

**РУКОВОДСТВО
ПО РЕНТГЕНОГРАФИИ
МИНЕРАЛОВ**

**РУКОВОДСТВО
ПО РЕНТГЕНОГРАФИИ
МИНЕРАЛОВ**

Учебно-методическое пособие



ИЗДАТЕЛЬСТВО
КАЗАНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1987

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Казанского университета

Авторский коллектив: Анатолий Михайлович Ануфриев,
Георгий Александрович Кривицкий,
Назым Минсаевич Низамутдинов,
Зуфар Ильяч Халитов

Научный редактор - проф. В.М. Винокуров

Рецензенты: канд. геол.-минерал. наук С.А. Волкова,
докт. А.Н. Лиденко, докт. В.Г. Изотов

Пособие посвящено рентгенографическому методу диагностики минералов. Рассмотрены теоретические основы дифракции рентгеновских лучей на кристаллической структуре, описано устройство серийных рентгеновских дифрактометров общего назначения, приемы работы на них, техника безопасности, особенности приготовления порошковых препаратов минералов и методика расшифровки дифрактограмм.

Рассчитано на студентов университетов геолого-съемочной специальности.

075(02) - 87

© Издательство Казанского университета, 1987 г.

ВВЕДЕНИЕ

Рентгенография минералов является одним из основных физических методов изучения вещественного состава твердых кристаллических объектов, слагающих литосферу. Она широко используется в производственных и научных организациях при решении самых разнообразных вопросов практически из всех областей геологической деятельности.

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллических решетках позволяет:

1. Устанавливать кристаллическую структуру химических соединений, включая минералы, т.е. определять пространственную группу и геометрические константы их элементарных ячеек, позиции и координаты структурных элементов - атомов или ионов - при заданном химическом составе. Это входит в круг задач собственно рентгеноструктурного анализа, требующего для своей реализации довольно сложного аппаратурного, методического и тематического обеспечения. Систематическая расшифровка кристаллических структур ведется уже более полувека и структурные мотивы практически всех основных породообразующих и рудных минералов в настоящее время известны. Поэтому прикладное значение рентгеноструктурного анализа в геологической практике сейчас невелико и связанные с ним вопросы нами рассматриваться не будут.

2. Проводить фазовый анализ, т.е. осуществлять диагностику минералов с точностью до минерального вида в природных или искусственных полиминеральных смесях. Это наиболее распространенный вид рентгенографических исследований, который может реализоваться на широко распространенных порошковых ди-

фрактометрах. Дифракционная картина поликристаллического (порошкового) объекта - положение дифракционных максимумов и соотношение их интенсивностей - составляет наиболее полную и объективную индивидуальную характеристику данного кристаллического вещества. Поэтому рентгенографическая диагностика минералов является единственным прямым диагностическим методом. Все остальные приемы, основанные на определении морфологических, физических, химических и кристаллооптических характеристик, косвенные и требуют для обоснования своей корректности в каждом конкретном случае рентгенографического контроля.

3. Осуществлять в относительно простых полиминеральных системах определение количественных соотношений присутствующих минеральных фаз, т.е. проводить количественный фазовый (минералогический) анализ. Роль этого вида исследований особенно велика при подсчете запасов месторождений многих полезных ископаемых, особенно нерудных, отработке оптимальных методик их обогащения и проведении минералогического картирования. Госкомитет по запасам (ГКЗ) сейчас уже не утверждает запасы месторождений полиметаллов, редких и радиоактивных элементов, глин, слюд, графита и ряда других ископаемых без данных количественного минералогического анализа.

4. Проводить типизацию минералов, т.е. диагностировать объекты с точностью до минеральной разновидности путем пропцессионального измерения метрики кристаллических решеток, что позволяет устанавливать положение объекта в ряду непрерывных твердых растворов, определения политипных модификаций и других структурных особенностей. Осуществление подобных операций требует, как правило, специальных методических приемов.

5. Исследовать вопросы структурного типоморфизма, определять характеристики тонких структурных особенностей минерала, зависящих от условий его генезиса: температуры, химизма среды, скорости кристаллизации и перекристаллизации и т.д. В каждом конкретном случае требуется применение специальных методических приемов и математического обеспечения. Подобный подход может использоваться при поисках слепых рудных тел, оценке уровня эрозионного вреза, масштабов оруднения, а также при разработке методов прогнозирования качества минерального сырья.

- 4 -

Особенно велика роль рентгенографии при изучении тонко-дисперсных минералов и горных пород - глин, цеолитизированных туфов, сливных и жэлваковых руд, асбестов и т.д., поскольку возможности визуальных кристаллооптических и спектроскопических методов диагностики и типизации в данном случае весьма ограничены. Довольно часто получение достоверных результатов требует компьютеризации рентгенографии с другими дифракционными методами (электронографией, электронной микродифракцией) либо с иными методами физики твердого тела: оптической, рентгеновской, ЯПР и радиоспектроскопией, локальным микроанализом, термографией, электронной микроскопией. Реализация соответствующих методик геологической службой страны регламентируется научным советом по методам минералогических исследований (НСОММИ) Министерства геологии СССР. Его решения о введении в действие новых методик либо запрещении старых являются обязательными для всех подразделений других министерств и ведомств, занимающихся изучением вещественного состава горных пород, минералов и руд.

В настоящее время рентгенографическими лабораториями располагают почти все крупные производственные и научные геологические организации. Они оснащены современными порошковыми рентгеновскими дифрактометрами общего назначения серии ДРОН, имеют штаты квалифицированных специалистов. Однако эффективное использование рентгенографии в геологической практике невозможно без существования прямого делового контакта между персоналом рентгеновской лаборатории и геологами любого профиля, выступающими в роли заказчиков, которые должны ясно представлять себе задачи, возможности и ограничения рентгеновской дифрактометрии, а также освоить саму процедуру выполнения анализов в такой степени, чтобы быть в состоянии самостоятельно участвовать в интерпретации полученных результатов. Эту главную цель и преследует курс "Рентгенография минералов", включенный в учебные программы геологических факультетов вузов.

I. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ТВОРЧИИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ
ЛУЧЕЙ

I.I. Атомная амплитуда

Атом можно рассматривать как систему непрерывно расположенных зарядов с плотностью $e \rho(\vec{r})$. Заряд в объеме dV равен $e \rho(\vec{r}) dV$, где e - заряд электрона.

Пусть на атом падает волна рентгеновского излучения с напряженностью электрического поля $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos[2\pi(\frac{\nu}{T} - \frac{R}{\lambda})]$, где T и λ - период колебания и длина волны, R - расстояние заряда e от источника рентгеновского излучения. Под действием волнового процесса заряд в каждом малом объеме становится источником вторичных волн - источником рассеянного излучения. Из электродинамики известно, что напряженность $E_{\text{вл}}$ электрического поля волны, рассеянной точечным зарядом e , определяется выражением

$$\vec{E}_{\text{вл}} = \frac{e^2 \vec{E}}{mc^2 R} \sqrt{\cos^2 \delta \cos^2 \Psi + \sin^2 \delta} = \vec{E}_0 e \cos[2\pi(\frac{\nu}{T} - \frac{R}{\lambda})]. \quad (1)$$

На рис. I показано взаимное расположение векторов $\vec{S}_0, \vec{S}, \vec{E}$. Единичные векторы \vec{S}_0 и \vec{S} указывают направления падающего и рассеянного рентгеновского луча соответственно, Ψ - угол между \vec{S}_0 и \vec{S} , δ - угол между вектором \vec{E} и плоскостью, параллельной к \vec{S}_0 и \vec{S} . Среднее во времени значение интенсивности рассеянного луча дается соотношением

$$J_{\text{вл}} = \frac{c E_{\text{вл}}^2}{8\pi} = \frac{c}{8\pi} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{E_0^2}{R^2} (\cos^2 \delta \cos^2 \Psi + \sin^2 \delta). \quad (2)$$

Однако рентгеновский луч является неполяризованным, угол δ принимает любое значение от 0 до 2π и при этом, как можно допустить, равновероятно. Принимая для интенсивности неполяризованного луча плотность вероятности равной $1/2\pi$, получим из (2) после усреднения по δ

$$J_{\text{вл}} = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{J_0}{R^2} \frac{1 + \cos^2 \Psi}{2}, \quad (3)$$

- 6 -

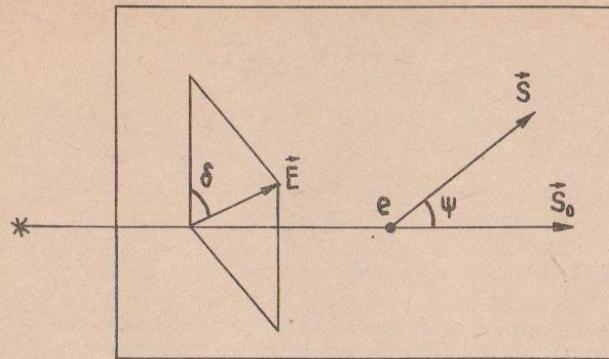


Рис. I.

где $J_0 = \frac{c E_0^2}{8\pi}$ - интенсивность падающего рентгеновского луча. Величина $P(\Psi) = \frac{1 + \cos^2 \Psi}{2}$ называется поляри-

зационным фактором. При увеличении угла наблюдения Ψ от 0 до Ψ_2 фактор $P(\Psi)$ уменьшается от 1 до $1/2$.

