

德拜-谢乐照相中测定流移常数的 图解法与点阵间隔的准确测定*

陆 学 善

(中国科学院物理研究所)

提 要

本文叙述了一种在德拜-谢乐照相中测定流移常数的图解法,并讨论了测定点阵间隔的各种方法。用作者所建议的方法,点阵间隔测定的准确度可达五十万分之一。

一、引 言

德拜-谢乐照相中的衍射线位置是或多或少受到一系列系统误差的影响的。这些误差或由于照相机构造的不准确性所致,或由于在实验过程中存在着一些不可避免的物理原因。要从这些带有误差的数据求得点阵间隔的准确值,Bradley 和 Jay^[1]曾建议:以立方晶体而论,如把从每一条衍射线所计得的点阵间隔对相应的 $\cos^2\theta$ 值标绘,则至少在高掠射角 θ 的范围内,可得到一条比较平滑的直线。把这条直线外推至 $\cos^2\theta = 0$, 就得到点阵间隔的准确值。他们的方法主要考虑了试品的偏心问题、入射线的径向发散度问题,以及 X 射线在试品内的吸收问题。至于胶片伸缩所引起的误差,则在他们的装置中,由相片两端作为准标的刀边所决定的照相机常数,已自动地把这一误差消灭了。用这一方法,测定点阵间隔所能达到的准确度估计为 $1/30,000$ 。

但是,即使在 $\theta > 60^\circ$ 的情形,外推的关系肯定不是直线的。要解决这个问题, Taylor 和 Sinclair^[2] 以及 Nelson 和 Riley^[3] 几乎同时重新讨论了试品的吸收问题。他们认为:如果吸收是德拜-谢乐照相中误差的主要来源,而 X 射线源的强度轮廓是指数式的,则 $\Delta a/a$ 是 $(1/2)[(1/\theta) + (1/\sin\theta)]\cos^2\theta$ 的线性函数。他们还假定偏心误差可略而不计,这当然是事实上很难实现的。

本文叙述了从德拜-谢乐照相本身测定流移常数的一种图解法。对立方晶体而言,这个方法同时有可能使点阵间隔的测定,其准确度可达到历来的图解法所能达到的更高的水平。

二、图解法与所依据的原理

在讨论点阵间隔的准确度时,最主要的误差方程式是可以直接从布喇格方程式对 θ

* 1979年1月11日收到。

求导数获得的。假定入射线波长 λ 没有误差,则

$$(\Delta d/d) = -\cot\theta \cdot \Delta\theta, \quad (1)$$

这里 d 是晶面间距。

在立方晶系,如 a 为点阵常数,则

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

故

$$(\Delta a/a) = -\cot\theta \cdot \Delta\theta. \quad (2)$$

由此可见,所以会引起点阵常数的误差,这完全由于掠射角方面有误差。如果我们有可能推导出 $\Delta\theta$ 作为 θ 的函数,则就有可能用分析法或图解法求得 a 的准确值。

关于试品偏心度在 θ 方面所引起的误差,Bradley 和 Jay^[1] 曾推导出

$$\Delta\theta = -(p \cos Q/R) \sin\theta \cos\theta = D \sin 2\theta. \quad (3)$$

这里 R 是照相机半径, p 是试品转动轴偏离照相机圆心的距离, Q 是 p 和入射线所成的角,所以 $p \cos Q$ 实际上就代表偏心度,因为 p 在垂直于入射线方向的投影是不会对 θ 产生任何可觉的误差的。

如 X 射线管的靶面焦斑其强度分布为 $\exp(-k^2 x^2)$ 的形式,则依照 Taylor 和 Sinclair 的推导,由于 X 射线在试品内被吸收所产生在 θ 方面的误差为

$$\Delta\theta = \frac{k}{R} \left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta} \right) \sin 2\theta = \frac{2k}{R} \Theta \sin 2\theta = E \Theta \sin 2\theta. \quad (4)$$

这里 k 是一个常数,与试品到焦斑的距离以及 X 射线在试品内的吸收有关,而

$$\Theta = (1/2)[(1/\sin\theta) + (1/\theta)],$$

是 θ 的一个函数。

(3) 和 (4) 中的 D 和 E 是两个常数,叫作“流移常数”。由于这两个常数的存在,就产生了衍射线位置的流移。

把偏心误差和吸收误差算在一起,则有

$$\Delta\theta = (D + E\Theta) \sin 2\theta. \quad (5)$$

因此,对立方晶体而言,从 (2) 和 (5) 式可得

$$(\Delta a/a) = -2(D + E\Theta) \cos^2\theta. \quad (6)$$

从这里可以很明显地看到,由于 Θ 是 θ 的函数,所以只有当试品对 X 射线的吸收是这样微小,而吸收流移常数 E 可略而不计时, $(\Delta a/a)$ 才与 $\cos^2\theta$ 成比例。换句话说,只有当 $E \rightarrow 0$ 时,Bradley 和 Jay 的图解外推法才是可行的。在另一方面,则只有当照相机的转动轴绝对与照相机所在的圆柱面同心时,换句话说,只有当偏心流移常数 $D \rightarrow 0$ 时, Taylor 和 Sinclair 的图解外推法才是可行的。一般而论,究应用何种函数来作图解外推,须视具体情况而定。如偏心误差远远大于吸收误差,则可利用 Bradley 和 Jay 的关系,把从每条衍射线所求得的 a 值对 $\cos^2\theta$ 标绘,当 $\cos^2\theta = 0$ 时, $(\Delta a/a) = 0$ 。如吸收误差远远大于偏心误差,则可利用 Taylor 和 Sinclair 的关系,把从每条衍射线所求得的 a 值对 $\Theta \cos^2\theta$ 标绘,当 $\Theta \cos^2\theta = 0$ 时, $\Delta a/a = 0$ 。

