку, на крышке которой располагаются миллиамперметр, ручка переключателя, контакты реле времени и контакты для подключения сети.

Реле времени обеспечивает возможность получения экспозиций длительностью 0,5 – 10 сек с точностью до  $\pm 0,5$  сек. Для выбора подходящего времени экспозиции нужно поворачивать диск реле против часовой стрелки до тех пор, пока подходящее деление шкалы не станет против стрелки на стационарной части. Для пуска реле необходимо нажать на включатель. Чтобы избежать возможной перегрузки в момент включения, в цепь первичной обмотки включается дополнительное сопротивление (на схеме обозначено  $R_1$ ). При полном нажиме на включатель это сопротивление закорачивается. Для предотвращения сгорания сопротивления  $R_1$  на включатель нужно нажимать сильно до полного упора. По истечении срока экспозиции ток прерывается автоматически.

Если время экспозиции выбрано по ошибке слишком большое, его можно уменьшить нажатием на боковую кнопку реле. Теперь контакты реле не замкнуты и рентгеновского излучения не возникает. Если нужна экспозиция длительностью более 10 сек, то диск реле необходимо поворачивать до тех пор, пока отметка "П" не совпадет со стрелкой. При нажиме на включатель механизм реле теперь не сработает, и для прерывания тока мы должны освободить включатель. Время экспозиции в этом случае измеряется секундомером.

При длительных экспозициях время работы аппарата и сила анодного тока не должны превышать соответственно 2,5 мин и 5 мА. Время между двумя последовательными включениями должно быть 10 мин.

При времени экспозиции до 10 сек необходимое время перерыва должно быть 2,5 мин.

### Ход работы

Возьмем кусок рентгеновской пленки, обернем ее в черную бумагу и уложим на основание рентгеновского аппарата. На пленку кладем комплект алюминиевых пластин. Один конец комплекта частично закрываем куском резины, содержащей свинец.

Подходящий для экспозиции анодный ток равняется 2 - 3 мА и время облучения 3 - 5 сек. Необходимую силу тока устанавливаем уже предварительно. Необходимые переключения производятся при выключенном аппарате!

После проявления, закрепления, промывки и сушки пленки определяем почернения с помощью микрофотометра. Каждая степень почернения замеряется 3 раза, а из этих результатов берем среднее значение.

Пусть свет, который проходит через необлученную часть пленки (покрытой свинцовой резиной), вызывает отклонение стрелки гальванометра на  $\gamma_0$ ; отклонение  $\gamma_0$  соответствует толщине слоя  $d_0$  и т.д., а незакрытой части пленки пусть соответствует отклонение  $\gamma_1$ . На основании вышеприведенных формул имеем:

$$S_0 = \log \frac{I_0}{I_0} = \log \frac{\gamma_0}{\gamma_0} = \beta I_0,$$

$$S_1 = \log \frac{\gamma_0}{\gamma_1} = \beta I_1 \quad \text{и т.д.}$$

9M - измерение  
S = lg

Разделив правые и левые части выражений одно на другое, получим:

$$\frac{I_0}{I_1} = \frac{S_0}{S_1}$$

$$\frac{I_0}{I_2} = \frac{S_0}{S_2} \quad \text{и т.д.}$$

Подставляя эти отношения интенсивностей в уравнение (4.8), получим ряд выражений для вычислений.

Например:

$$\mu = \frac{\log \frac{S_0}{S_1}}{0,4343 d_1},$$

$$\mu = \frac{\log \frac{S_0}{S_2}}{0,4343 d_2} \quad \text{и т.д.}$$

Толщину  $Al$ -пластин измеряем микрометром, проводя три измерения каждой толщины. Разделив значения линейных коэффициентов поглощения на плотность алюминия ( $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$ ), получим массовые коэффициенты поглощения, величины которых немного отличаются друг от друга. Расхождения обусловлены тем обстоятельством, что в более толстых слоях длинноволновое излучение поглощается уже в верхних слоях, в силу чего эффективная длина волны понижается.

Интенсивность рентгеновских лучей, не поглощенных алюминием, можно определить и с помощью рентгенметра. Пластины помещаем перед входным отверстием ионизационной камеры. Пусть показание рентгенметра при отсутствии алюминиевой пластины  $a_0$ , а при наличии пластины толщиной  $d_1$  —  $a_1$ . Поскольку измеряемое рентгенметром напряжение пропорционально силе ионизационного тока, а последний, в свою очередь, пропорционален интенсивности рентгеновских лучей, то

$$a_0 = \alpha I_0,$$

$$a_1 = \alpha I_1,$$

где  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности. Итак,

$$\frac{I_0}{I} = \frac{a_0}{a_1}.$$

Полученные отношения интенсивностей можно подставить в формулу (4.8) и вычислить величину  $\mu$ .

При измерениях особое внимание приходится обращать на поддержание постоянной величины анодного тока. Все данные измерений и результаты вычислений следует оформить в виде таблицы.