Заряд, равный $e \rho(\vec{r}) dV$, рассеивает волну с амплитудой $E_0 e \rho(\vec{r}) dV$. Для того чтобы найти амплитуду E_a результирующей волны, рассеянной атомом в данном направлении, сложим волны, рассеянные каждым объемом dV зарядов, учитывая разность их фаз Δ . Эта разность возникает вследствие разности хода лучей, проходящих через различные области (рис. 2, точки 0 и A) атома. Пусть точка 0 совпадает с ядром атома. Допустим, что фаза рассеянной волны в точке 0 равна нулю. $OB \perp S_0, AC \perp S$. Как видно из рис. 2, разность хода

$$\Delta l = OB - OD = 2 \cos \varphi_1 - 2 \cos \varphi_2 = (\vec{S}, \vec{S}) - (\vec{S}, \vec{S}_0) = (\vec{S}, \vec{S} - \vec{S}_0),$$

где $\varphi_1 = \angle AOB, \varphi_2 = \angle AOD; (\vec{S}, \vec{S}), (\vec{S}, \vec{S}_0)$ - скалярные произведения, $|\vec{S}| = |\vec{S}_0| = 1$

- 7 -

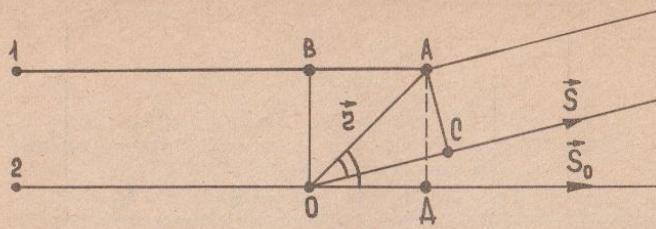


Рис.2.

Так как при изменении расстояния на λ фаза волны меняется на 2π , то разность фаз l , соответствующая разности хода Δl , равна

$$\Delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta l = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{z}, \vec{S} - \vec{S}_0) . \quad (4)$$

С целью упрощения расчетов обычно используют комплексную форму записи амплитуды волны с разностью фаз Δ

$$E_{0\lambda} f(\vec{z}) \exp[i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{z}, \vec{S} - \vec{S}_0)] dV . \quad (4a)$$

Результирующая комплексная амплитуда E_A волны, рассеянной атомом, равна

$$E_A = E_{0\lambda} \int_V f(\vec{z}) \exp[i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{z}, \vec{S} - \vec{S}_0)] dV = E_{0\lambda} f . \quad (5)$$

$$\text{Величина } f = E_A / E_{0\lambda} = \int_V f(\vec{z}) \exp[i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{z}, \vec{S} - \vec{S}_0)] dV \quad (5a)$$

называется атомной амплитудой. Она характеризует способность атома рассеивать падающую рентгеновскую волну.

Допустим, что атом имеет сферическую симметрию. Тогда, используя сферические координаты (рис.3) (φ, ψ, z), получим

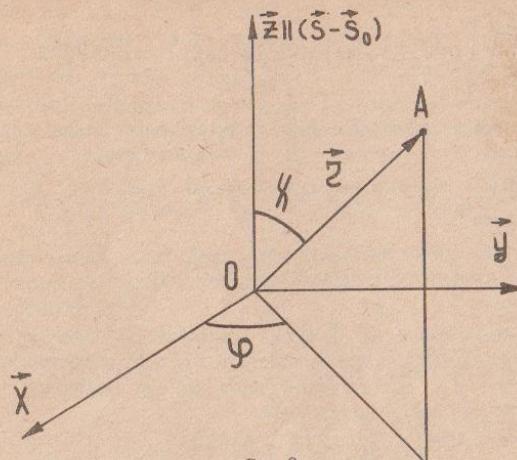


Рис.3.

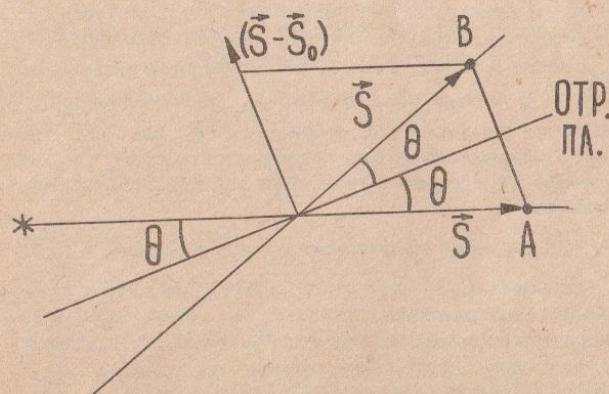


Рис.4.

$$\int = \int \int \int \rho(\vec{z}) e^{i \sin \theta} \exp[i \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta (\vec{s} - \vec{s}_0)] dz dy dx. \quad (6)$$

При сферической симметрии $\rho(\vec{z})$ зависит только от абсолютной величины \vec{z} вектора \vec{z} . Обозначим через $P = \frac{2\pi}{\lambda} |\vec{s} - \vec{s}_0|$. Выполняя интегрирование по переменным Ψ и θ , получим

$$\int = 4\pi \int_0^\infty \rho(z) z^2 \frac{\sin(Pz)}{Pz} dz. \quad (7)$$

Проведем между векторами \vec{s} и \vec{s}_0 плоскость перпендикулярно к вектору $(\vec{s} - \vec{s}_0)$. Эта плоскость делит угол между направлениями \vec{s} и \vec{s}_0 на равные части θ и называется отражающей плоскостью (рис.4). Тогда

$$|\vec{s} - \vec{s}_0| = AB = 2 \sin \theta, \\ P = \frac{2\pi}{\lambda} |\vec{s} - \vec{s}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} 2 \sin \theta. \quad (8)$$

Если $\theta = 0$, то $\int = \int (4\pi z^2) \rho(z) dz = \infty$, ∞ — порядковый номер элемента в таблице Д.И.Менделеева. При увеличении P или $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ \int уменьшается. Уменьшение \int и поляризационного фактора при увеличении угла наблюдения (θ или Ψ) вызывает уменьшение интенсивности рассеянной волны от $\Psi = 90^\circ$. Увеличение ∞ элемента увеличивает интенсивность рассеянной волны.

V I.2. Дифракция рентгеновских лучей в кристалле

Обозначим через $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ векторы, на которых строится ячейка Браве кристалла. Положение j -го атома (иона) в пределах ячейки определяется вектором: $\vec{z}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$, $1 \leq j \leq N$, где N — число атомов в объеме ячейки. Вся структуру можно получить параллельным перемещением ячейки на векторы: $\vec{s}_{\text{мир}} =$

- 10 -

$m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$, где (m, n, p) — тройка любых целых чисел. Положение j -го атома в ячейке (m и p) определяется вектором $\vec{z}_{j,\text{мир}} = \vec{z}_{\text{мир}} + \vec{z}_j$. Допустим, что для исходного узла решетки-точки 0 фаза комплексной амплитуды рассеянной волны равна нулю. Тогда разность фазы в точке $\vec{z}_{j,\text{мир}}$ равна

$$\Delta_{j,\text{мир}} = (\vec{z}_{j,\text{мир}}, \vec{s} - \vec{s}_0) = (\vec{z}_j, \vec{s} - \vec{s}_0) + (\vec{z}_{\text{мир}}, \vec{s} - \vec{s}_0). \quad (9)$$

Комплексная амплитуда E_K результирующей волны, рассеянной всем кристаллом, равна сумме комплексных амплитуд всех атомов в кристалле

$$E_K = E_{0\text{Эк}} \sum_{m=0}^{M_1-1} \sum_{n=0}^{M_2-1} \sum_{p=0}^{M_3-1} \sum_{j=1}^N f_j \exp[i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{z}_j, \vec{s} - \vec{s}_0)] \exp[i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{z}_{\text{мир}}, \vec{s} - \vec{s}_0)] = \\ = E_{0\text{Эк}} \left\{ \sum_{j=1}^N f_j \exp[i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{z}_j, \vec{s} - \vec{s}_0)] \right\} \left\{ \sum_{m=0}^{M_1-1} \sum_{n=0}^{M_2-1} \sum_{p=0}^{M_3-1} \exp[i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{z}_{\text{мир}}, \vec{s} - \vec{s}_0)] \right\}. \quad (10)$$

Числа M_1, M_2, M_3 связаны с размерами l_1, l_2, l_3 кристалла по кристаллографическим осям: $l_1 = 2M_1, l_2 = 2M_2, l_3 = 2M_3$.

Введем обозначения

$$F = \sum_{j=1}^N f_j \exp[i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{z}_j, \vec{s} - \vec{s}_0)] \quad (II)$$

$$\Phi = \sum_{m=0}^{M_1-1} \sum_{n=0}^{M_2-1} \sum_{p=0}^{M_3-1} \exp[i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{z}_{\text{мир}}, \vec{s} - \vec{s}_0)], \quad (12)$$

представим E_K в виде

$$E_K = E_{0\text{Эк}} \cdot F \cdot \Phi. \quad (13)$$

Величина F зависит только от координат и сорта атомов в ячейке и называется структурной амплитудой. Функция Φ зависит от размеров ячейки и называется интерференционной функцией.