我们假定:初步用 Bradley 和 Jay 的方法或 Taylor 和 Sinclair 的方法已求得 a 的第一近似值为 a_* ,则从方程式 (6) 可得

$$-(\Delta a/a_* \cos^2 \theta) = 2D + 2E\Theta. \quad (7)$$

由此可见,如我们把 $-(\Delta a/a_* \cos^2 \theta)$ 这个量对 Θ 标绘,则应该得到一条直线. 这条直线在纵坐标轴上的截距就是 $2D$, 而它的斜率就是 $2E$. 这样,我们就获得了一种从衍射数据本身用图解法寻求流移常数的方法.

非常有意义地指出,这个方法同时也就是进一步准确测定点阵常数的方法. 上面的标绘其直线性在很大程度上是与所假定的外推值 a_* 的准确度有关的,这在高角度各点,也就是说,在 $\cos^2 \theta$ 值很小的这些点尤为显著. 可以证明, a_* 所构成的误差对大多数低角度点是比较不灵敏的,高角度点则系统地偏离通过大多数低角度点所成的直线. 事实上,我们就可从高角度点的偏离度 $(\delta a/a_* \cos^2 \theta)$ 计算出真实点阵常数 a_0 所应加的校正值 δa . 因此,如把所量得的偏离度乘以 a_* 和相应的 $\cos^2 \theta$ 值,则这个乘积就是 δa , 而真实的点阵常数则是 $a_0 = a_* + \delta a$. 这个过程可再次继续下去,直至得到一条在高角度没有偏离的直线为止.

用这个方法所能求得的点阵常数,其准确度可达 $1/500,000$.

在四方晶系或六角晶系的情形,如衍射线中存在着一系列棱柱面线 ($hk0$) 或轴面线 ($00l$), 则 D , E 和 a 或 c 的值也可用同样的方法求得. 在正交晶系,则如有可能,可分别利用一系列 ($h00$), ($0k0$) 或 ($00l$) 的轴面衍射线. 至求得一种常数后再求另一种或另二种常数的方法将留待以后讨论.

三、 $\sin^2 \theta$ 观察值的误差

在德拜-谢乐照相中,最重要的数据是一系列衍射线的 $\sin^2 \theta$ 观察值. 现在所要讨论的问题是,由于偏心误差和吸收误差的存在,这些观察值将受到怎样的影响?

因为

$$\Delta \sin^2 \theta = \sin 2\theta \cdot \Delta \theta, \quad (8)$$

而

$$\Delta \theta = D \sin 2\theta + E\Theta \sin 2\theta,$$

所以

$$\Delta \sin^2 \theta = D \sin^2 2\theta + E\Theta \sin^2 2\theta. \quad (9)$$

如使

$$\sin^2 \theta_{\text{obs}} - \sin^2 \theta_{\text{cor}} = \Delta \sin^2 \theta,$$

则

$$\sin^2 \theta_{\text{cor}} = \sin^2 \theta_{\text{obs}} - D \sin^2 2\theta - E\Theta \sin^2 2\theta. \quad (10)$$

这里 $\sin^2 \theta_{\text{obs}}$ 是 $\sin^2 \theta$ 的观察值,而 $\sin^2 \theta_{\text{cor}}$ 是 $\sin^2 \theta$ 的校正值. 由此可见, $\sin^2 \theta_{\text{obs}}$ 在各掠射角不同程度地受着偏心流移常数 D 和吸收流移常数 E 的影响. 在这里, E 永为正,而 D 则可正可负,须视偏心的方向而定.

非立方晶体

如非立方晶体已用图解法准确测定了流移常数 D 和 E 及其中的一个点阵常数,例如 a , 则就可由 $\sin^2 \theta_{\text{cor}}$ 求得其它的点阵常数.

以四方晶体而言, c 间隔就可由所有含有 l 的晶面的 $\sin^2 \theta_{\text{cor}}$ 值求得. 于是

$$\sin^2 \theta_{\text{cor}} - \frac{(h^2 + k^2)\lambda^2}{4a_0^2} = \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2; \quad (11)$$

而在六角晶体,则

$$\sin^2 \theta_{\text{cor}} - \frac{(h^2 + hk + k^2)}{3a_0^2} = \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2. \quad (12)$$

正确的 c_0 值应该是这些值的加权平均数. 用同样的方法,可处理正交晶体.

未知晶体

在用粉末法进行未知晶体的结构分析中,首先而且最重要的一件事是要在实验上获得一切可能观察到的晶面的二次式,换句话说,首先要获得一系列衍射线的 $\sin^2 \theta$ 值,而且这些 $\sin^2 \theta$ 值要尽可能免除一切系统误差.

要达到这个目的,最理想的办法是利用内标准法. 用一已知立方晶体作内标准,而把已知晶体的粉末和未知晶体的粉末充分磨细调匀. 用这一混合物作试品进行照相,则我们可在同一照相上获得两种德拜-谢乐图样. 可以看到,两种物质的衍射图样是在完全同样的条件下获得的. 显而易见,从内标准照相所求得的流移常数 D 和 E 将完全适用于未知晶体的照相. 当然,用内标准法时,混合粉末应该尽量磨细,要细到这样的程度,以致微吸收效应可略而不计^[4-6]. 应该指出,这个方法并不要求所用内标准点阵间隔的真实值从一开始就是已知的. 我们不能期待任何的标准点阵间隔值属于完全同样纯度的物质,而且是在完全同样的温度下测定的.

