

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
КАФЕДРА ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

А.С. Храмов

Рентгеноструктурный анализ поликристаллов
Часть II
(Учебно-методическое пособие к лабораторному практикуму)

КАЗАНЬ 2013

УДК 539.26:543

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета ФГАОУ ВПО
«Казанский (Приволжский) Федеральный Университет»*

*Учебно-методической комиссии Института Физики
Протокол № 4 от 15 июня 2013 г.*

*заседания кафедры физики твердого тела
Протокол № 16 от 18 июня 2013 г.*

Рецензент:

канд. геол.-мин. наук, доц. К(П)ФУ В.Г. Изотов

Храмов А.С.

Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть II. (Элементы теории, руководство и задания к лабораторным работам): Учебно-методическое пособие./ А.С.Храмов. – Казань: К(П)ФУ, 2013.- 36 с.: ил.

Аннотация

Методическое пособие предназначено для студентов Института физики при изучении курса кристаллографии и рентгеноструктурного анализа. Может быть рекомендовано для студентов Институты геологии и нефтегазовых технологий, фундаментальной медицины и биологии, экологии и географии и Химического института им. А.М.Бутлерова, специализирующихся в области минералогии, фармакологии, экологии и химии твердого тела.

Табл. 6, илл. 14.

© Казанский федеральный университет, 2013

© ХРАМОВ А.С., 2013

Содержание

Работа № 6. Аппаратура для рентгеноструктурных исследований: минидифрактометр МД-10 «ЭФА».....4

§ 1. Устройство минидифрактометра МД-10.....	4
§ 2. Схема съемки дифрактограмм.....	8
§ 3. Назначение, область применения и технические характеристики минидифрактометра МД-10.....	11
§ 4. Приготовление и установка образца.....	12
§ 5. Получение и обработка дифрактограмм.....	14
§ 6. Техника безопасности при работе с минидифрактометром.....	15
§ 7. Практическая часть.....	16
Контрольные вопросы.....	16

Работа № 7. Индицирование дифрактограмм поликристаллов средних сингоний.....18

§ 1. Кристаллографические системы (сингонии).....	18
§ 2. Квадратичные формы.....	19
§ 3. Гексагональная установка тригональной (ромбоэдрической) сингонии.....	20
§ 4. Методы индицирования дифрактограмм поликристаллов средних сингоний.....	22
4.1. «Метод целочисленных отношений».....	22
4.2. Метод номограмм.....	24
4.3. «Метод последовательных вычислений».....	30
§ 5. Методика индицирования дифрактограмм поликристаллов средних сингоний.....	32
§ 7. Практическая часть.....	35
Контрольные вопросы.....	35

Работа № 6

Аппаратура для рентгеноструктурных исследований: минидифрактометр МД-10 «ЭФА»

Развитие приборостроения и электроники за последние 20–25 лет, а также компьютеризация научной аппаратуры, привели к появлению качественно новых приборов, в том числе для рентгеноструктурных исследований. До недавнего времени наиболее распространенными аппаратами для рентгенодифракционных исследований в России являлись дифрактометры семейства ДРОН (см. раб.№1). Однако, разработка новых методов регистрации рассеянного излучения с помощью позиционно чувствительного детектора (ПЧД), позволила создать новый класс приборов, объединяемых термином – минидифрактометр. Дифрактометры, использующие ПЧД, как правило, имеют небольшие размеры, малый вес, потребляют меньшее количество энергии, проще в эксплуатации и безопаснее.

В этой работе рассматриваются конструктивные особенности минидифрактометров и методика проведения измерений на них, на примере МД-10 «ЭФА».

§ 1. Устройство минидифрактометра МД-10

1.1. Конструкция МД-10. Блок-схема минидифрактометра изображена на рис. 1. Конструктивно МД-10 представляет собой приборный каркас, разделенный на три секции. В первой секции на несущей плите размещен моноблок источника рентгеновского излучения с принудительным воздушным охлаждением, блоком монохроматоров и двумя электромагнитными заслонками рентгеновских пучков. На той же плите закреплены ПЧД, держатель образцов, ловушка первичного пучка, подсветка образца, светодиод индикации открытого рентгеновского пучка. За несущей плитой находится вторая секция, в которой размещены: платы управления моноблоком излучателя с рентгеновской трубкой (МИТ): плата источника питания МИТ (PS-65-15), плата управления (СВHVS2) и плата преобразователей (DC/DC); источник питания низковольтный (LVS4); преобразователь сигналов «время-амплитуда» (PSA-3); амплитудно-цифровой преобразователь (АЦП VADCPP3); плата регулировок (BR3). В третьей секции размещены: плата управления дифрактометром (PUA5), высоковольтный источник питания (ПЧД HVS-3kV). На лицевой панели секции размещены: выключатели сети и рентгеновского излучения, кнопка включения вращения образца, кнопки переключений электромагнитных заслонок, переключатель режимов работы МИТ, светодиоды состояний системы.