- II -

Для перехода от амплитуд к интенсивностям введем новую систему координат с векторами $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$, удовлетворяющими условиям

$$(\vec{a}, \vec{a}^*) = (\vec{b}, \vec{b}^*) = (\vec{c}, \vec{c}^*) = 1, \\ (\vec{a}, \vec{b}^*) = (\vec{a}, \vec{c}^*) = (\vec{b}, \vec{a}^*) = (\vec{b}, \vec{c}^*) = (\vec{c}, \vec{a}^*) = (\vec{c}, \vec{b}^*) = 0. \quad (I4)$$

Такую систему называют обратной системой. Вектор $(\vec{S} - \vec{S}_0)$ представим в обратной системе в виде

$$\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} = \varepsilon \vec{a}^* + q \vec{b}^* + \xi \vec{c}^*. \quad (I5)$$

Можно показать, что интенсивность волны рассеянной кристаллом в любом направлении определяется выражением

$$J_k = \frac{c}{8\pi} |\tilde{E}_k|^2 = \frac{c}{8\pi} E_{0\lambda}^2 |F(\varepsilon, q, \xi)|^2 |\Phi(\varepsilon, q, \xi)|^2. \quad (I6)$$

Величины $|F|^2$ и $|\Phi|^2$ называются соответственно структурным и интерференционным факторами. Поочередно вычисляя $|\Phi(\varepsilon)|^2$, $|\Phi(q)|^2$, $|\Phi(\xi)|^2$, получим

$$|\Phi(\varepsilon, q, \xi)|^2 = \frac{\sin^2 \pi M_1 \varepsilon}{\sin^2 \pi \varepsilon} \cdot \frac{\sin^2 \pi M_2 q}{\sin^2 \pi q} \cdot \frac{\sin^2 \pi M_3 \xi}{\sin^2 \pi \xi}. \quad (I7)$$

Для того чтобы показать избирательность расстояния по направлению, детально рассмотрим первый сомножитель выражения (I7). Числитель и знаменатель меняются от 0 до 1 периодически в зависимости от ε . При всех значениях ε , кроме целочисленных, величина $|\Phi(\varepsilon)|^2$ легко вычисляется. При $\varepsilon = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ знаменатель и числитель равны нулю и для определения значения $|\Phi(\varepsilon)|^2$ необходимо раскрыть неопределенность типа $\frac{0}{0}$. Используя правило Лопитали, находим

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0, \pm 1, \pm 2, \dots} \frac{\sin^2 \pi M_1 \varepsilon}{\sin^2 \pi \varepsilon} = M_1^2. \quad (I8)$$

Так как M_1^2 очень большое число по сравнению со значениями

- 12 -

$|\Phi(\varepsilon)|^2$ при $\varepsilon \neq 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, то при изучении угловозависимости интенсивности можно пренебречь побочными максимумами типа $\prod M_i \varepsilon = (k+1)^{\frac{N}{2}}$ и считать, что интерференционный фактор отличен от нуля в узкой области с целочисленным значением ε . Аналогично находим, что интенсивность рассеянной волны отлична от нуля при одновременном выполнении трех условий

$$\varepsilon = p; \quad q = q; \quad \xi = \xi, \quad (I9)$$

где p, q, ξ – тройка любых чисел.

Эти условия называются условиями дифракции, а направления, определяемые этими условиями, – дифракционными. Числа p, q, ξ принято называть дифракционными индексами. При дифракции интенсивность дифрагирующих лучей равна

$$J_k(p, q, \xi) = J_{0\lambda} \cdot (M_1 M_2 M_3)^2 |F(p, q, \xi)|^2, \quad (20)$$

где

$$F(p, q, \xi) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(p x_j + q y_j + \xi z_j)]. \quad (21)$$

Таким образом, интенсивность рассеянного луча при выполнении условий дифракции зависит от атомных амплитуд f_j , т.е. от химического состава кристалла и от координат ионов (атомов) x_j , y_j , z_j , т.е. структуры кристалла.

I.3. Уравнение Лауэ

Если вектор $(\vec{S} - \vec{S}_0)$ (I5) умножить скалярно на \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , получим $(\vec{a}, \vec{S} - \vec{S}_0) = \varepsilon \lambda$, $(\vec{b}, \vec{S} - \vec{S}_0) = q \lambda$, $(\vec{c}, \vec{S} - \vec{S}_0) = \xi \lambda$.

Учитывая (I9), условия дифракции можно записать в виде

$$(\vec{a}, \vec{S} - \vec{S}_0) = p \lambda; \quad (\vec{b}, \vec{S} - \vec{S}_0) = q \lambda; \quad (\vec{c}, \vec{S} - \vec{S}_0) = \xi \lambda. \quad (22)$$

Обозначим через α_1 , β_1 , γ_1 - направляющие углы вектора \vec{S}_0 , через α_2 , β_2 , γ_2 - такие же углы вектора \vec{S} в системе кристаллографических осей x , y , z . Тогда условия дифракции принимают вид, известный как уравнения Ляуэ

$$\begin{aligned} a(\cos\delta_2 - \cos\delta_1) &= p\lambda; \\ b(\cos\beta_2 - \cos\beta_1) &= q\lambda; \\ c(\cos\alpha_2 - \cos\alpha_1) &= r\lambda. \end{aligned} \quad (23)$$

1.4. Обратная решетка

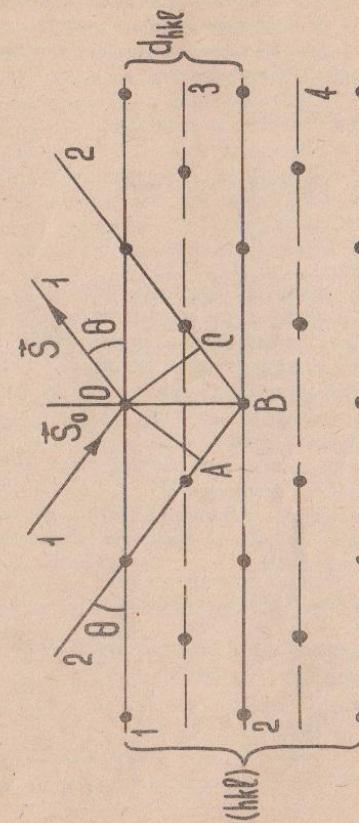
При условии дифракции вектор $(\vec{S} - \vec{S}_0)_B$ в базисе $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ имеет целочисленные координаты. Точки, положения которых задаются векторами типа $\vec{H}_{pqz} = p\vec{a}^* + q\vec{b}^* + z\vec{c}^*$, образуют решетку. Здесь (p, q, z) — тройка любых целых чисел. В отличие от обычной решетки такая решетка называется обратной. Обозначая через \mathbb{N} общий множитель целых чисел p, q, z , вектор \vec{H}_{pqz} обратной решетки можно представить в виде

$$\tilde{H}_{pqz} = n(h\tilde{\alpha}^* + k\tilde{b}^* + l\tilde{c}^*) = n \cdot \tilde{H}_{hkl}. \quad (24)$$

Здесь (h, k, l) – тройка взаимно простых чисел. Используя соотношения (14) и (24), можно показать, что вектор \hat{N}_{hkl} обратной решетки перпендикулярен к семейству плоских узловых сеток типа (hkl) прямой решетки, базисные вектора $\hat{a}^*, \hat{b}^*, \hat{c}^*$ обратной решетки перпендикулярны соответственно плоским сеткам 100, 010, 001 прямой решетки, а модуль вектора

$$|\tilde{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}, \quad (25)$$

где $d_{hk\bar{l}}$ — межплоскостное расстояние для семейства плоских сеток $hk\bar{l}$.



5
DwO

I.5. Уравнение Вульфа-Брэгга

Для направлений, где выполняются условия дифракции, вектор $(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda$ должен принадлежать обратной решетке, тогда справедливо так называемое интерференционное уравнение, вытекающее из соотношений (15) и (24)

$$(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda = n \vec{H}_{hkl}. \quad (26)$$

Учитывая (8) и (25), представим его в виде

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda. \quad (27)$$

Такое его выражение называется уравнением (формулой) Вульфа-Брэгга. Число n в этой формуле называется порядком отражения. Следовательно, от каждой системы плоских сеток hkl кристалла может быть получено в общем случае n порядков отражений. Символ 060 , например, означает, что мы имеем дело с шестым порядком отражения от сетки 010 . Формулу Вульфа-Брэгга можно интерпретировать также (рис.5) как результат отражения параллельных лучей плоскостями узловых сеток hkl . Лучи 1 и 2 падают на 1 и 2 плоскости hkl . Отрезок $OA \perp \vec{S}_0$, $OC \perp \vec{S}$. Луч 2 проходит от источника до детектора рентгеновских лучей расстояние, большее по сравнению с расстоянием луча 1 на $AB + BC = 2d_{hkl} \sin \theta$. Эта разность хода вызывает разность фаз $\Delta = \frac{2\pi}{\lambda} (2d_{hkl} \sin \theta)$.