## 5. ИЗМЕРЕНИЕ МОЩНОСТИ ДОЗЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОМЕТРА

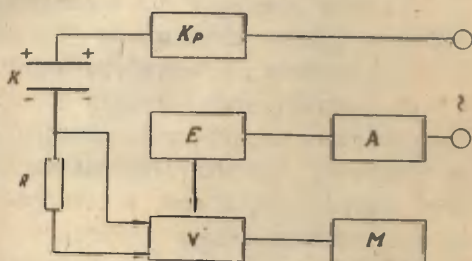
### З а д а н и е

Определить рентгенометром мощность дозы рентгеновского излучения.

### Ход работы

Рентгенометр применяется для определения интенсивности рентгеновского излучения. Блок-схема рентгенометра приведена на рис. 28, где  $K_p$  - выпрямитель высокого напряжения,  $K$  - конденсатор,  $R$  - высокоомное сопротивление,  $E$  - электронный стабилизатор,  $A$  - выпрямитель,  $V$  - усилитель постоянного тока,  $M$  - измерительный прибор.

Рис. 28. Блок-схема рентгенометра.



Основные положения работы прибора следующие. Рентгеновские лучи проходят

между пластинами конденсатора  $K$  и ионизуют находящийся там воздух. Под воздействием электрического поля возникает ионизационный ток, величина которого пропорциональна интенсивности рентгеновского излучения. Ионизационный ток проходит по высокоомному сопротивлению  $R$ , напряжение на котором подается на усилитель  $V$  и измеряется измерительным прибором  $M$ . Высоковольтный выпрямитель  $K_p$  нужен для создания постоянного электрического поля между обкладками конденсатора. Выпрямитель  $A$  и электронный стабилизатор  $E$  обеспечивают устойчивую работу усилителя.

Аппаратура состоит из трех частей: регистрирующего уст-

ройства, электрометрической лампы вместе с высокоомными сопротивлениями и ионизационной камеры. При эксплуатации рентгенометра нужно помнить следующее.

1. Перед включением аппарата в сеть необходимо проверить исправность штеккеров кабелей. Переключатель диапазонов установить в положение IV.

2. После переключения тумблера "Сеть" в положение "Вкл" должна зажечься сигнальная лампочка.

3. Стабилизация аппаратуры продолжается 10 - 15 мин.

4. После включения тумблера "Контроль-Прибор" в положение "Прибор" нужно добиться нулевого положения стрелки измерительного прибора при помощи регулятора "Установка нуля".

5. После установки нуля включаем тумблер "Контроль-Прибор" в положение "Контроль". Измерительный прибор должен показывать **80 (+ 10%) делений**.

6. Если контроль устанавливает исправность прибора, переключаем тумблер в положение "Прибор" и производим измерения. Чувствительность прибора  $3 \cdot 10^{-3}$  в/дел.

Для определения мощности дозы излучения необходимо знать величину заряда, возникающего за 1 сек в одном см<sup>3</sup>.<sup>1</sup> Это возможно, если известна величина ионизационного тока и объем камеры (т.е. объем, в котором происходит ионизация). Для нахождения величины ионизационного тока нужно измеренное падение напряжения разделить на величину соответствующего сопротивления.

---

<sup>1</sup>Единицей дозы рентгеновского излучения является "рентген". Это такая доза рентгеновского излучения, при которой сопряженная корпускулярная эмиссия на  $1,293 \cdot 10^{-6}$  килограммов воздуха производит в воздухе ионы, несущие заряд, равный

$\frac{1}{10} \cdot c$  кулона каждого знака, где  $c$  - числовое значение скорости света в вакууме в метрах в секунду.

(Число  $1,293 \cdot 10^{-6}$  представляет значение массы в килограммах  $10^{-6}$  кубического метра атмосферного воздуха, при температуре 0°C и давлении 101325 ньютонов на квадратный метр.)

I	диапазону	соответствует	сопротивление	$10^{10} \Omega$
II	"	"	"	$10^9 \Omega$
III	"	"	"	$10^8 \Omega$
IV	"	"	"	$10^7 \Omega$

Величина рабочего объема камеры  $30 \text{ см}^3$  или  $3 \text{ см}^3$ , в зависимости от размера отверстия, находящегося на передней стенке камеры. Вычислив возникший за I сек в  $1 \text{ см}^3$  заряд, можно по определению рентгена найти мощность дозы.

Измерения проводятся при трех значениях анодного тока. Каждое измерение повторяется 3 раза. Результаты измерения и вычисления представляются в виде таблиц.

## 6. ЭЛЕКТРОНОГРАФ

### З а д а н и е

Целью работы является ознакомление с электронографом, изготовлением препаратов, получением электронограмм и определением длины волны электронов. По снятым электронограммам следует провести фазовый анализ вещества препарата.

#### 6.1. Введение

Каждой частице, масса которой  $m$  и скорость движения  $v$ , по теории де Бройля соответствует определенная длина волны. Длина волны  $\lambda$  определена уравнением де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где  $h$  — постоянная Планка. Явление дифракции электронов полностью подтверждает концепцию де Бройля. Скорость движения электронов зависит от ускоряющего напряжения  $U$  следующим образом:

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}},$$

где  $e$  — заряд электрона. Подставив это выражение скорости в уравнение де Бройля и учитывая значение постоянных, получим для определения длины волны следующую формулу

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emU}} = \frac{12,225}{\sqrt{U}} (\text{Å}), \quad (4.9)$$

где напряжение  $U$  измерено в вольтах. Электронам с ускоряющим напряжением 100 - 150 в соответствует длина волны  $\lambda \approx 1 \text{ Å}$ . Эта величина одного порядка с длиной волны характеристического рентгеновского излучения. Длина волны электронов, ускоренных напряжением 30 - 40 кВ, составляет примерно 0,06 Å.