经常遇到,混合物照相中的弱线条是很难出现的,而且两种图样的线条可能有重叠,所以还必须单独对未知晶体进行一次照相. 要测定这一照相的流移常数,可比较这一照相的衍射线和混合物照相中未知晶体的相应衍射线. 设混合物照相中已校正的 $\sin^2 \theta$ 值为 $\sin^2 \theta_{\text{cor}}$, 而单一未知晶体照相中的相应 $\sin^2 \theta$ 观察值为 $\sin^2 \theta_{\text{obs}}$, 则

$$\Delta \sin^2 \theta = \sin^2 \theta_{\text{obs}} - \sin^2 \theta_{\text{cor}},$$

而从方程式 (9) 可得,

$$(\Delta \sin^2 \theta / \sin^2 2\theta) = D + E\theta. \quad (13)$$

这表示,如我们在单一未知晶体的照相中用 $\Delta \sin^2 \theta / \sin^2 2\theta$ 对 θ 标绘,则应该得到一条直线,这条直线在纵坐标轴上的截距等于 D 而它的斜率为 E .

确定了 D 和 E 后,就可校正未知晶体的每一条衍射线的 $\sin^2 \theta$ 值,而开始进行指数标定工作了.

偏心流移常数 D 是否是照相机常数?

在 Taylor 和 Sinclair 以及 Nelson 和 Riley 的图解外推法中,他们实际上作了这样一个假定,即 $D = 0$; 而用我们上面所叙述的方法,则可从实验数据本身测定 D 的值. D 是偏心流移常数,与照相机转动轴的偏心度有关. 问题在这里就发生了, D 是否是一照相机常数? 换句话说,如果我们应用上述方法从某一照相准确地测定了 D 的值,那末是否就可以这样认为,只要用同一照相机照相,这个 D 值可以普遍应用到其它一切照相中去?

对于这个问题,我们倾向于这样的意见: 如果照相机的试品转动系统设计合理,试品转动时不受传动机制的影响而使转动轴有所位移,则 D 应该是照相机的一个常数. 否则

照相机位置每更动一次, D 的值也将变更一次, 所以每一照相应重新测定一次。

如果有理由承认 D 是照相机的一个常数, 而已用上面所叙述的方法加以测定, 则偏心流移常数的影响从一开始就应把它消除, 测定吸收流移常数 E 和点阵常数 a 的过程要简单得多了。

使

$$\sin^2 \theta_{\text{obs}} - D \sin^2 2\theta = \sin^2 \theta', \quad (14)$$

则

$$\Delta \sin^2 \theta' = E \Theta \sin^2 2\theta$$

或

$$(\Delta \sin^2 \theta' / \sin^2 2\theta) = E \Theta. \quad (15)$$

从此可以看到, 如把 $\Delta \sin^2 \theta' / \sin^2 2\theta$ 对 Θ 标绘, 则可以得到一条直线, 这条直线通过坐标系的原点, 而其斜率直接给出吸收流移常数 E 。

对立方晶体而言,

$$\Delta a / a = \Delta \sin^2 \theta' / 2 \sin^2 \theta'. \quad (16)$$

这里的 Δa 现在完全是由于吸收误差而产生的。把方程式 (14) 代入, 可得

$$\Delta a / a = -\frac{E}{2} \Theta \frac{\sin^2 2\theta}{\sin^2 \theta'}. \quad (17)$$

这表示, 如果用 a 对 $\Theta \sin^2 2\theta / \sin^2 \theta'$ 标绘, 则可以得到一条直线, 当 $\Theta \sin^2 2\theta / \sin^2 \theta'$ 趋近于零时, $\Delta a = 0$, 而 $a = a_0$ 。应该指出, 只有当 $D = 0$ 时, $\theta' = \theta$, 由此可得

$$\Delta a / a = -2E \Theta \cos^2 \theta. \quad (18)$$

这就是 Taylor 和 Sinclair 函数。

四、示 例

为阐明上述方法的实际应用, 我们选取 UO_2 作为试品。 UO_2 的 X 射线吸收是比较高的, 而室温的任何变动所可能导致的热膨胀影响则可以忽视。所用的照相机是实验室自制的精密型德拜-谢乐照相机, 采用带有刀边准标的 Bradley 和 Jay 装置。照相机制作时, 相片所围绕的圆柱面和转动轴的中轴孔是在车床上一次加工的, 这样在车床精密度的范围内保证了试品轴与圆柱面轴的同心。照相时所用辐射为 CoK_α 。采用的波长是 $\text{CoK}_{\alpha_1} = (1.78892/1.00202) \text{ \AA}$, $\text{CoK}_{\alpha_2} = (1.79278/1.00202) \text{ \AA}$, $\text{CoK}_\alpha = (1.79021/1.00202) \text{ \AA}$ 。

UO_2 是氟化钙型结构, 是用 U_3O_8 在 1100°C 以上在 H_2 中还原获得的。表 1 是实验数据和计算结果, 表 1 中的 I 是目测强度, $\Sigma h^2 = h^2 + k^2 + l^2$ 。衍射线位置是在比长仪上量取其强度重心获得的。比长仪的准确度为 $\pm 0.01\text{mm}$, 由于照相机的有效直径约为 19cm , 所以 θ 的准确度约为 $5''$ 。