Амплитуда результирующей волны является максимальной при выполнении условия $\Delta = 2\pi \cdot n$, когда

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda. \quad (28)$$

I.6. Построение Эвальда

В интерференционном уравнении (26) величина $|n \vec{H}_{hkl}| \leq 2/\lambda$, так как $|\vec{S} - \vec{S}_0| \leq 2$. Интерференционному уравнению легко дать геометрическое истолкование, предложенное первоначально Эвальдом (рис.6). Обозначим начало и конец вектора \vec{S}_0 через K и O и поместим конец его в одном из узлов обратной решетки. На чало вектора \vec{S} поместим в точку K и конец обозначим точкой L .

Тогда вектор $(\vec{S} - \vec{S}_0)$ определяется точками O и L . Проведем сферу с центром в K радиуса $R = 1/\lambda$. Этую сферу называют сферой отражения или сферой Эвальда. Условия появления рентгеновской дифракции (26) будут выполняться тогда, когда один из узлов обратной решетки окажется совмещенным со сферой отражений. Этого можно достигнуть вращая обратную решетку вокруг точки O сферу отражений, либо меняя радиус сферы, т.е. длину волны λ .

Направление вектора \vec{S}_0 в данном случае задает направление рентгеновского луча, падающего на кристалл, а вектора \vec{S} — направление, под которым дифрагирующий луч может быть зафиксирован детектором рентгеновского излучения.

Так как $2\sin \theta \leq 2$, то из интерференционного уравнения получаем

$$n\lambda |\vec{H}_{hkl}| = \frac{n\lambda}{d_{hkl}} \leq 2, \quad d_{hkl} \geq \frac{n\lambda}{2}. \quad (29)$$

Отсюда отражение наблюдается только тогда, если $d_{max} > \lambda/2$, т.е. в отражении участвуют только те сетки, которые имеют межплоскостные расстояния d_{hkl} , большие чем $\lambda/2$. Как видно из рис.6, общее число возможных отражений равно числу узлов в сфере радиуса $R = 2/\lambda$. Из уравнений Лауз непосредственно следует, что кристалл может не дать ни одного отражения, если $\lambda > a, b, c$. Поэтому все другие виды электромагнитного излучения, обладающие большей длиной волны, чем рентгеновское, не дифрагируют на кристаллических решетках.

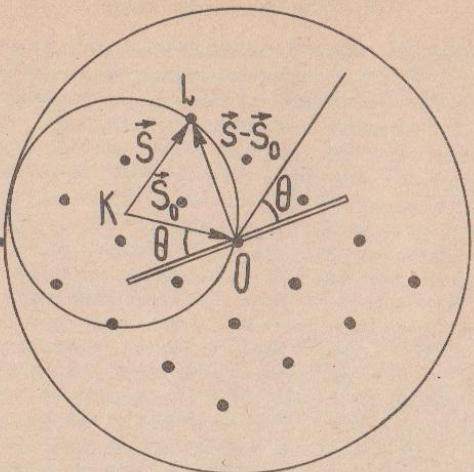


Рис.6.

I.7. Правила погасания

Выполнение соотношений (29) и (26) является необходимым, но недостаточным условием появления рентгеновской дифракции. В действительности, особенности структуры (тип пространственной решетки, наличие винтовых осей, плоскостей скользящего отражения) могут привести к "выпадению" части дифракционных максимумов. Так, в объемоцентрированной ромбической решетке вдоль направления \vec{c} происходит чередование симметрично тождественных друг другу плоских сеток (системы сеток I-2 и 3-4; рис.5), смешанных одна относительно другой на половину ячейки ($\frac{a+b}{2}$). Поэтому фазы лучей, отраженных от каждой из этих систем, будут всегда отличаться друг от друга точно на половину периода, т.е. на π . Из принципа суперпозиции следует, что отражение всей решеткой можно рассматривать как сумму отражений ее подрешетками. Из соотношения (28) следует, что

- 18 -

$\Delta\phi = \frac{\pi}{2}$, т.е. разность фаз лучей, отраженных двумя симметрично тождественными подсистемами, должна быть равна четному числу полупериодов. Поэтому в данном случае из всех возможных отражений 00ℓ будут иметь ненулевую интенсивность только рефлексы с $\ell = 2n$, отражения с $\ell = 2n+1$ окажутся погашенными. Правила погасания позволяют по закономерным исчезновениям отражений определить пространственную группу структуры.

I.8. Вычисление межплоскостных расстояний

Межплоскостные расстояния d_{hkl} легко вычисляются, если известны параметры ячейки: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ и индексы отражающей плоскости hkl . Из уравнений (24) и (25) получаем

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = |h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*|^2. \quad (30)$$

Используя соотношения между параметрами обратной $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ и прямой a, b, c решетки (14) для различных сингоний, приведем уравнение (30) к виду, удобному для практического использования. Для триклинной сингонии (самый общий случай)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{x_{11}h^2 + x_{22}k^2 + x_{33}l^2 + 2x_{12}hk + 2x_{23}kl + 2x_{13}hl}{a^2b^2c^2(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)}, \quad (31)$$

$$\text{где } \begin{aligned} x_{11} &= b^2c^2\sin^2\alpha & x_{12} &= abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) \\ x_{22} &= a^2c^2\sin^2\beta & x_{23} &= a^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) \\ x_{33} &= a^2b^2\sin^2\gamma & x_{13} &= ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta). \end{aligned}$$

Для моноклинной сингонии ($\alpha = \gamma = 90^\circ$)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{2kl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}. \quad (32)$$

Для ромбической сингонии ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

- 19 -

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (33)$$

Для гексагональной (тригональной) сингонии ($a=b\neq c$; $\gamma=120^\circ$)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (34)$$

и, наконец, для кубической сингонии

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (35)$$

II. ПРИРОДА И СВОЙСТВА РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Рентгеновское излучение является электромагнитным процессом в диапазоне длин волн 10^{-2} - 10^{-5} Å. При изучении дифракции рентгеновских лучей в кристаллах используется излучение длины волны ~ 1 Å. Рентгеновское излучение возникает при бомбардировке вещества быстрыми электронами. Электроны разгоняются в рентгеновской трубке между анодом и катодом разностью потенциалов V в десятки тысяч вольт. Ударяясь об анод, электроны тормозятся и испускают квант энергии $h\nu$, где $h = 6,625 \cdot 10^{-27}$ эрг.сек - постоянная Планка. При этом электроны теряют различную часть своей энергии от нуля до eV (e - заряд электрона) и дают непрерывное по длине волны рентгеновское излучение, называемое тормозным или сплошным.

При бомбардировке вещества быстрыми электронами наблюдается также дискретное рентгеновское излучение. При определенной разности потенциалов электроны в трубке приобретают энергию, достаточную для возбуждения атомов анода. Электроны внутренних орбит "выбиваются" на одну из более удаленных не занятых орбит, т.е. переводятся вследствие передачи энергии на более высокий энергетический уровень. На освободившееся место

- 20 -

переходят электроны с более высоких уровней, испуская энергию в виде кванта рентгеновского излучения. Энергия кванта $h\nu = E_1 - E_2$, где E_1 и E_2 - энергия электрона на уровнях до и после перехода. Поскольку в веществе атомы имеют дискретные характерные для данного вещества энергетические уровни, дискретное излучение называют также характеристическим. В рентгеновское излучение преобразуется менее 1% кинетической энергии электронов. Остальная часть превращается в тепло, которое передается аноду.

Как известно, из квантовой теории, положение энергетических уровней атома определяется главным квантовым числом n .

Уровни с $n=1, 2, 3 \dots$ обозначаются соответственно $K, L, M \dots$. Эти уровни в действительности расположены на несколько энергетически близких подуровней (рис. 7).

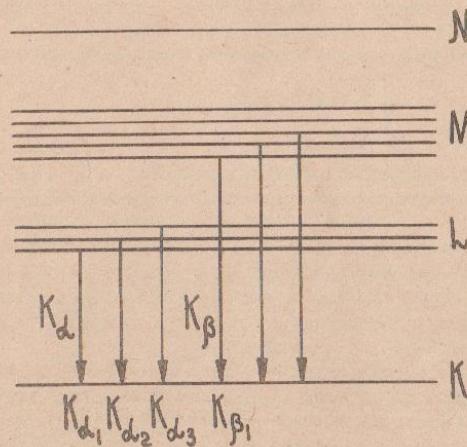


Рис. 7.

- 21 -

Энергия электрона на уровне с главным квантовым числом n (без учета расщеплений) равна

$$E = \frac{Rhc}{n^2} (\infty - S)^2, \quad (36)$$

где R – постоянная Ридберга, а S – константа "экранирования", ∞ – атомный номер. Энергия фотона, возникшего при переходе электрона с уровня n_1 на уровень n_2 , равна

$$hv = E_{n_2} - E_{n_1} = Rhc(\infty - S)^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right). \quad (37)$$

Отсюда получаем

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) (\infty - S)^2. \quad (38)$$

Последнюю формулу можно переписать в виде уравнения

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(\infty - S), \quad (39)$$

известного как уравнение Мозли.

Характеристическое излучение подразделяют на серии K , L , M , ... Линии K серии соответствуют переходу электрона с вышележащих уровней на K уровень. При этом линии K_α этой серии соответствуют переходу с L -уровня, K_β – с M уровня. Однако не со всех подуровней разрешены переходы.