В кристалле может происходить дифракция как медленных (ускоряющее напряжение от десятков до нескольких сотен вольт), так и быстрых электронов. При использовании медленных электронов для получения дифракционной картины поверхность исследуемого кристалла должна быть совершенно свободной от абсорбированных молекул газа, поскольку медленные электроны не проникают в кристалл, а отражаются от его поверхности. Чистую поверхность можно создать только в высоком вакууме (давление  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  Н/м<sup>2</sup>). Но получение такого вакуума связано с серьезными экспериментальными затруднениями. Быстрые же электроны способны проникать через значительную толщину вещества (до 500 Å), поэтому в дальнейшем будут рассмотрены только вопросы, связанные с дифракцией быстрых электронов.

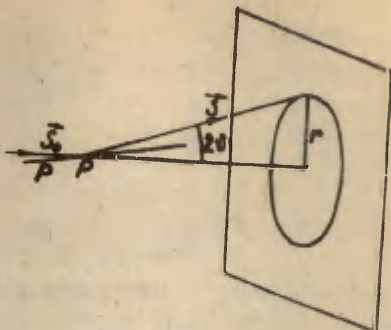
На электронограмме, полученной с поликристаллической пленки, дифракционные максимумы имеют вид концентрических колец. Каждому дифракционному кольцу соответствует определенное семейство атомных плоскостей с индексами  $(hkl)$ . Из рис. 29 видно, что

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{r}{L},$$

где  $r$  - радиус дифракционного кольца,  $L$  - расстояние между препаратом (PP) и фотопластинкой,  $\vartheta$  - угол дифракции,  $\vec{S}_0$  и  $\vec{S}$  - волновые векторы падающих и рассеянных электронных волн. Поскольку  $\vartheta$  мало ( $5 - 6^\circ$ ), то

$$\operatorname{tg} 2\vartheta \approx \sin 2\vartheta \approx 2 \sin \vartheta.$$

Рис. 29. К объяснению возникновения дифракции электронов.



Итак,

$$2 \sin \nu' = \frac{z}{L}.$$

Подставив в уравнение Вульфа-Брэгга на место  $2 \sin \nu'$  равную ей величину  $\frac{z}{L}$ , получим

$$n \lambda = \frac{z d}{L}$$

и

$$d' = \frac{d}{n} = \frac{L \lambda}{z},$$

где под  $d$  понимаем действительное расстояние между атомными плоскостями.

Полученное выражение позволяет вычислить  $d$  с точностью до 0,2 - 0,3 %.

Для вычисления межплоскостного расстояния, помимо радиуса дифракционного угла, нам необходимо знать также значения величин  $L$  и  $\lambda$ . Точное определение величины  $\lambda$  довольно сложно, поскольку оно требует весьма точного определения ускоряющего напряжения. Трудности возникают также при точном определении расстояния между фотопластинкой и препаратом  $L$ . В силу этих осложнений часто отказываются от их отдельного экспериментального определения, а находят их вместе как постоянную электронографа. Для этого с вещества с известными межплоскостными расстояниями снимается электронограмма, измеряются диаметры дифракционных колец и вычисляется величина  $2L\lambda$  ( $L\lambda$  называется постоянной электронографа)  $\nu$ :

$$2L\lambda = (2r)d'.$$

Затем фотографируется дифракционная картина исследуемого вещества. При стабилизированном ускоряющем напряжении можно считать постоянную электронографа известной.

Обозначим межплоскостное расстояние неизвестного вещества через  $d_1$ , тогда

$$d_1 = \frac{2L\lambda}{2r_1}, \quad (4.10)$$

где  $2r_1$  - диаметр дифракционного кольца. Полученное выражение и применяем для фазового анализа неизвестного вещества.

### 6.2. Описание электронографа

Принципиальная схема электронографа приведена на рис. 30. Основными частями являются: катод (2), анодная диафрагма (4), диафрагмы (5) и (6), магнитная линза (7), флуоресцирующий экран или фотопластинка (9). Источником электронов служит V-образная вольфрамовая проволока (диаметр 0,1 - 0,2 мм) (1). Электроны ускоряются в пространстве между катодом и заземленным анодом (4). Диафрагмы (5) и (6) вырезают из рассеянного пучка электронов параллельный пучок. Фокусировка пучка на экран (9) происходит магнитной линзой (7). На пути сфокусированного пучка ставится препарат (8), после прохождения через который и возникает дифракционная картина.

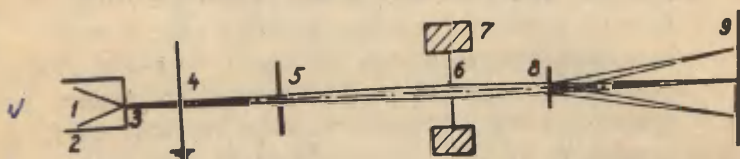


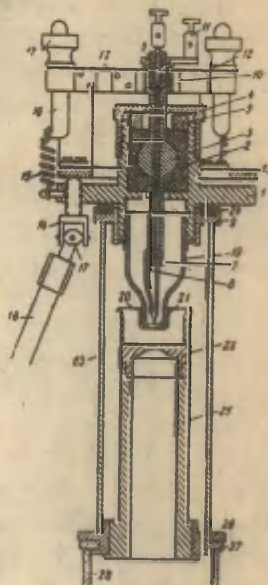
Рис. 30. Принципиальная схема электронографа.