图 1 是依照 Bradley 和 Jay 的方法用 a 对 $\cos^2 \theta$ 标绘的结果。可以看到, 即使在 $\theta > 60^\circ$ 的情形, 这个关系也远不是线性的。我们只能依照曲线的趋势来估计 $\cos^2 \theta = 0$ 处的 a 值, 但这主要要看所获得的衍射图样是否在近 $\theta \rightarrow \pi/2$ 处有清晰可靠的线条而定。图 2 是依照 Taylor 和 Sinclair 的方法用 a 对 $\Theta \cos^2 \theta$ 标绘的结果。可以看到, 标绘图上虽则低角度点比较接近于一直线, 但全部关系还远不是线性的, 高角度线并不和低角度线位于同一直线上。

表 1 测定 UO_2 点阵常数的原始数据

I	Σh^2	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$a(\text{\AA})$	$\cos^2 \theta$	$\Theta \cos^2 \theta$
S	3	0.08108	5.4447	0.919	3.205
M^+	4	0.10793	5.4492	0.892	2.690
VS	8	0.21525	5.4569	0.785	1.659
M_1	11	0.29523	5.4597	0.705	1.262
νf_1	12	0.32201	5.4603	0.678	1.159
νf_4	16	0.42890	5.4631	0.571	0.836
W_1	19	0.50905	5.4645	0.491	0.653
W_2	19	0.51124	5.4647	0.489	0.649
νf_1	20	0.53579	5.4648	0.464	0.600
νf_2	20	0.53811	5.4649	0.462	0.595
f_1	24	0.64260	5.4663	0.357	0.415
f_2	24	0.64533	5.4666	0.355	0.411
M_1	27	0.72264	5.4674	0.277	0.300
M_2	27	0.72577	5.4674	0.274	0.295
f_1	32	0.85598	5.4689	0.144	0.139
f_2	32	0.85967	5.4690	0.140	0.135
VS_1	35	0.93600	5.4696	0.064	0.057
VS_2	35	0.94002	5.4697	0.060	0.054
VS_1	36	0.96262	5.4699	0.037	0.033
VS_2	36	0.96683	5.4699	0.033	0.029

无论用 Bradley 和 Jay 的外推法或 Taylor 和 Sinclair 的外推法都得到 UO_2 的点阵常数约为 $a_* = 5.4700 \text{\AA}$. 我们用这个值作为 a 的初步假定值, 而使 $-\Delta a/a_* \cos^2 \theta$ 对 Θ

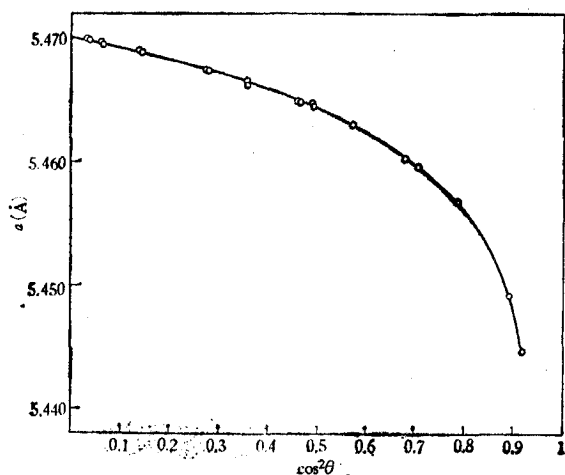


图 1

标绘. 表 2 是标绘时所用的计算数据. 如果这个假定值是真实的 a 值, 则所标绘的点必然位于一条直线上. 可以看到, 大多数点位于一直线上, 但高角度点却落于这条直线之下, 如图 3. 如取 $a_* = 5.4703 \text{\AA}$, 而使 $-\Delta a/a_* \cos^2 \theta$ 对 Θ 标绘, 则也可得到一条直线, 但高角度点却高出这条直线之上, 如图 4. 显然, 我们所假定的 a_* 值又太大了. 究竟所假定的 a_* 值偏离真实的 a 值其偏离度 δa 有多少, 则可从这些标绘图上量取高角度点偏离直线的距离, 这应该等于 $\delta a/a_* \cos^2 \theta$. 如果把

这个数值乘上相应的 $a_* \cos^2 \theta$ 值就得到 δa , 这就是我们在所假定的 a_* 值中所应加入或减去的增值.

这个过程可继续进行下去, 直到所有的点, 包括高角度点, 都分布在一 条直线上为止. 这就是在图 5 中所见到的情形, 在这里, 我们取 $a_* = 5.47018 \text{\AA}$. 这样, 从这条直线在纵