K_α линия представляет собой дублет, обозначаемый K_{α_1} , K_{α_2} . Линия K_β не расщеплена.

Для того чтобы летящий к аноду электрон мог выбрать электрон с некоторого уровня на вышележащий свободный уровень, он должен обладать достаточной кинетической энергией. Для этого напряжение на трубке должно быть выше определенной величины

V_B . Потенциал возбуждения K -серии выше, чем L -серии и т.д. Для того, чтобы появилось излучение данной серии, необходимо, чтобы

$$V_B \cdot e \geq h\nu_{\max} \quad \text{или} \quad V_B = \frac{12,39}{\lambda_{\min}}. \quad (40)$$

Здесь λ_{\min} – длина волны самой коротковолновой линии данной серии.

Наиболее интенсивным является K_α излучение. Оно при мерно в 5 раз интенсивнее, чем K_β излучение, и поэтому чаще всего используется в рентгенографических исследованиях. Излучение K_β применяется тогда, когда начинает мешать дублетное расщепление K_{α_1} – K_{α_2} , что сказывается только на достаточно больших углах θ .

III. ПОГЛОЩЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ВЕЩЕСТВОМ. РЕНТГЕНОВСКИЕ ФИЛЬТРЫ

Пусть луч интенсивности J_0 падает на вещество. Через J_x обозначим интенсивность луча после прохождения слоя толщиной x . Принимают, что ослабление dJ в тонком слое вещества пропорционально толщине слоя dx и интенсивности пучка

$$dJ = -M J dx. \quad (41)$$

Коэффициент M называется линейным коэффициентом поглощения. Решением этого дифференциального уравнения является

$$J_x = J_0 e^{-Mx}. \quad (42)$$

Вместо M также вводят массовый коэффициент поглощения: $M^* = \frac{M}{\rho}$, где ρ – плотность вещества пробы. Величина M^* характеризует относительное ослабление интенсивности луча, приходящегося на 1 г вещества. Рассматривается также атомный коэффициент поглощения: $M_A = \frac{M^* M}{N_A}$, M – атомный вес, N_A – число Авогадро. Величина M_A характеризует относительное ослабление при пересчете на 1 атом.

Для массовых и атомных коэффициентов поглощения практически справедливо правило аддитивности. Коэффициенты поглощения смеси веществ вычисляются через весовые доли w_1 , w_2 ,

..., ω_s , и массовые коэффициенты M_1^* , M_2^* , ..., M_s^* компонентов:

$$M^* = \sum_{i=1}^s \omega_i M_i^*$$

Массовый коэффициент поглощения элемента сложным образом зависит от атомного номера Z и длины волны λ . Эта зависимость приближенно имеет вид: $M^* = C Z^n \cdot \lambda^3$. При этом константы C и n селективно зависят от λ , отражая дискретность расположения энергетических уровней атома. Свойство веществ селективно поглощать рентгеновские лучи используют для устранения дифракционной картины, соответствующей K_α излучению анода трубы. Подбирают вещество (β -фильтр) определенной толщины, поглощающее K_α излучение, но незначительно ослабляющее K_β излучение трубы. Установлено, что атомный номер вещества Z β -фильтра должен быть на единицу меньше номера вещества анода.

Для представления о величинах массового коэффициента поглощения различных элементов приведем их значения при $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$: $M^*(\text{Al}) = 5.35$, $M^*(\text{Cu}) = 52.0$, $M^*(\text{Pb}) = 140$. Отметим, что из-за большого значения M^* пластинки свинца, свинцового стекла и резины просвинцованные используются для защиты оператора от облучения.

Следует отметить несколько важных свойств рентгеновских лучей.

1. Рентгеновские лучи невидимы глазом. Они вызывают свечение некоторых веществ, действуют на эмульсию фотопластинок, вызывают ионизацию газов. Регистрация рентгеновских лучей осуществляется люминесцирующими экранами, газовыми счетчиками (Гейгера), спиритуационными счетчиками.

2. Рентгеновские лучи проходят сквозь тела, не прозрачные для видимого света. Высокая проникающая способность рентгеновских лучей применяется в дефектоскопии и медицине.

3. Рентгеновские лучи оказывают значительное физиологическое воздействие на живые организмы. В больших дозах рентгеновское облучение чрезвычайно вредно.

4. На границе различных сред рентгеновские лучи преломляются незначительно и при фазовом анализе свойством преломления пренебрегают.

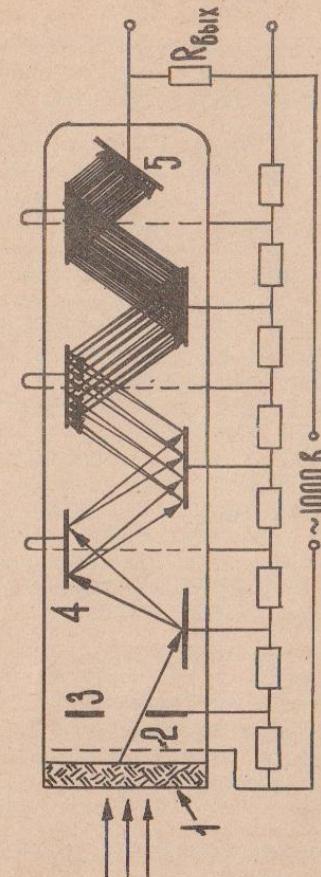


Рис.8.

ГЛАВА I ПРИНЦИПЫ РЕГИСТРАЦИИ ДИФРАКЦИОННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Для регистрации дифрагированных рентгеновских лучей применяется два метода: фотографический и при помощи счетчиков квантов. В связи с развитием электроники все большее значение приобретает последний способ и именно он используется в рентгеновских дифрактометрах. Рассмотрим более детально устройство и работу сцинтилляционного счетчика (рис.8). Он включает в себя кристалл-сцинтиллятор и фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). Приемником рентгеновских квантов является пластинка кристалла $\text{NaJ} + \text{Tl}$ толщиной в 1 мм. Квант создает в кристалле быстрый фотоэлектрон, который на своем пути ионизирует и возбуждает десятки и сотни атомов. Возбужденные атомы, возвращаясь в нормальное состояние, испускают почти одновременно фотонны в ультрафиолетовой или видимой области - сцинтилируют. Фотоны сцинтилляционной вспышки попадают на фотокатод ФЭУ. В результате фотоэффекта выбрасываются электроны, которые ускоряются электрическим полем и попадают на первый эмиттер. Каждый быстрый электрон из эмиттера выбивает несколько электронов. Эти электроны снова ускоряются электрическим полем между первым и вторым эмиттером. Из второго эмиттера выбиваются новые электроны. От эмиттера к эмиттеру число электронов лавинообразно увеличивается. На выходном сопротивлении КВМ создается импульс напряжения, который подается в широкополосный усилитель измерительного устройства.

У. ДИФРАКТОМЕТР РЕНТГЕНОВСКИЙ ДРОН-2.0

У.1. Устройство и инструкция по эксплуатации

Дифрактометр рентгеновский общего назначения с мощностью возбуждения рентгеновского излучения 2 квт является универсальным рентгеновским дифрактометрическим прибором с широкой областью применения.

Основные технические характеристики прибора

I. Диапазон регистрируемых углов от минус 90° до плюс $164^\circ 28'$.

- 26 -

2. Радиус гониометрического устройства 180 мм.
3. Скорость вращения детектора $\frac{1}{32}, \frac{1}{16}, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1, 2, 4, 8$ градусов 2π в минуту.
4. Угловая отметка может осуществляться через $0,1^\circ$ или $1^\circ 28'$.
5. Интервал движения детектора в шаговом режиме $0,01^\circ; 0,05^\circ; 0,1^\circ; 0,2^\circ; 1^\circ$.
6. Углы дифракции отчитываются: а) по шкале рентгеновского гониометра; б) по отметкам на диаграммной ленте самописца потенциометра;
7. Интенсивность рентгеновского излучения регистрируется: а) прямопоказывающим прибором интенсиметра; б) блоком визуальной индикации пересчетного устройства; в) на ленте самописца потенциометра.
8. Максимальная мощность источника рентгеновского излучения при одновременной работе двух трубок - 2,0 квт.
9. Максимальное высокое напряжение - 50 кВ.
10. Максимальный анодный ток - 60 мА.
- II. Относительная погрешность измерения скорости счета квантов рентгеновского излучения в установленном рабочем режиме не превышает 0,5% за восемь часов работы.
12. Мощность, потребляемая аппаратом, - не более 5 квт.
13. Масса аппарата - 1300 кг.