1.2. Регистрация рентгеновского излучения. Одним из основных отличий МД-10 от дифрактометров семейства ДРОН является способ регистрации

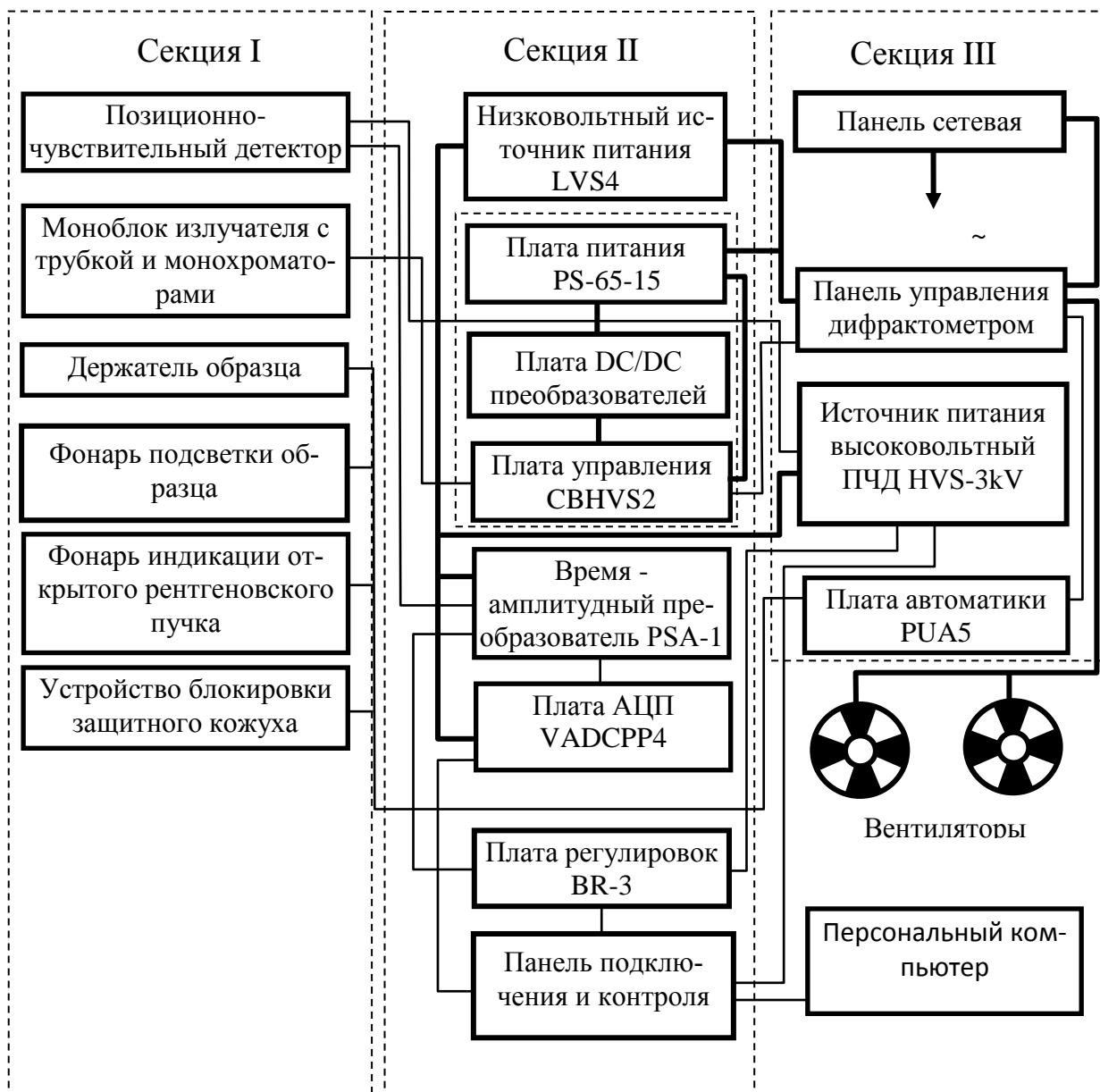


Рис.1. Блок-схема рентгеновского минидифрактометра МД-10 «ЭФА».