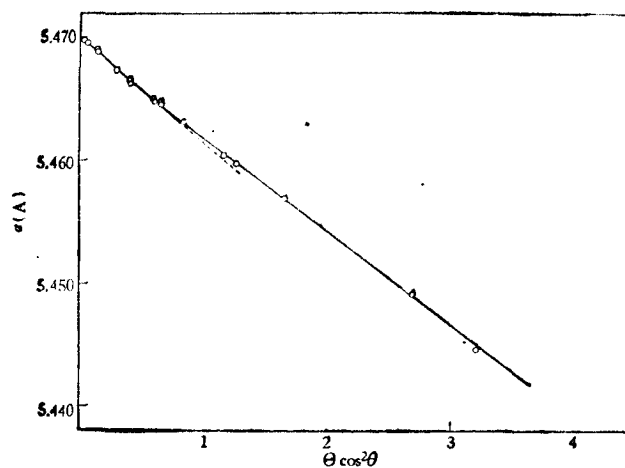


图 2

表 2 用新图解法测定点阵常数与流移常数

I	Σh^2	$-\Delta a/a_* \cos^2 \theta$			θ
		I	II	III	
S	3	0.00503	0.00509	0.00507	3.488
M ⁺	4	0.00426	0.00432	0.00430	3.016
VS	8	0.00305	0.00312	0.00309	2.114
M ₁	11	0.00267	0.00275	0.00272	1.791
<i>vf</i> ₁	12	0.00262	0.00270	0.00266	1.710
<i>vf</i> ₁	16	0.00221	0.00230	0.00227	1.464
W ₁	19	0.00205	0.00216	0.00211	1.330
W ₂	19	0.00198	0.00209	0.00205	1.327
<i>vf</i> ₁	20	0.00205	0.00216	0.00212	1.292
<i>vf</i> ₂	20	0.00202	0.00214	0.00209	1.289
f ₁	24	0.00189	0.00204	0.00198	1.161
f ₂	24	0.00175	0.00191	0.00185	1.160
M ₁	27	0.00171	0.00191	0.00183	1.080
M ₂	27	0.00173	0.00193	0.00185	1.077
f ₁	32	0.00140	0.00178	0.00162	0.964
f ₂	32	0.00130	0.00169	0.00154	0.961
VS ₁	35	0.00114	0.00200	0.00166	0.896
VS ₂	35	0.00091	0.00183	0.00146	0.894
VS ₁	36	0.00049	0.00195	0.00137	0.873
VS ₂	36	0.00055	0.00220	0.00154	0.869

注: I. $a_* = 5.4700 \text{ \AA}$; II. $a_* = 5.4703 \text{ \AA}$; III. $a_* = 5.47018 \text{ \AA}$.

坐标上的截距,可量得 $2D$, 而从这条直线的斜率,可量得 $2E$. 由此可以确定,这一照相的偏心流移常数为 $D = 0.000148$, 而吸收流移常数为 $E = 0.000684$. UO_2 在 20°C 的点阵常数为 $a = 5.47018 \text{ \AA}$, 经折射率校正,最后得 $a_0 = 5.47037 \text{ \AA}$.