У.2. Функциональная схема и органы управления дифрактометра ДРОН-2.0

Рентгеновский дифрактометр ДРОН-2.0 состоит из следующих функциональных узлов:

- I. Высоковольтный источник питания ВИП 2-50-60, который обеспечивает питание рентгеновских трубок (в аппарате установлена рентгеновская трубка БСВ-22 с медным зеркалом анода).
2. Рентгеновский гониометр ГУР-5, механическая и оптическая оси которого пересекаются в одной точке с осью рентгеновского луча. На гониометре смонтирована приставка ГП-1 (держатель образцов) для установки и исследования плоских поликристаллических объектов. Гониометр имеет две шкалы - шкалу образца (зеленая) и шкалу счетчика (белая), каждая из которых

- 27 -

может проектироваться на экран в зависимости от положения ручки переключателя шкал. Блокирование шкал с редуктором осуществляется с помощью зажимов, выведенных на ось с правой стороны гoniометра. Передаточное число редуктора определяется с помощью укрепленной на нем таблицы и устанавливается в зависимости от положения цифр на ручке по отношению к метке и положению выдвижной оси. Для выведения редуктора из зацепления необходимо выдвинуть эту ось до упора и установить ручку переключателя редуктора в положении между I и II. После этого шкалы со счетчиком квантов или держателем образцов могут свободно вращаться от руки (вместе или раздельно) при помощи маховичка с правой стороны гoniометра.

На передней панели ГУР-5 расположены следующие органы управления (выключатели):

СЕТЬ - выключатель мотора редуктора.

РЕВЕРС - реверс того же мотора.

ПРИСТАВКА - выключатель мотора, обеспечивающего вращение образца в своей плоскости при использовании держателя образцов типа ГП-2 (при установке на гoniометре держателей образцов типа ГП-1 не используется).

СКАНИР - выключатель системы меток углового положения счетчика квантов (при вращении счетчика импульсы - метки следуют через $0,1^\circ$).

ДИАГРАММА - выключатель мотора протяжки ленты самопишу-щего потенциометра. На лицевую панель выведена также красная сигнальная лампочка, загорящаяся при срабатывании автоматической системы остановки мотора редуктора и при выведении счетчика квантов в крайние положения.

3. Блок автоматического управления БАУ обеспечивает синхронную работу всех узлов аппарата в любом из выбранных режимов. На лицевой панели БАУ имеются следующие органы управления: переключатель режима работы - РЕЖИМ, который в зависимости от выбранного режима работы может устанавливаться в 2-х положениях - НЕПРЕР. (непрерывный) и ДИСКР. (дискретный); переключатель ШАГ СКАНИР., с помощью которого устанавливается шаг сканирования; переключатель ЧИСЛО ШАГОВ, с помощью "которого" вручную устанавливается число шагов, т.е. интервал сканирования в сканирующем режиме, или интервал непрерывной регистрации -

- 28 -

ции дифракционной картины в непрерывном режиме; выключатель ПЕЧАТЬ, включающий выход цифровой информации на цифропечатающее устройство и перфограф; выключатель СБРОС, с помощью которого осуществляется сброс цифровой информации, автоматический останов мотора ГУР-5, сброс системы отметчика углов, возвращение в исходное положение каретки цифропечатающего устройства (при нажатой кнопке ПЕЧАТЬ); выключатель ПУСК, осуществляющий автоматический запуск мотора ГУР-5 и выключающий одновременно систему отметчика углов; переключатель ОТ - МЕТЧИК УГЛОВ, с помощью которого устанавливается диапазон угловых отмеч на ленте самопишуЩего потенциометра - $0,1^\circ$ или $1^\circ 28'$ (при включенной кнопке СКАНИР на ГУР-5 первая угловая отметка выдается через $0,1^\circ$ или 1° от такого положения квантов, при котором была нажата кнопка ПУСК); выключатель СЕТЬ, при включении которого загораются две контрольные лампочки на блоках питания БАУ.

4. Сцинтилляционный блок детектирования БДС-6-0,5, включающий в себя кристалл - сцинтиллятор, фотозаводской умножитель, ФЭУ-85, эмиттерный повторитель и служащий для преобразования рентгеновских квантов в электрические импульсы.

5. Устройство электронно-вычислительное ПР-14М предназначено для измерения интенсивности рентгеновского излучения. Включает в себя следующие функциональные блоки: широкополосный усилитель, одноканальный амплитудный анализатор, нормализатор, интегрирующий каскад, эмиттерный повторитель, стробочный прибор, подключаемый параллельно выходам на внешнее регистрирующее устройство (самопишуЩий потенциометр ЭШ-0,9), пересчетные декады с индикацией на цифровых лампах, а также калибровочный кварцевый генератор с частотой 1 кгц. Электронно-вычислительное устройство позволяет регистрировать интенсивность рентгеновского излучения либо при помощи схемы интегратора с выходом на прямолокализующий прибор и ЭШ-0,9, или путем счета количества импульсов за определенный промежуток времени, задаваемый кварцевым генератором и пересчетным устройством, или путем измерения промежутков времени, необходимых для набора определенного количества импульсов. На лицевой панели блока ПР-14М имеются следующие органы управления:

- 29 -

Переключатель ПРЕД. ИЗМЕРЕНИЯ, устанавливающий диапазон измеряемых интенсивностей от 100 до 100000 импульсов в секунду. Два переключателя ПОСТ.ВРЕМЕНИ, с помощью которых устанавливается постоянная времени интегрирующего каскада.

Переключатель ИЗМЕРЕНИЕ, с помощью которого на интенсиметр подается либо опорная частота 1 кгц (положение J_2), либо измеряемая последовательность импульсов с выхода амплитудного дискриминатора (J_1).

Переключатель и тумблер ПОРОГ, с помощью которого устанавливается нижний порог амплитудного дискриминатора.

Переключатель ОКНО, с помощью которого устанавливается ширина окна, т.е. уровень верхнего порога амплитудного дискриминатора.

Переключатель УСИЛЕНИЕ, с помощью которого устанавливается коэффициент усиления широкополосного усилителя.

Кнопки ПУСК, СТОП, СБРОС, при помощи которых осуществляется пуск, останов и сброс цифровой индикации, минут блок автоматического управления БАУ.

Переключатель РОД РАБОТЫ, при использовании блока ПР-14М в схеме рентгеновского дифрактометра этот переключатель устанавливается в положении II.

Переключатель ЭКСПОЗИЦИИ, при помощи которого устанавливается экспозиция, т.е. время набора импульсов или количество импульсов, которые набираются за измеряемый промежуток времени. При работе дифрактометра в направленном режиме этот переключатель должен находиться в положении ВЫКЛ.

Выключатель сетевого напряжения и собственного источника питания ФЭУ (последний не используется). При включении сетевого напряжения загораются лампы цифровой индикации.

Регулятор УСТ.О, с помощью которого регулируется положение нулевого уровня интенсиметра.

Переключатель ИНДИКАЦИИ, с помощью которого на пересчетное устройство и цифровую индикацию подается либо измеряемая последовательность импульсов (положение I), либо частота опорного генератора (положение II).

6. Высоковольтный блок питания фотоэлектронного умножителя БВ-2-2 (располагается в основной стойке под самописцем потенциометром). На его передней панели располагаются вы-

ключатели сетевого и высокого напряжения, две ручки регулировки высокого напряжения, а также две сигнальные лампы — СЕТЬ и ВЫСОКОЕ НАПРЯЖЕНИЕ. Высокое напряжение питания ФЭУ включается автоматически после минутного прогрева установки, поэтому оба выключателя всегда находятся в положении ВЫКЛ и в процессе работы не используются. Величина высокого напряжения подбирается экспериментально для каждого ФЭУ и в процессе эксплуатации дифрактометра регулировке не подлежит.

7. Самопишущий потенциометр типа ЭШП-0,9 служит для графической регистрации кривой и подключается к выходу интенсиметра блока ПР-14М. Включение питания потенциометра осуществляется тумблером СЕТЬ на его лицевой панели. Тумблер ДИАГРАММА задублирован кнопкой ДИАГРАММА на ГУР-5 и обычно не используется.

У.3. Эксплуатация ДРОН-2.0

Дифрактометр ДРОН-2.0 может работать в двух основных режимах — непрерывном и сканирующем, которые задаются положением переключателя РОД РАБОТЫ на блоке БАУ. Перед включением прибора все выключатели сетевого напряжения отдельных блоков, кроме блока БВ-2-2, должны находиться в положении ВЫКЛ; все выключатели на ГУР-5 также должны быть выключены.

Порядок включения прибора

1. Открыть вентиль водяного охлаждения и включить вентиляцию.

2. Включить общее питание прибора на сетевом щите (ручка вверх).

3. Включить ВИП-50-60 кнопкой СЕТЬ, загорается сигнальная лампочка СЕТЬ, а спустя некоторое время после вхождения в режим следящей системы загорается лампочка ПУСК.

4. Включить общее питание дифрактометрической стойки по-воротом пакетного выключателя на боковой панели стойки.

5. Включить тумблеры СЕТЬ на блоках БАУ, ПР-14М и ЭШП-0,9. Загораются сигнальные лампы и табло цифровой индикации.

После минутного прогрева слышен щелчок реле включения питания ФЭУ. Нажатием кнопки ПУСК на ПР-14М убедиться в наличии регистрации космического фона — загораются лампочки цифровой индикации.

Дальнейшая последовательность операций зависит от выбранного режима работы.

Непрерывный режим

При реализации этого режима органы управления БАУ должны быть в следующем положении: режим работы - непрерывный; шаг сканирования - 1° ; отметчик угла обычно 1° ; число шагов соответствует выбранному интервалу в градусах либо, если автоматаический останов не предусматривается, любое число больше 100; печать выключена. Органы управления ПР-14М должны быть в следующем положении: индикация - I; усиление - 128; порог - 10; окно 50; измерение - J₁, род работы - P; предел измерений - обычно 1000 или 2000 импульсов в секунду (подбирается экспериментально после включения высокого напряжения), экспозиция выключена.