В настоящей работе мы применяем электронограф, сконструированный Румшем. Наиболее ответственной частью электро-

нографа является, несомненно, катод. Разрез катода представлен на рис. 3I. Основной частью катода является корпус (I), в который впрессованы уплотненные резиной 2 электрода-держателя (7) и (8) для V-образной нити накала. К клеммам (6) и (II) подключается батарея для накала нити катода. Нить накала

Рис. 3I. Разрез катода электронографа.

окружена цилиндром (19), из которого через отверстие (21) выходят электроны. Цилиндр имеет относительно нити отрицательный потенциал (в несколько вольт), который вместе с объемным зарядом вокруг нити действует как короткофокусная электростатическая линза, дающая у отверстия уменьшенное изображение вершины нити накала. Это изображение при помощи магнитной линзы проектируется на экран. Юстировка нити накала относительно отверстия производится эбоновыми ручками (18) при включенном высоком напряжении. Катодная часть соединена с анодной резиновым уплотнителем (24). Катод, который во время работы находится под высоким напряжением, изолирован от заземленной анодной диафрагмы (22) стеклянным изолятором (23). Анодная часть присоединена к диафрагмам также через резиновый уплотнитель (27).



Дифракционную картину можно наблюдать на флуоресцирующем экране или, по желанию, зафиксировать на фотопластинке. Фотографирование производится на пластинку размерами 6 x 9 см. Кассета вмещает 6 пластинок, которые можно применять для фотографирования одну за другой, не нарушая герметичности системы.

### 6.3. Электрическая схема

Высокое напряжение. Принципиальная электрическая схема электронографа приведена на рис. 32. Наиболее важна высоковольтная часть. Для питания первичной обмотки высоковольтного трансформатора  $K_p$  применяется напряжение, стабилизированное феррорезонансным стабилизатором  $F$ . Регулирование осуществляется автотрансформатором  $A$ . Один конец вторичной обмотки высоковольтного трансформатора заземлен. Переменное напряжение выпрямляется кенотроном  $K$ . Выпрямленное напряжение стабилизируется электронным стабилизатором  $E_{st}$ . Снятым с электронного стабилизатора током заряжается высоковольтный конденсатор  $K_n$  большой емкости, параллельно которому подключается электронограф  $E$  с воздушным выключателем (7). Корпус электронографа заземлен.

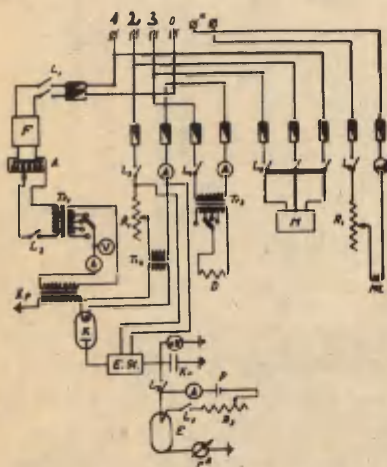


Рис. 32. Принципиальная электрическая схема электронографа.

Нагревание катода производится током аккумулятора  $P$ , для контроля силы тока применяется амперметр  $A$ . Силу тока можно регулировать реостатом  $R_s$ . Когда  $L_1$  включен, катодная часть находится под высоким напряжением и прикосновение к ней опасно для жизни. Регулировать силу тока накала катода можно лишь при открытых выключателях  $L_1$  и  $L_2$ ! Рабочее напряжение электронографа составляет 35 - 40 кВ. Стабильность ускоряющего напряжения примерно 0,1%.

Другие детали электрической схемы. Трансформатор  $T_{22}$  вместе с реостатом  $R_1$ , выключателем  $L_3$  и амперметром А образуют цепь накала кенотрона К. Включение электронного стабилизатора происходит одновременно с включением накала кенотрона.

Понижающий трансформатор  $T_{23}$  питает нагревательный элемент диффузионного насоса  $D$  — сила тока через него составляет 3,5 — 4,0 А. Выключателем  $L_5$  вводится в действие мотор форвакуумного насоса. При помощи выключателя  $L_6$  замыкается цепь питания фокусирующей магнитной линзы  $ML$ . Реостатом  $R_2$  регулируется сила тока, что в свою очередь изменяет напряженность фокусирующего магнитного поля и, таким образом, влияет на качество фокусировки. Величина тока измеряется миллиамперметром  $mA$ . Для питания магнитной линзы применяется аккумулятор большой емкости.

#### 6.4. Вакуумная система

Вакуум в электронографе создается форвакуумным насосом ВН-46Г и масляным диффузионным насосом МА-40. Эти насосы обеспечивают необходимый для работы электронографа "темный вакуум" ( $\approx 10^{-2}$  Н/м<sup>2</sup>).