我们从这个例子及其它一些例子证明, a_* 的值如偏离真实值约 $1/500,000$, 则高角

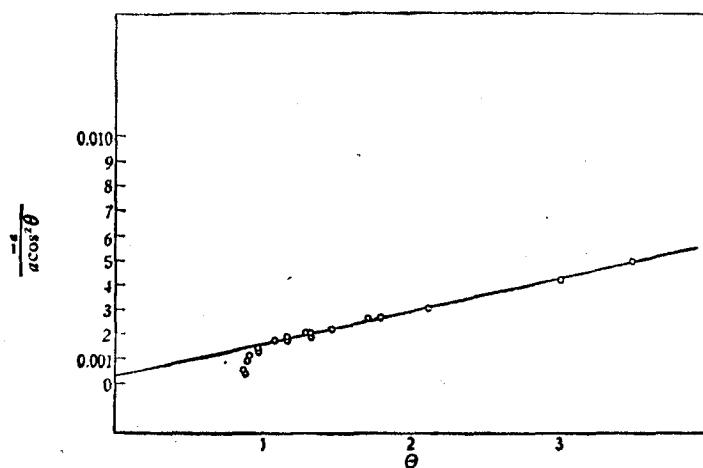


图 3

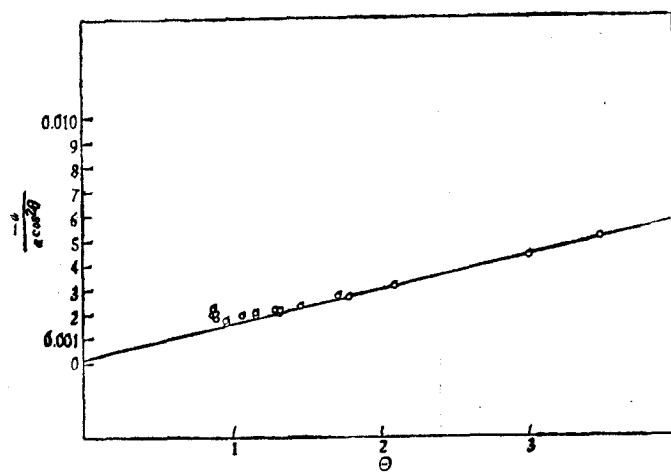


图 4

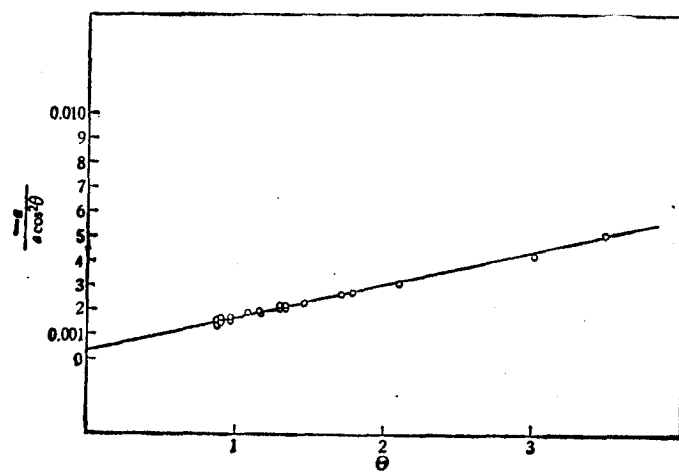


图 5

表 3 消除偏心误差后的点阵常数

I	Σh^2	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$D \sin^2 2\theta$	$\sin^2 \theta'$	$a'(\text{\AA})$	$\theta \cos^2 \theta$
S	3	0.08108	0.000044	0.08104	5.4461	3.205
M^+	4	0.10793	0.000057	0.10787	5.4507	2.690
VS	8	0.21525	0.000100	0.21515	5.4582	1.659
M_1	11	0.29523	0.000123	0.29511	5.4609	1.262
νf_1	12	0.32201	0.000129	0.32188	5.4614	1.159
νf_1	16	0.42890	0.000145	0.42876	5.4640	0.836
W_1	19	0.50905	0.000148	0.50890	5.4653	0.653
W_2	19	0.51124	0.000148	0.51109	5.4655	0.649
νf_1	20	0.53579	0.000147	0.53564	5.4656	0.600
νf_2	20	0.53811	0.000147	0.53796	5.4656	0.595
f_1	24	0.64260	0.000136	0.64246	5.4669	0.415
f_2	24	0.64533	0.000135	0.64520	5.4671	0.411
M_1	27	0.72264	0.000119	0.72252	5.4678	0.300
M_2	27	0.72577	0.000118	0.72565	5.4679	0.295
f_1	32	0.85598	0.000073	0.85591	5.4691	0.139
f_2	32	0.85967	0.000071	0.85960	5.4692	0.135
VS_1	35	0.93600	0.000035	0.93597	5.4696	0.057
VS_2	35	0.94002	0.000033	0.93999	5.4698	0.054
VS_1	36	0.96262	0.000021	0.96260	5.4700	0.033
VS_2	36	0.96683	0.000019	0.96681	5.4699	0.029

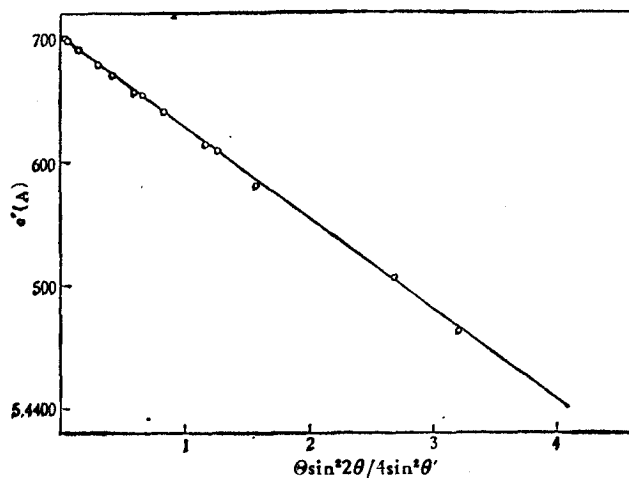
注: $D = 0.000148$.

图 6

度点即偏离直线;因此有理由估计,用这个方法所能达到的准确度为 $1/500,000$.

如果照相机位置不变,而试品转动轴的传动系统也不变,则偏心流移常数 D 可视为照相机的一个常数。点阵常数 a' 应依照方程式 (13) 从 $\sin^2 \theta'$ 求得,见表 3。图 6 是 a' 对 $\theta \sin^2 2\theta / 4 \sin^2 \theta'$ 的标绘。由于 $D \sin^2 2\theta$ 这一改正项往往很小,所以 $\theta \sin^2 2\theta / 4 \sin^2 \theta'$ 和 $\theta \cos^2 \theta$ 的差别也很小,标绘时我们直接应用了 $\theta \cos^2 \theta$ 这个函数。可以看到,经偏心校正后,实验点很好地落在一条直线上。从这条直线也可求得吸收流移常数,因为它的斜率就

是 $-2E$ 。

表 4 是经偏心误差和吸收误差校正后的 $\sin^2 \theta$ 校正值 $\sin^2 \theta_{\text{cor}}$ 和取 $a = 5.47018 \text{ \AA}$ 计算所得的 $\sin^2 \theta$ 计算值 $\sin^2 \theta_{\text{calc}}$ 的比较。二者的符合是满意的。

表 4 $\sin^2 \theta$ 校正值与计算值的比较

I	Σh^2	$\sin^2 \theta_{\text{cor}}$	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$
S	3	0.08033	0.08033
M ⁺	4	0.10708	0.10710
VS	8	0.21417	0.21421
M ₁	11	0.29409	0.29410
νf_1	12	0.32086	0.32084
νf_1	16	0.42777	0.42779
W ₁	19	0.50799	0.50800
W ₂	19	0.51019	0.51021
νf_1	20	0.53476	0.53474
νf_2	20	0.53709	0.53706
f ₁	24	0.64173	0.64168
f ₂	24	0.64447	0.64448
M ₁	27	0.72193	0.72189
M ₂	27	0.72507	0.72504
f ₁	32	0.85558	0.85558
f ₂	32	0.85928	0.85930
VS ₁	35	0.93582	0.93579
VS ₂	35	0.93985	0.93986
VS ₁	36	0.96251	0.96252
VS ₂	36	0.96674	0.96671

五、照相机的定标

历来在粉末照相的胶片装置方面有三种不同的方法。第一种是 Bradley 和 Jay^[1] 所用的方法,入射线在高角度处进入照相机,通过试品后再从胶片的中孔出射,在胶片两端各有一刀边准标。第二种是 van Arkel^[7] 所用的方法,入射线从胶片的中孔进入照相机,通过试品后在低角度处出射,在胶片两端也各有一刀边准标。第三种是不对称的装置方法,也就是 Ieviš-Straumanis^[9] 所首先应用的方法。胶片是不对称地围在照相机圆柱面的周围的, X 射线从胶片的一个孔入射而从另一孔出射。相应低角度衍射线的中线应该相当于 $\theta = 0$ 的位置,而相应高角度衍射线的中线应该相当于 $\theta = \pi/2$ 的位置。从这一点看,这个方法是自校准的,似乎不存在任何定标问题。