рентгеновских лучей. В рассматриваемом приборе используется счетчик, сочетающий в себе достоинства фотографического и ионизационного способов регистрации. Позиционно чувствительный детектор позволяет одновременно наблюдать дифракционную картину в широком диапазоне углов рассеяния (основной признак фотометода). В то же время, поскольку ПЧД, по сути, является пропорциональным счетчиком (см. методическое пособие «Практикум по ядерной физике»), при его использовании сохраняются достоинства при-сущие ионизационному методу регистрации, то есть быстрое получение дифракционной картины, достаточно точное определение положения и интен-сивности дифракционного максимума, диффузного фона и т.д. Таким обра-

зом, ПЧД позволяет одновременно регистрировать интенсивность и пространственное распределение рассеянного рентгеновского излучения.

ПЧД состоит из детектора и двух предусилителей с большим входным сопротивлением, собранных в одном корпусе. Блок детектирования представляет собой изогнутый пропорциональный детектор в дюралюминиевом корпусе, внутри которого размещены катод прямоугольного сечения и круглая высокоомная нить-анод.

Принцип работы ПЧД основан на RC- кодировании зарядов, собираемых на аноде детектора при регистрации квантов рентгеновского излучения. Координата поглощения кванта на анодной нити определяется при анализе длительностей нарастания передних фронтов сигналов, снимаемых с двух концов резистивного анода (сигналы "старт" и "стоп"). С двух предусилителей ПЧД на преобразователь сигналов «время-амплитуда» PSA-3 поступают импульсные сигналы "старт" и "стоп", передние фронты которых несут информацию о координате места поглощения кванта рентгеновского излучения. PSA-3 обеспечивает анализ длительности фронтов нарастания этих сигналов, и выработку амплитудно-модулированного импульсного сигнала, пропорционального разности длительности фронтов, то есть координате места поглощения кванта в ПЧД.

В PSA-3 имеется дополнительный амплитудный канал, обеспечивающий суммирование сигналов «старт» и «стоп» для анализа спектров по энергиям. В режиме амплитудного анализа (АА) имеется возможность дискриминации энергетического спектра по нижнему и верхнему порогам (LL) и (HL). С помощью регулировок HL и LL выбирается энергетическое окно для минимизации фона при регистрации дифракционного спектра (позиционный анализ (ПА)).

Выходные сигналы $U_{ХРА}$ (режим ПА) или $U_{ХАА}$ (режим АА) с платы PSA-3 передаются совместно с сигналом логического сопровождения на аналогово-цифровой преобразователь (АЦП VADCPP4). АЦП осуществляет двоичное кодирование амплитуды импульсов U_x , вырабатываемых PSA-3. Полученные 12-ти разрядные коды являются кодами адресов ячеек ОЗУ ПЭВМ, в которых происходит накопление числа импульсов одинаковой амплитуды, то есть реализуется функция многоканального амплитудного анализатора (см. методическое пособие «Практикум по ядерной физике»).

Плата BR-3 обеспечивает коммутацию режимов работы ПА/АА, установку нижнего и верхнего порогов дискриминации (LL, HL) в PSA-3; установку высокого напряжения для ПЧД.

Надо отметить, что придание пропорциональному счетчику дополнительной функции (определение координаты места поглощения кванта) приводит к ограничению скорости счета ПЧД величиной порядка 10^4 имп/с, но разрешение по положению достигает несколько десятков микрометров. Раз-

меры окна изогнутого детектора позволяют одновременно регистрировать участок спектра шириной до 55 градусов.

1.3. Рентгеновская трубка. Поскольку, особенности ПЧД не позволяют использовать интенсивные потоки рентгеновского излучения, в минидифрактометре используется рентгеновская трубка (РТ), конструкция которой отличается от традиционных. Если РТ, применяемые на дифрактометрах типа ДРОН, должны иметь как можно большую мощность, то в минидифрактометре наоборот. Вследствие этого, ограничен выбор материала анода, так как потенциал возбуждения не должен быть слишком большим из-за ограничений по мощности. По этим же причинам сила тока составляет не более 1 мА. Малая мощность РТ в МД-10 сильно упрощает систему охлаждения анода (достаточно принудительного воздушного охлаждения). А это, в свою очередь, позволяет существенно уменьшить габариты и массу прибора.

РТ располагается в моноблоке излучателя (МИТ). Моноблок МИТ обеспечивает получение рентгеновского излучения с энергией сплошного спектра до 25 кэВ, содержащего характеристическое излучение $\text{Cu K}\alpha$ или $\text{Fe K}\alpha$ в зависимости от мишени анода рентгеновской трубки. МИТ представляет собой монолитный блок генераторного устройства, внутри которого установлена РТ. Генераторное устройство размещено в кожухе, на несущей плите которого крепится блок монохроматоров (БМ).