#### 6.5. Изготовление препаратов

Выше мы упоминали, что при применении быстрых электронов для получения дифракционной картины наиболее подходящей толщиной препарата является 200 — 500 Å. В случае, если толщина препарата равна примерно  $10^3$  Å, интенсивность фона, создаваемого некогерентно рассеянными электронами, настолько велика, что отделение дифракционных линий от фона не представляется возможным. Только немногие вещества допускают изготовление слоев отмеченной выше наиболее подходящей толщины без подложек (например, золото). В большинстве случаев исследуемое вещество тем или иным способом наносится на подложку. Например, это можно осуществить путем испарения в вакууме, осаждения из слабого раствора или же осаждения из суспензии.

Толщина подложки не должна превышать  $100 \text{ \AA}$ , чтобы не появился посторонний фон, уменьшающий резкость дифракционных колец. Подложка должна быть аморфной, чтобы не возникли посторонние дифракционные кольца. Помимо этого, подложка должна быть легко изготавливаемой. Этим требованиям удовлетворяют подложки, изготовленные из целлулоида.

Изготовление пленок для подложек. Носителями пленок являются кусочки медной сетки диаметром  $\approx 8 \text{ мм}$ . Перед нанесением пленок сетки следует промыть дистиллированной водой, прополоскать в ацетоне и спирте, а затем высушить. Для изготовления пленок применяем следующую установку (рис. 33). В воронку  $L$  помещено основание  $A$ , в котором имеются малые отверстия. На основание помещаем покрываемые пленкой сетки и заполняем воронку дистиллированной водой. Вносим на поверхность воды капельку раствора целлулоида (0,5 %-ный раствор нитроцеллулозы в амилацетате). Капелька под действием сил поверхностного натяжения расплывается и покрывает водную поверхность тонким равномерным слоем. Толщина слоя в случае большой поверхности зависит от величины капельки. Выбирая капельки соответствующего размера, легко получить слой толщиной  $100 \text{ \AA}$ . Амилацетат в течение нескольких минут испаряется, после чего можно выпустить воду, открывая зажим  $K$ . Образовавшаяся пленка покрывает сетки. Концом иглы отделяем сетки и помещаем препараты сушиться на фильтровальную бумагу. После просушки пленка готова к употреблению.

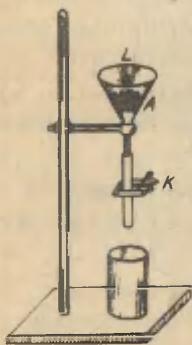
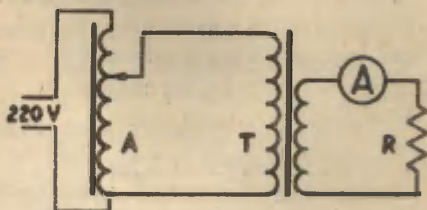


Рис. 33. Установка для изготовления пленок.

Нанесение исследуемого вещества на подложку вакуумным испарением. Исследуемое вещество испаряется на подложку в электронографе. Для этого в один из тиглей помещаем немного вещества. Восемь изготовленных подложек укладываются в соответствующие гнезда держателя препаратов. Держатель

тиглей и держатель препаратов устанавливаем в соответствующие отверстия электронографа. При помощи форвакуумного и диффузионного насосов создаем "темный" вакуум (пробник **Тесла** не создает в трубке свечения). Для испарения собираем электрическую схему, показанную на рис. 34.

**Рис. 34.** Электрическая схема для испарения порошка.



На этой схеме

A - автотрансформатор,  
T - трансформатор тока и R - тигель.

После достижения необходимого вакуума включаем автотрансформатор в цепь и медленно повышаем напряжение. Силу тока через тигель увеличиваем до тех пор, пока тигель не начнет слабо светиться. На амперметре замечается соответствующая величина тока. Пару секунд испаряем вещество, затем выключаем ток и контролируем качество полученного слоя электронным пучком. Если дифракционные кольца отсутствуют или очень слабы, нужно повторить процедуру испарения, увеличив время испарения. Затем снова проверяем качество картины. Эта процедура продолжается до тех пор, пока мы не получим отчетливую дифракционную картину.

**Метод выпаривания.** Изготавливаем 1%-ный раствор *NaCl* или глюкозы. Пипеткой наносим каплю раствора на пленку. После испарения воды препарат готов для установки в электронограф.

### 6.6. Ход работы

1. Изготавливаем вышеописанным методом подложки и устанавливаем их на держателе препаратов.

2. В один тигель помещаем исследуемое вещество для испарения. Вычисляем количество вещества для препарата толщиной 500 Å, исходя из предположения, что испарение происходит из точечного источника. Расстояние между подложкой и

тигелем 2 см.

3. После установки в электронограф держателей препаратов, тигля и проверки состояния вакуумных кранов включаем форвакуумный насос.

4. Для контроля вакуума применяем пробник Тесла. Когда цвет свечения в стеклянной трубке становится серовато-синим, включаем нагревательный элемент диффузионного насоса.

5. После достижения "темного" вакуума включаем накал кенотрона.

6. Включение высокого напряжения производится только тогда, когда оператор сидит.

7. Сначала включение производим на низких напряжениях. С помощью автотрансформатора напряжение увеличивается до 100 - 120 В в первичной обмотке.