但是我们认为,从衍射线中线所量得的位置,其准确度无疑大大地低于从刀边所量得的位置,而且由于晶体的欠完整性或温度因数的影响,有很大一部分晶体在高角度不会出现清晰的衍射线。因此,不对称法所能达到的准确度实在是值得商榷的。

必须指出,用刀边准标的办法实际上已把胶片伸缩的效应完全消除了。如刀边间的距离为 S_k 而相应的角度为 $4\theta_k$,更如衍射线间的距离为 S 而相应的角度为 4θ ,则在

Bradley 和 Jay 的装置中, 因 $\theta = S(\theta_k/S_k)$, 故 $d\theta = \theta[(dS/S) + (d\theta_k/\theta_k) - (dS_k/S_k)]$. 因此, 如衍射线位置的辨认其准确度有一定的限度, 换句话说, 如 dS 有一定的限度, 则因 $d\theta_k/\theta_k$ 可视作一常数, 只有当 $S \rightarrow S_k$ 时, $(d\theta/\theta) = 0$. 这说明以量度的准确性而论, 高角度衍射线的 θ 值其准确度为高.

Bradley 和 Jay 装置的唯一可置议处是定标问题, 也就是 θ_k 的测定问题. 他们^[9]应用标准物质定标. 假定标准试品内的 X 射线吸收可略而不论, 而使 θ_k 对 $\sin 2\theta/2\theta$ 标绘, 则当 $\theta = \pi/2$ 时, 所得的 θ_k 值就消除了偏心误差的影响. 我们认为, 这一校准办法是靠不住的. 不论其吸收误差是否在实验条件中可以完全消除, 即以标准物质本身而论, 其点阵常数也可因试品纯度的不同而异. 例如, Bradley 等所用的标准试品是石英, 而在石英的情形, 试品和试品间的点阵常数差异可达 0.01%^[10].

后来 Wilson 和 Lipson^[11] 以及 Adam^[12] 都曾探讨过粉末照相机的定标问题. 我们认为, 无论用直接量度法量取照相机的直径, 或者在刻度盘上用望远镜量取两刀边在照相机中心所乘角度的方法都是值得置议的. 首先, 用直接量度所得到的直径即使其准确度很高也并不等于照相时的有效直径; 而且, 一般刻度圆盘的准确度也决不能满足照相机常数的要求.

我们的办法是: 用 π 这个绝对常数来作照相机定标的标准. 裁取一条 X 射线照相胶片, 两端各成一 45° 的斜角, 当弯成圆柱面时, 其长度要略小于照相机柱面的圆周长度. 胶片在 X 射线的入射口及出射口各冲一圆孔. 定标时, 先将入射口处的挡板卸下, 而使胶片紧贴照相机柱面, 两端衔接处应正在一条刀边的中心, 用宽紧带箍紧. 然后用任何试品照相, 照相后胶片伸直时当如图 7 所示.

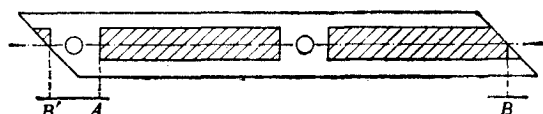


图 7

图中的荫蔽部分系胶片经受 X 射线漫射后的曝光部分, A, B 二直线系位于高角度处的刀边. 定标时, B, B' 在圆柱体的同一母线上. 因此, 如 $AB = S_k$, 则

$$\theta_k = \pi S_k / 2BB'. \quad (19)$$

可以看到, 只要胶片的伸缩均匀一致, 这一定标方法不受任何其它因素的影响. 这一方法在这个实验室内已行之有素, 是章元龙同志¹⁾ 首先创议的. 由于 θ_k 的测定是点阵常数测定中的重要组成部分, 有必要在这里介绍一下.

六、讨 论

我们将首先讨论一下流移常数对点阵间隔和 $\sin^2\theta$ 值所产生的影响. 从方程式 (6) 可以看到, 在 a 的测定中, D 和 E 的影响在低角度处远较在高角度处为大. 如 $\theta < 5^\circ$, 则

1) 现在中国科学院上海硅酸盐研究所.

E 的影响就非常大. 当 θ 趋近于 $\pi/2$ 时, D 和 E 的影响都趋近于零, 但 E 的影响的降落远比 D 的影响降落为快.

在 $\sin^2 \theta$ 的测定中, 则从方程式 (9) 可以看到, D 的影响在 $\theta = \pi/4$ 处为最大, 从这个位置向两边逐渐对称地下降; 当 $\theta \rightarrow 0$ 或 $\pi/2$ 时, D 的影响趋近于零. 但 E 的影响其最大值在 $\theta = 34.3^\circ$, 两边是不对称的; 当 $\theta \rightarrow 0$ 或 $\pi/2$ 时, E 的影响趋近于零.