7. Установить образец в держателе ГП-1.

8. Разблокировать редуктор и поставить счетчик квантов в район $20-40^{\circ}$ (белая шкала). Проверить совпадение шкалы образца и шкалы счетчика (показания белой шкалы в два раза больше показаний зеленой).

9. Проверить, закрыта ли шторка рентгеновского луча (тросик выведен).

10. Включить высокое напряжение нажатием соответствующей кнопки на блоке ВИП - загорается красная сигнальная лампа.

11. Установить величину высокого напряжения и анодного тока рентгеновской трубы с помощью соответствующих переключателей. Величины анодного тока и напряжения должны быть на 10-15% меньше предельных допустимых значений, указанных в таблице. Если происходит аварийное выключение высокого напряжения и срабатывает звуковая сигнализация, установить причину по загоранию сигнальных ламп - либо перегрузка, либо пробой высоковольтного кабеля. В первом случае уменьшить задаваемую величину анодного тока и произвести повторное включение.

12. Открыть шторку (тросик введен), убедиться в наличии регистрации рентгеновского излучения на табло цифровой индикации. Прокрутить вручную маховик гониометра ГУР-5 в предполагаемом интервале регистрируемых углов и подобрать диапазон измерений (переключатель предела измерений ПР-14М), вели-

- 32 -

чину анодного тока и напряжение рентгеновской трубы. Ориентировочные режимы рентгеновской трубы: высокое напряжение - 25-35 кВ, анодный ток - 10-15 мА (наиболее интенсивные рефлексы могут немного "зашкаливать" при выполнении качественного фазового анализа). Установить положение нулевого уровня интенсиметра ручкой "УСТ.НУЛТ" на ПР-14М. При минимальных значениях интенсивности в регистрируемом интервале углов перо самопищущего потенциометра должно находиться в 3-5 мм от левого края диаграммной ленты.

13. В средней части регистрируемого диапазона углов подобрать оптимальную величину постоянной времени переключателями на блоке ПР-14М. Перо ЭШ-0,9 должно немного колебаться, но не более чем на $1-2$ мм.

14. Перекрыв рентгеновский луч шторкой (тросик выведен), установить счетчик квантов на начальный угол (не менее $4^{\circ}!$) и ввести в зацепление редуктор. (При фазовом анализе обычно устанавливается скорость 1° в минуту). Открыть шторку.

15. Включить протяжку диаграммной ленты кнопкой на ГУР-5 и совместить перо самописца с чертой на диаграммной ленте. Включить протяжку той же кнопкой.

16. Включить мотор редуктора ГУР-5 кнопкой СЕТЬ на ГУР-5 и ПУСК на БАУ.

17. Включить систему индикации углов кнопкой СКАНИР. на ГУР-5.

18. При совмещении градусной метки "белой" шкалы с нулевым бисектором остановить мотор кнопкой СБРОС на БАУ.

19. Одновременным нажатием кнопок ЛИАГРАММА на ГУР-5 и ПУСК на БАУ начать непрерывную регистрацию дифракционной картины.

20. Записать на ленте номер образца и режим регистрации: напряжение и анодный ток рентгеновской трубы, размеры коллимационных щелей, скорость вращения счетчика квантов, диапазон регистрации интенсивности, постоянную времени. На ленте отмечаются также угловые значения первой и последней градусных меток.

21. Ручной останов непрерывной регистрации осуществляется кнопкой СТОП на БАУ. После этого обязательно закрыть шторку колиматора рентгеновского луча (тросик выведен).

- 33 -

У.4. Правила техники безопасности при работе на рентгеновском дифрактометре

Рентгеновская лаборатория предназначена для работы по структурному анализу с использованием мягких рентгеновских лучей.

Учитывая физиологическую вредность мягкого рентгеновского излучения, наличие высокого напряжения и особые условия эксперимента, от студентов, проходящих практику по рентгеноструктурному анализу, категорически требуется точное выполнение нижеизложенных правил техники безопасности.

а) Отдельные узлы рентгеновских установок находятся под высоким напряжением (до 70000 вольт), действие которого на организм человека может быть смертельным, поэтому при работе на рентгеновских установках категорически ЗАПРЕЩАЕТСЯ:

1. Открывать крышки высоковольтного источника питания и кожуха трубы при включенном сетевом напряжении.
2. Закорачивать клеммы блокировки крышки кожуха трубы.
3. Ставить препарат, истирать и снимать, а также вообще касаться дифрактометра мокрыми руками.
4. Работать с установкой, если на полу комнаты имеется вода или незаземленные металлические предметы, а также в отсутствие резинового коврика.
5. Покидать лабораторию при включенном аппарате.
6. Допускать в аппаратную посторонних лиц при включенных установках.

б). Эксплуатация рентгеновских установок сопряжена с возможностью вредного воздействия рентгеновских лучей на организм человека, поэтому:

1. Пребывание в аппаратной должно быть сведено к минимуму.
2. Любое включение рентгеновских аппаратов должно фиксироваться в специальном журнале (инструкция АН СССР 1965 г.), где записывается цель включения, режим работы рентгеновской трубы, место и время пребывания сотрудников в аппаратной.
3. При любых видах работ должна обеспечиваться полная местная защита рентгеновской трубы.
4. Неиспользуемые окна трубы должны быть надежно защищены свинцом толщиной не менее 2-х мм.

5. При непрерывной работе на рентгеновской установке продолжительность рабочего дня персонала не должна превышать 5 часов.

6. Во время работы установок в лаборатории должна быть включена вентиляция.

7. К включению рентгеновских установок допускаются только лица, знакомые с работой на рентгеновских установках и прошедшие соответствующий инструктаж.

8. Следует особенно опасаться попадания прямого рентгеновского луча на органы зрения, что может привести к необратимой потере зрения.

9. При работе на рентгеновских установках в лаборатории должно быть не менее двух человек, знакомых с настоящими правилами, один из них должен иметь квалификационную группу не ниже III.

10. Аппаратная не должна заставляться посторонними предметами и оборудованием, а также использоваться для целей непосредственно не связанных с эксплуатацией дифрактометров.

11. К работе на установках рентгеноструктурного анализа не допускаются лица моложе 18-ти лет, а также беременные женщины.

12. При отсутствии в лаборатории лиц, непосредственно связанных с рентгеноструктурным анализом, дверь аппаратной должна быть заперта.

13. В случае поражения сотрудника или иного лица высоким напряжением все установки должны быть немедленно обеспечены выключением рубильников на силовом щите и ему должна быть оказана первая помощь в соответствии с общими правилами техники безопасности в лабораториях КГУ.

Настоящие правила составлены в соответствии с инструкцией по эксплуатации установок рентгеноструктурного анализа №498-64, санитарных правил №333-60.

У.1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛОВ

Препарат для проведения рентгеновского фазового качественного анализа готовят следующим образом. Кусочек исследуемого вещества (минерала или породы) объемом в 2-3 спичечных го-

ловки помещают в небольшую агатовую ступку, заливают последнюю на 3/4 объема спиртом и осторожно растирают. Мелкие частички вещества переходят при растирании во взвешенное состояние и спирт становится мутным. После двух-трех минут растирания спирт из ступки аккуратно сливают в фарфоровую чашечку. Повторно заливают спирт в ступку и операцию растирания и слияния в чашечку повторяют. Содержимое фарфоровой чашечки взмучивают пестиком и оставляют в покое на 1,5-2 минуты, а затем очень аккуратно по пестику или стеклянной палочке сливают 3/4 спирта из фарфоровой чашечки в какую-либо посуду. Оставшийся в чашечке порошок с остатками спирта высушивается под включенной настольной лампой или на слабо нагретой электрической плите. Затем сухой порошок аккуратно извлекается из чашечки, переносится на слегка смазанное вазелином матовое стекло (размер примерно 3х5 см), аккуратно разравнивается лезвием и плотно притирается к стеклу металлической пластинкой. На рис. 9 показан участок стекла, покрытый порошком исследуемого вещества. Высота этого участка должна быть не менее 15 мм, ширина - не менее 5 мм и толщина слоя порошка - около 0,2 мм. Препарат устанавливается на головку держателя образцов гoniометра и фиксируется зажимом.

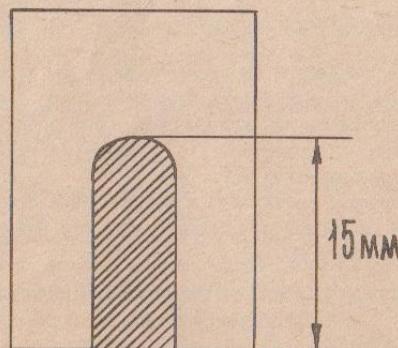


Рис.9.