8. Когда вершина нити накала находится точно над отверстием в катоде, на экране появляется круглый, диаметром  $\approx 3 - 4$  мм светящийся диск. При надобности регулируем расположение нити накала с помощью эбонитовых стержней.

9. Включаем магнитную линзу и реостатом  $R_2$  регулируем величину тока так, чтобы точка на экране имела минимальные размеры.

10. Под электронный пучок подставляем одну из подложек и проверяем качество картины (не слишком ли сильный фон).

II. После выключения высокого напряжения и накала катода изготавливаем путем испарения препарат так, как было указано выше.

12. Дифракционную картину хорошего препарата фотографируем. Длительность экспозиции - 1 - 2 секунды. При фотографировании нужно следить за тем, чтобы при повороте экрана не сдвинулась с места фотопластинка и чтобы свет из помещения через окошки не попал в электронограф.

13. После фотографирования экран поворачивается в прежнее положение.

14. Закрываем кран высокого вакуума и кран между форвакуумным и диффузионным насосами. Выключаем форвакуумный насос. Впускаем в электронограф воздух.

Экспонированные пластинки проявляем.

15. На измерительном микроскопе Мир-12 измеряем диаметры дифракционных колец и вычисляем значение ускоряющего напряжения, зная, что  $L = 395$  мм. Межплоскостные расстояния исследуемого вещества следует взять из таблиц.

В! Высокое напряжение можно включать только воздушным выключателем. Категорически воспрещается включение электронографа на более длительное время, чем это необходимо для наблюдений и фотографирования.

## У. П Р И Л О Ж Е Н И Я

### 1. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С РЕНТГЕНОВСКИМИ УСТАНОВКАМИ И ЭЛЕКТРОНОГРАФОМ

Рентгеновские установки и электронограф относятся к числу высоковольтных аппаратов, и на них распространяются все требования техники безопасности по эксплуатации высоковольтных установок. В рентгеновских установках и электронографе часть аппаратуры находится под напряжением в 25 - 50кV и располагается в непосредственной близости от работающего.

Самостоятельно на рентгеновских установках и электронографе разрешено работать персоналу кафедры и студентам, которые

- 1) инструктированы о правилах безопасности,
- 2) знакомы с инструкцией по эксплуатации рентгеновских установок,
- 3) имеют разрешение от врача и
- 4) сдали экзамен перед квалифицированной комиссией.

Студентам, не имеющим права самостоятельной работы, разрешается пребывать в помещениях с вышеупомянутыми установками только совместно с преподавателем, не более чем 2 - 3 студента на одного преподавателя. Работать на рентгеновской установке (электронографе) разрешено не менее чем двоим экспериментаторам; у одного из них должно иметься удостоверение о сдаче соответствующего экзамена. Последний отвечает за точное выполнение предписаний по технике безопасности. Одному человеку работать на рентгеновской установке (электронографе) запрещается.

При работе рентгеновской установки опасно для жизни касаться: верхней стеклянной части рентгеновской трубки, цоколя рентгеновской трубки, цоколя соединяющего кабеля, всех деталей и высоковольтных установок, находящихся под защитой.

До включения рентгеновской установки необходимо  
1) проконтролировать охлаждающую систему и 2) проверить,

находятся ли в начальном положении ручки реостата накала и коммутатора на пульте управления.

При проведении работ, связанных со структурным анализом, нужно помнить, что рентгеновские лучи разрушающе действуют на человеческий организм, поэтому при всех предварительных работах рентгеновская установка должна быть выключена. При установке рентгеновской камеры человек оказывается в зоне действия рентгеновского излучения, поэтому он должен действовать так, чтобы прямое излучение не попадало ни на одну часть его тела.

Применяйте специальную защитную одежду: перчатки из резины, содержащей свинец, и очки из свинцового стекла!

Запрещается одновременная установка нескольких камер при работающей трубке. Неработающие окошки трубки закрываются свинцовыми обкладками.

Сотрудникам лаборатории и студентам пребывание в помещении с работающими рентгеновскими трубками запрещено.

При работе с электронографом опасно для жизни касаться всех частей катода, находящихся над изолятором или на изолированном основании, и высоковольтной установки.

При работе на электронографе

1) юстировку катода, равно как и включение тока накала катода, следует производить только с помощью изолирующих стержней;

2) при включении высокого напряжения работающий должен сидеть;

3) высокое напряжение включать только на время просмотра (экспозиции);

4) строго воспрещается оставлять включенный электронограф без присмотра.

2. ТАБЛИЦА МАССОВЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Длина волны (Å)	$\mu_m$	Длина волны (Å)	$\mu_m$
0,130	0,186	0,380	0,950
0,146	0,195	0,417	1,170
0,158	0,208	0,424	1,23
0,175	0,228	0,476	1,74
0,184	0,246	0,485	1,77
0,200	0,270	0,497	1,90
0,220	0,300	0,560	2,60
0,260	0,402	0,631	3,73

3. ТАБЛИЦА ЗНАЧЕНИЙ  $hkl$  И  $h^2+k^2+l^2$

$h^2+k^2+l^2$	$h k l$		
	Примитивная решетка P	Объемноцентри- рованная решет- ка I	Гранецентриро- ванная решетка F
1	100		
2	110	110	
3	111		111
4	200	200	200
5	210		
6	211	211	
8	220	220	220
9	300, 221✓		
10	310	310	
11	311		311
12	222	222	222
13	320		
14	321	321	
16	400	400	400
17	410, 322		
18	411, 330	411, 330	
19	331		331
20	420	420	420
21	421		
22	332	332	
24	422	422	422
25	500, 430		