БМ предназначен для формирования трех пучков рентгеновского излучения: двух монохроматических пучков, сходящихся под углом 50 градусов в одну точку на образце, и одного немонахроматизированного пучка, являющегося «биссектрисой» двух первых пучков. БМ состоит из модуля с двумя автоматическими заслонками пучков, сменной головки с двумя монохроматорами и ручной заслонкой первичного пучка. Каждая головка рассчитана на применение РТ с определенным материалом анода.

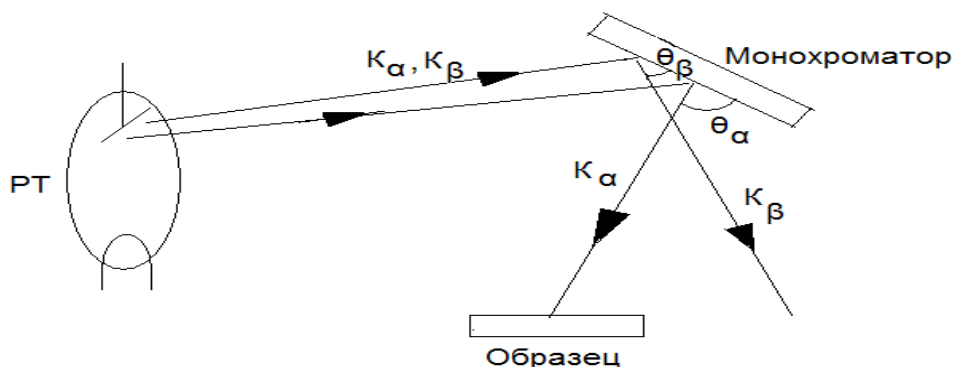


Рис. 2. Принципиальная схема монохроматизации рентгеновского излучения в минидифрактометре.

Для монохроматизации первичного излучения в минидифрактометре используется не разница в коэффициентах поглощения K_α и K_β излучений, как в дифрактометрах типа ДРОН (см. раб. № 1), а выполнение условия Вульфа-Брэгга для этих волн при различных углах дифракции, что позволяет разделить K_α и K_β в пространстве (рис. 2). Монохроматор представляет собой монокристалл, внешняя грань которого параллельна одной из кристаллических плоскостей.

Система управления МИТ состоит из вторичного источника питания PS-65-15, платы управления CBHVS2 и платы преобразователей DC/DC. Она обеспечивает плавный выход на рабочий режим как высокого напряжения, так и анодного тока трубки. Стабилизация по току осуществляется цифровой следящей системой автоматического регулирования на микропроцессоре в плате CBHVS2. Система управления также выполняет функции контроля заданных значений высокого напряжения и анодного тока трубки, и в случае отклонения этих значений выдает звуковой и световой сигналы аварии. При этом отключаются высокое напряжение и накальная цепь трубки.

§ 2. Схема съемки дифрактограмм

Основное отличие прибора в том, что в нем используется оригинальная трехлучевая рентгенооптическая схема, приведенная на рис. 3. В сочетании с ПЧД она полностью заменяет гониометрическое устройство классических дифрактометров. Исследования проводятся при асимметричной съемке методом Дебая-Шеррера (см. раб. № 2) при фиксированных положениях источника излучения и ПЧД в монохроматическом излучении. Такая схема позволяет полностью отказаться от использования узлов, которые в процессе измерения дифрактограммы меняют свое положение.

Дифракционный спектр регистрируется детектором в двух диапазонах углов по 2θ : $16^\circ \div 70^\circ$ и $65^\circ \div 120^\circ$ (заводская установка). Но бывают случаи, когда необходимо сдвинуть диапазоны углов 2θ в сторону больших или меньших значений. Блок детектирования (ПЧД) в МД-10 может быть смещен и зафиксирован по направляющей в область больших или меньших углов. Однако минимальный угол 2θ конструктивно ограничен значением 8 градусов. Переключение между диапазонами осуществляется путем переключения угла падения первичного пучка автоматизированными заслонками AS1 и AS2 (рис. 3). При этом монохроматизированный пучок первого диапазона (B1) является по сути скользящим, что позволяет в принципе осуществлять измерения тонких пленок в скользящих лучах. Третий немонахроматизированный луч от источника излучения может быть использован для дополнительных исследований фотометодом с регистрацией двумерного спектра на фотокасету.