- 36 -

На рентгеновских дифрактометрах общего назначения съемку ведут по схеме Брегга-Брентано. Плоский препарат фокусирует расходящийся рентгеновский луч на входную щель детектора. Препарат и счетчик вращаются синхронно в горизонтальной плоскости, причем счетчик вращается со скоростью в два раза большей, чем скорость вращения образца. В результате такого соотношения скоростей счетчик последовательно регистрирует интенсивность дифракционной картины в зависимости от брэгговского угла θ . Показания счетчика регистрируются на диаграммной ленте, которая движется синхронно с вращением счетчика. Дифрактограмма порошкового препарата минерала или минеральной смеси представляет собой серию пиков над линией фона. Угловое положение дифракционного максимума при съемке с длиной волны λ может быть переведено в величину межплоскостного расстояния d/h по соотношению (27).

Если в порошковом препарате находятся два или более минералов и у этих минералов есть близкие значения d/h , то на дифрактограмме они накладываются друг на друга и затрудняют расшифровку. Режимы съемки на дифрактометре подбираются индивидуально для каждого образца. К режимам съемки относятся величины коллимационных щелей, напряжение и ток на рентгеновской трубке, постоянная времени счета импульсов, шкала скорости счета импульсов, скорость движения счетчика и движения диаграммной ленты.

При подборе режимов съемки нужно добиться того, чтобы линия фона была достаточно плавной, в то же время нельзя загружать чувствительность пера самописца. Чувствительность пера самописца, а следовательно, и относительный фон дифрактограммы зависят главным образом от величины постоянной времени. Перед записью дифрактограммы полезно вручную пройти весь предполагаемый угловой интервал. При этом допускается зашкаливание одного или нескольких пиков (если они близки по интенсивности). Необходимая интенсивность пиков достигается подбором ширины коллимационных щелей, величиной напряжения и тока на рентгеновской трубке, а также необходимой шкалой скорости счета импульсов.

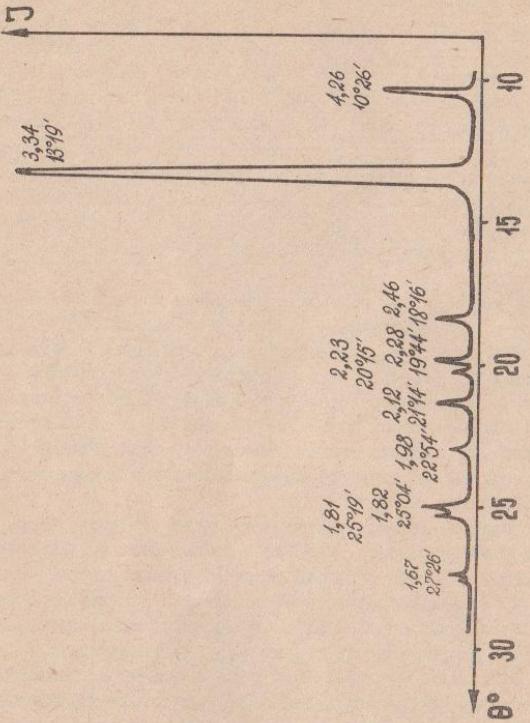


Рис.10.

После того как дифрактограмма получена, приступают к ее расшифровке (рис.10). Порядок расшифровки следующий: от начальной метки, которая ставится в начале записи, проставляются значения углов против меток, оставленной на линии фона самописцем. Допустим, что дифрактограмма записывалась со скоростью один градус в минуту при протяжке диаграммной ленты 760 мм/сек. В этом случае самописец ставит метку через один градус по шкале 26° или через $0,5^{\circ}$ по шкале θ . Расстояние между двумя соседними метками равно 10 мм. Отсюда расстояние в 1 мм на дифрактограмме соответствует трем угловым минутам. Затем определяется угловое положение каждого пика, причем измерение его положения ведут от ближайшей угловой метки. Угловое положение каждого пика фиксируется на дифрактограмме рядом с соответствующим пиком в градусах и минутах или в градусах и десятых долях градуса. Используя таблицы межплоскостных расстояний, по угловым значениям максимумов находят величины межплоскостных расстояний для каждого пика, которые также фиксируются на дифрактограмме рядом со значением углов пиков. После этого как описанные выше подготовительные работы с дифрактограммой за кончены, приступают к работе с ключом рентгенографического определения минералов. Для этого пользуются либо "Рентгенографическим определителем минералов", составленным В.И.Михеевым, либо ключом Международной картотеки JSPDS (бывшая ASTM). Оба ключа представляют собой список минералов, расположенных по величинам их межплоскостных расстояний. Слева в ключе дается название минерала и его химическая формула, а в правой части - четыре величины наиболее интенсивных межплоскостных расстояний для этого минерала в Å. Ниже каждого значения межплоскостного расстояния указана его интенсивность по 100-балльной (ASTM) или 10-балльной (Михеев) шкале. Правая колонка ключа отвечает номеру карточки в определителе минералов, а в картотеке ASTM приведено двойное число через тире. Первое число означает номер секции, а второе - номер карточки в этой секции.

Берем наиболее интенсивный пик на диаграмме (желательно на достаточно больших углах), например, $3,34 \text{ \AA}$ (рис.10), и находим в ключе минералы, межплоскостные расстояния которых в первой колонке лежат в интервале $3,35 - 3,33 \text{ \AA}$. Некоторый "запас"

в значениях межплоскостных расстояний при определении минерала необходимо, чтобы избежать погрешностей измерений угла пика. Затем у всех минералов, имеющих величины межплоскостных расстояний от 3,35 до 3,33 Å, поочередно сравниваем остальные три величины межплоскостных расстояний в ключе с межплоскостными расстояниями диаграммы. Как правило, находится несколько минералов в ключе, имеющих близкие величины межплоскостных расстояний, зафиксированных на диаграммной ленте. Номера карточек этих минералов выписывают, находят их карточки в картотеке или в определителе и сравнивают значения всех величин межплоскостных расстояний на этих карточках и на дифрактограмме. Как правило, на одной из карточек все межплоскостные расстояния точно совпадают или различаются в сотых долях ангстрема с межплоскостными расстояниями пиков дифрактограммы. Исключения допускаются лишь для максимумов, интенсивность которых (на картотеке) незначительна. Такие пики, как правило, на дифрактограмме трудно отличимы или вообще незаметны на не слишком плавной линии фона.

Расшифровывая дифрактограмму (рис.10), в ключе ASTM находим межплоскостные расстояния 3,34; 4,26; 1,82 Å, точно соответствующие величинам межплоскостных расстояний для трех пиков на дифрактограмме. Они характерны для минерала кварца, полный набор всех межплоскостных расстояний которого приведен в картотеке в карточке 5-490 (номер приводится в крайней правой колонке ключа). Отыскиваем эту карточку в картотеке и сравниваем величины всех межплоскостных расстояний карточки и дифрактограммы. Они соответствуют друг другу. То есть определяемый нами минерал - кварц. Если на дифрактограмме после определения минерала остаются "лишние" пики, то это значит, что в образце присутствует вторая фаза вещества, т.е. второй минерал. Пики, принадлежащие первому минералу, отмечают на дифрактограмме, а по оставшимся пикам проводят поиск по ключу, а затем и по картотеке второго минерала тем же способом, что и для первого. При этом необходимо учитывать, что некоторые пики двух минералов могут быть наложены друг на друга, т.е. оба минерала имеют некоторые близкие межплоскостные расстояния. Табличные значения не всегда близки интенсивностям пиков на дифрактограммах ин-

тенсивностей пиков, т.к. они зависят от многих факторов, и учитывать интенсивности пиков при качественном фазовом анализе можно не очень строго.

Л и т е р а т у р а

1. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. - М.: Изд-во МГУ, 1964, т. I. - 490 с.
2. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. - Л.: Недра, 1975. - 400 с.
3. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. - М.: Недра, 1966, т. I. - 364 с.; т. 2. - 360 с.
4. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. - М.: Госгеолтехиздат, 1957. - 868 с.

О г л а з л е н и е

Введение	3
I. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ТВОРЧИИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ.....	6
I.1. Атомная амплитуда	6
I.2. Дифракция рентгеновских лучей в кристалле	10
I.3. Уравнение Льюиса	13
I.4. Обратная решетка	14
I.5. Уравнение Вульфа-Брагга	16
I.6. Построение Эвальда	17
I.7. Правила погасания	18
I.8. Вычисление межплоскостных расстояний	19
II. ПРИРОДА И СВОЙСТВА РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ	20
III. ПОГЛОЩЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ВЕЩЕСТВОМ. РЕНТГЕ- НОВСКИЕ ФИЛЬТРЫ	23
IV. ПРИНЦИПЫ РЕГИСТРАЦИИ ДИФРАКЦИОННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	26
V. ДИФРАКТОМЕТР РЕНТГЕНОВСКИЙ ДРОН-2.0	26
V.1. Устройство и инструкция по эксплуатации	26
V.2. Функциональная схема и органы управления ди- фрактометра ДРОН-2.0	27
V.3. Эксплуатация ДРОН-2.0	31
V.4. Правила техники безопасности при работе на рентгеновском дифрактометре	34
VI. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИ- ЗА МИНЕРАЛОВ	35
Литература	41

РУКОВОДСТВО ПО РЕНТГЕНОГРАФИИ МИНЕРАЛОВ

Учебно-методическое пособие

Редактор Л.Л. Биктимиров

Техн. редактор Г.П. Дудичева

Корректор Л.С. Губанова