$h^2 + k^2 + l^2$	$h k l$		
	Примитивная решетка P	Объемноцентри- рованная решет- ка I	Гранецентриро- ванная решетка F
26	510, 431	510, 431	
27	511, 333		511, 333
29	520, 432		
30	521	521	
32	440	440	440
33	522, 441		
34	530, 433	530, 433	
35	531		531
36	600, 442	600, 442	600, 442
37	610		
38	611, 532	611, 532	
40	620	620	620
41	621, 540, 443		
42	541	541	
43	533		533
44	622	622	622
45	630, 542		
46	631	631	
48	444	444	444
49	700, 632		
50	710, 550, 543	710, 550, 543	
51	711, 551		711, 551
52	640	640	640
53	720, 641		
54	721, 633, 552	721, 633, 552	
56	642	642	642
57	722, 544		
58	730	730	
59	731, 553		731, 553
61	650, 543		
62	732, 651	732, 651	
64	800	800	800
65	810, 740, 562		
66	811, 741, 554	811, 741, 554	
67	733		
68	820, 644	820, 644	820, 644
69	821, 742		
70	653	653	
72	822, 660	822, 660	822, 660
73	830, 661		
74	831, 750, 743	831, 750, 743	
75	751, 555		751, 555
76	662	662	662
77	832, 654		
78	752	752	
80	840	840	840
81	900, 841, 744, 663		

$h^2+k^2+l^2$	h k l		
	Примитивная решетка P	Объемноцентри- рованная решет- ка I	Гранецентриро- ванная решетка F
82	910, 833	910, 833	
83	911, 753		911, 753
84	842	842	842
85	920, 760		
86	921, 761, 655	921, 761, 655	
88	664	664	664
89	922, 850, 843, 762		
90	930, 851, 754	930, 851, 754	
91	931		931
93	852		
94	932, 763	932, 763	
96	844	844	844
97	940, 665		
98	941, 853, 770	941, 853, 770	
99	933, 771, 775		933, 771, 755
100	1000, 860		1000, 860

#### 4. МЕЖПЛОСКОСТНЫЕ РАССТОЯНИЯ ДЛЯ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

В этой таблице приведены для некоторых веществ меж-  
плоскостные расстояния, соответствующие пяти наиболее интен-  
сивным линиям. Межплоскостные расстояния для данного вещест-  
ва представлены в порядке их уменьшения. Разные вещества на-  
ходятся в таблице по порядку уменьшения наибольшего межплос-  
костного расстояния.

При пользовании таблицей приходится выписывать меж-  
плоскостные расстояния пяти наиболее интенсивных линий, вы-  
бирать из них линию с наибольшим межплоскостным расстоянием  
и с этого начинать определение вещества. Если межплоскостные  
расстояния всех пяти линий в пределах ошибок эксперимента  
совпадают с соответствующими значениями в таблице, то уста-  
новление вещества правильное.

7,0	3,43	2,62	2,27	1,90	PbI <sub>2</sub>
4,25	3,35	1,82	1,54	1,375	SiO <sub>2</sub> (α-кварц)

4,19	3,63	2,568	2,190	2,098	NH <sub>4</sub> I
4,12	2,917	2,062	I,844	I,683	CaCl
4,08	3,53	2,50	2,03	I,58	KI
4,06	2,87I	2,345	I,816	I,658	NH <sub>4</sub> Br
3,85	2,72	I,92	I,72	I,57	NH <sub>4</sub> Cl
3,85	3,59	3,39	2,22	2,02	NH <sub>4</sub> F
3,84	2,717	2,218	I,718	I,568	TlCl
3,80	3,29I	2,327	I,900	I,472	RbCl
3,75	2,294	I,956	I,489	I,325	$\alpha$ -Sn
3,74	3,236	2,289	I,95I	I,868	NaI
3,67	2,595	2,119	I,642	I,498	RbI
3,67	3,18	2,25	I,9I	I,42I	BaS
3,583	3,357	3,160	2,068	I,76I	$\alpha$ -CdS
3,58	2,19	I,86	I,420	I,262	BaF <sub>2</sub>
3,55	2,513	2,05I	I,776	I,343	Ba
3,536	3,062	2,165	I,768	I,369	PbSe
3,44	2,96	2,09	I,79	I,329	NaBr
3,43	2,42	I,97	I,53	I,400	RbBr
3,429	2,969	2,099	I,790	I,327	PbS
3,36	2,90	2,06	I,756	I,189	$\beta$ -CdS
3,309	3,128	2,925	I,91I	I,764	$\alpha$ -ZnS
3,29	2,33	I,89	I,64	I,468	KBr
3,285	2,012	I,716	I,306	I,1615	CuBr
3,28	2,35	2,27	I,86	I,440	Bi
3,266	2,000	I,706	I,298	I,1547	Ge
3,265	2,23I	2,067	I,71I	I,635	MgF <sub>2</sub>
3,258	2,82I	I,994	I,628	I,26I	NaCl
3,23	I,58	I,290	I,000	0,846	W
3,230	2,284	I,865	I,615	I,22I	CsI
3,203	2,774	I,962	I,673	I,602	AgCl
3,20	2,75	I,95	I,66	I,59	BaO
3,16	I,93	I,65	I,370	I,117	CaF <sub>2</sub>
3,138	I,920	I,638	I,246	I,1083	Si
3,13	2,2I	I,8I	I,57	I,40I	KCl
3,127	2,710	I,915	I,633	I,243	CuCl
3,123	2,705	I,912	I,633	I,240	$\beta$ -ZnS