关于点阵常数和流移常数的测定, Cohen^[13] 曾建议用最小二乘法, 他只用了流移常数 D . 我们当然可把方程式 (10) 作为观察方程式. 在立方晶系的情形, 观察方程式可写作

$$\sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2}{4a^2} \sum h_i^2 + D \sin^2 2\theta_i + E \Theta_i \sin^2 2\theta_i. \quad (20)$$

这里 $\sin^2 \theta_i$ 是第 i 条衍射线的 $\sin^2 \theta$ 观察值. 为了简单起见, 这个方程式可写作

$$A_0 \alpha_i + D \delta_i + E \epsilon_i - \sin^2 \theta_i = 0. \quad (21)$$

由于观察时必然存在着随机误差, 所以对每一观察方程式, 必然有

$$A_0 \alpha_i + D \delta_i + E \epsilon_i - \sin^2 \theta_i = v_i, \quad (22)$$

式中 v_i 是第 i 条衍射线的随机误差. 依照最小二乘法原理, 最佳的 D , E 和 A_0 值应该是, 随机误差的平方和为最小值, 换句话说, $\sum v_i^2 = \min$. 要符合这个条件, $\sum v_i^2$ 对变量 A_0 , D 和 E 的第一导数应各等于零. 由此可获得一组正规方程式如下:

$$\begin{aligned} A_0 \sum_i \alpha_i^2 + D \sum_i \alpha_i \delta_i + E \sum_i \alpha_i \epsilon_i &= \sum_i \alpha_i \sin^2 \theta_i, \\ A_0 \sum_i \alpha_i \delta_i + D \sum_i \delta_i^2 + E \sum_i \delta_i \epsilon_i &= \sum_i \delta_i \sin^2 \theta_i, \\ A_0 \sum_i \alpha_i \epsilon_i + D \sum_i \delta_i \epsilon_i + E \sum_i \epsilon_i^2 &= \sum_i \epsilon_i \sin^2 \theta_i. \end{aligned} \quad (23)$$

近年来不少学者曾应用计算机技术于最小二乘法以计算点阵常数^[14-17]. 我们的意见是: 计算机技术当然可大大地缩短计算的时间, 但应用于测定点阵常数问题, Cohen 的方法却有它本身的局限性. 第一, 德拜-谢乐图样中所出现的衍射线数目一般并不会多得足以符合概率定律的条件, 因此, 应用这个方法所获得的数值其准确性实际上只是表观的. 第二, 在 Cohen 的方法中, 观察值虽则还可利用某种加权的方法来处理^[18,19], 但高角度线和低角度线却一视同仁了. 我们知道, 在点阵常数的测定中, 高角度线是特别重要的.

历来在准确测定点阵常数方面就有两种主要的战略可循. 一种是 Straumanis 学派^[20,21] 所采用的战略, 这就是在照相机的设计及实验方面尽量做到理想的程度, 从而一开始就消除系统误差. 另一种是探讨系统误差所出现的规律, 从而用图解外推法寻求在 $\Delta a/a \rightarrow 0$ 时的 a 值, 这就是 Bradley 学派^[1,9] 所采用的战略. 我们认为, 要从实验上完全消除系统误差是事实上做不到的, 比较合理的办法还是承认系统误差的存在, 而设法在最后的結果中消除它的影响, 这也就是本工作所采用的方法.

在图解法方面, 近年来 Cowlam 和 Gillot^[22] 曾建议利用一种曲线拟合法, 这实际上仍旧回复到 1929 年的 Kettermann^[23] 方法方面去. 照他们自己的报告, 这样处理后所能达到的准确度还是不高的.

参 考 文 献

- [1] A. J. Bradley & A. H. Jay, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **44**(1932), 563.
- [2] A. Taylor & H. Sinclair, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **57**(1945), 108; 126.
- [3] J. B. Nelson & D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **57**(1945), 160.
- [4] A. Taylor, *Phil. Mag.*, **35**(1944), 215.
- [5] G. W. Brindley, *Phil. Mag.*, **36**(1945), 347.
- [6] Z. W. Wilchinsky, *Acta Cryst.*, **4**(1951), 1.
- [7] A. E. van Arkel, *Physica*, **6**(1926), 64.
- [8] I. Ievinsk & M. Straumanis, *Z. Phys. Chem. (B)*, **33**(1936), 165.
- [9] A. J. Bradley & A. H. Jay, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **45**(1933), 507.
- [10] H. D. Keith, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **B63**(1950), 208.
- [11] A. J. C. Wilson & H. Lipson, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **53**(1941), 245.
- [12] J. Adam, *J. Sci. Instrum.*, **31**(1954), 131.
- [13] M. U. Cohen, *Rev. Sci. Instrum.*, **6**(1935), 68; **7**(1936), 155.
- [14] M. H. Mueller, L. Heaton, & K. T. Miller, *Acta Cryst.*, **13**(1960), 828.
- [15] R. E. Vogel & C. P. Kempter, *Acta Cryst.*, **14**(1961), 1130.
- [16] W. D. Hoff, R. P. Stratton, & W. J. Kitchingman, *J. Sci. Instrum.*, **41**(1964), 695.
- [17] R. P. Elliott, *Advances in X-ray Analysis*, Vol. 8, Plenum Press, New York (1965), p. 134.
- [18] J. B. Hess, *Acta Cryst.*, **4**(1951), 209.
- [19] J. I. Langford & A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.*, **6**(1973), 197.
- [20] M. Straumanis & A. Ievinsk, *Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode*, Springer, Berlin (1940).
- [21] M. E. Straumanis, *J. Appl. Phys.*, **20**(1949), 726.
- [22] N. Cowlam & L. Gillot, *J. Phys. E.*, **7**(1974), 725.
- [23] G. Kettmann, *Z. Physik*, **53**(1929), 198.

A GRAPHIC DETERMINATION OF THE DRIFT CONSTANTS IN DEBYE-SCHERRER PHOTOGRAPHS AND THE ACCURATE EVALUATION OF LATTICE CONSTANTS

LU XUE-SHAN (S. S. LU)

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The present paper describes a graphic method of determining the drift constants in Debye-Scherrer photographs and discusses the various methods in the evaluation of lattice constants. By the method proposed by the author, the accuracy of lattice spacings determined reaches 1 part in 500,000.