3,II5	2,809	2,510	I,872	I,675	PbO
3,II	2,03	I,909	I,758	I,625	CoS
3,048	2,8I3	2,724	I,896	I,556	CuS
3,03	2,I5	I,750	I,520	I,356	CaBr
2,97	2,65	2,06	I,7I	I,32I	FeS
2,9I	2,79	2,05	2,0I	I,65	$\beta$ -Sn
2,886	2,04I	I,667	I,29I	I,I787	AgBr
2,85	2,47	I,74	I,490	I,428	Pb
2,84	2,00	I,63	I,268	I,I58	CaS
2,8I6	2,602	2,476	I,626	I,477	ZnO
2,8I3	I,989	I,779	I,624	I,407	TIBr
2,80	2,58	2,34	I,5I	I,3I0	Cd
2,77	2,60	2,45	I,90	I,47I	Mg
2,76	2,39	I,69	I,445	I,07I	CaO
2,72	2,46	2,29	I,68	I,395	In
2,7I2	2,349	I,66I	I,4I6	I,355	CdO
2,70	2,42	2,2I	I,9I	I,63	FeS <sub>2</sub>
2,59	I,83	I,499	I,I60	I,060	MgS
2,556	2,34I	2,24I	I,728	I,336	$\alpha$ -Ti
2,53	2,I0	I,6I	I,483	I,092	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2,45	2,I2	I,50	I,28I	I,227	CoO
2,45	2,I2	I,5I	I,283	I,228	Cu <sub>2</sub> O
2,42	2,I0	I,485	I,2I3	0,940	MgO
2,37	2,I9	2,06	I,350	I,239	Be
2,36	2,04	I,445	I,232	I,I79	Ag
2,33	2,02	I,430	I,2I9	I,I68	Al
2,32	I,64	I,336	I,I58	I,035	NaF
2,27	I,956	I,385	I,I79	0,897	Pt
2,22	I,57	I,28I	0,995	0,84I	Mo
2,I82	I,920	I,250	I,I45	I,064	$\alpha$ -Co
2,I0	2,00	I,90	I,237	I,I70	$\beta$ -Mn
2,09	I,89	I,8I	I,74	I,2I0	$\alpha$ -Mn
2,08	I,8I	I,277	I,089	I,043	Cu
2,077	I,339	I,332	I,I72	I,I2I	Zn
2,052	I,I72	I,0I4	0,909	0,768	Cr
2,04	I,77	I,253	I,066	I,02I	$\beta$ -Co

2,03	I,76	I,244	I,061	0,808	N1
2,027	I,433	I,170	I,013	0,9064	$\alpha$ -Fe
I,97	I,79	I,73	I,328	I,137	Be

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Блохин, М.А., Физика рентгеновских лучей. ИТТЛ, М., 1953.
2. Хараджа, Ф.Н., Общий курс рентгенотехники. Энергетич.изд., М. - Л., 1956.
3. Уманский, М.М., Аппаратура рентгеноструктурных исследований. Изд. физико-матем. лит., М., 1960.
4. Гинье, А., Рентгенография кристаллов. Изд. физико-матем. лит., М., 1960.
5. Азаров, Л., Бургер, М., Метод порошка в рентгенографии. ИЛ, М., 1961.
6. Миркин, Л.И., Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Изд. физико-матем. лит., М., 1961.
7. Пинскер, З.Г., Дифракция электронов. Изд. АН СССР, М.-Л., 1949.
8. Вайнштейн, Б.К., Структурная электронография. Изд. АН СССР, М., 1956.

## О г л а в л е н и е

Предисловие .....	3
I. Введение	
1. Возникновение рентгеновского излучения .....	4
2. Непрерывный спектр .....	5
3. Характеристический спектр .....	6
4. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом .....	II
II. Рентгентехника	
1. Рентгеновские трубки .....	18
2. Рентгеновские аппараты .....	2I
3. Рентгеновская пленка и ее обработка .....	23
4. Определение интенсивности рентгеновских лучей	24
III. О дифракции рентгеновских лучей	
1. Кристаллическая решетка .....	28
2. Кристаллографические индексы .....	3I
3. Дифракция рентгеновских лучей .....	33
4. Дифракция в сложной кристаллической структуре	38
5. Об определении длины волны рентгеновских лучей	40
IV. Практические работы	
1. Получение рентгенограммы методом порошка и ее индицирование .....	42
2. Графическая расшифровка рентгенограммы порошка кристаллов, принадлежащих к гексагональной и тетрагональной сингониям .....	55
3. Вычисление дифракционной картины для заданной кристаллической структуры и излучения .....	66
4. Определение эффективной длины волны рентгеновского излучения .....	7I