Следует отметить, что отличие схемы съемки в МД-10 (асимметричная), от общепринятой в других дифрактометрах (симметричная), приводит к тому, что интенсивность одних и тех же рефлексов полученных на МД-10 и ДРОН будут различными. Это связано с тем, что зависимость фактора поглощения от угла падения первичного и угла рассеяния вторичного излучения для асимметричной и симметричной съемок не одинакова.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. В работе №4 было показано, что при симметричной съемке «толстого» образца фактор поглощения не зависит от угла дифракции и обратно пропорционален коэффициенту поглощения μ (формула (24) в раб. №4).

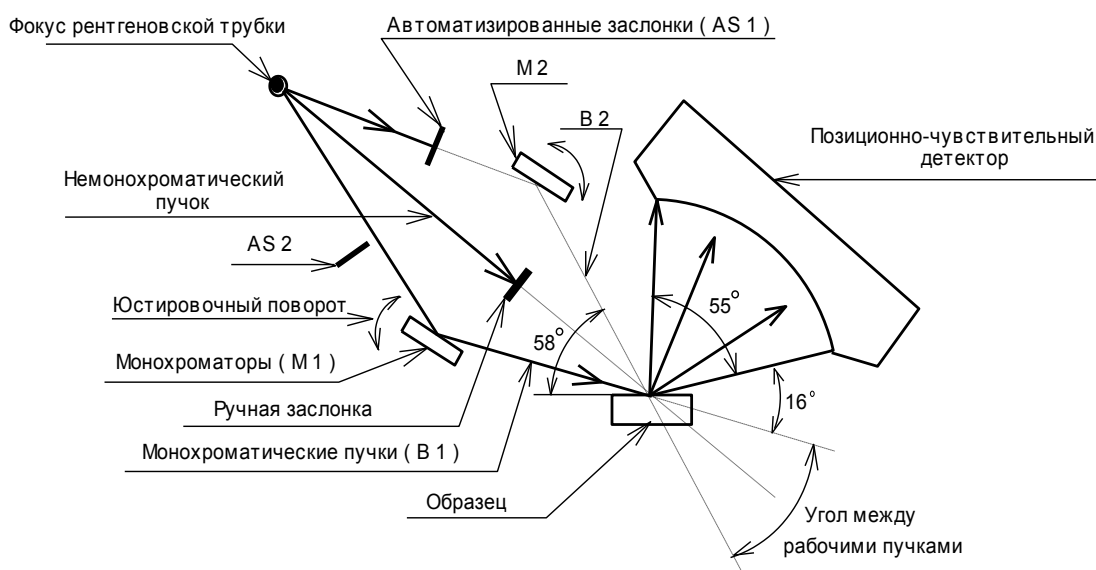


Рис. 3. Рентгенооптическая схема минидифрактометра МД10 «ЭФА».

На минидифрактометре МД-10 реализован метод асимметричной съемки. При съемке плоского порошкового образца на МД-10 каждому из двух участков дифрактограммы соответствует фиксированный «угол скольжения» между первичным пучком и плоскостью образца, в то время как угол рассеяния θ изменяется от 0° до 90° .

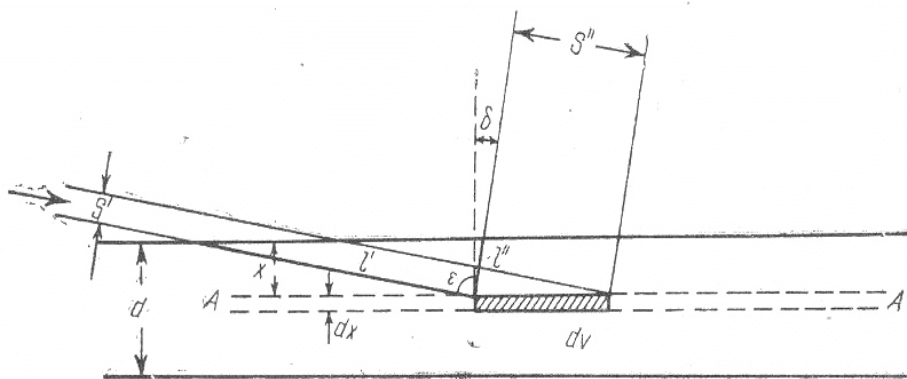


Рис. 4. К выводу учета поглощения рентгеновского излучения при асимметричной съемке.

Поэтому необходимо рассмотреть вопрос о влиянии изменения геометрии съемки на фактор поглощения рентгеновского излучения.

Так как угол встречи лучей с поверхностью образца α отличен от θ (рис. 4), то формула (21) в раб. №4 преобразуется к виду:

$$I = I_0 \cdot Q \int_0^d \frac{S}{\sin \theta} \left(\frac{\rho'}{\rho} \right) \exp \left[-\mu' \frac{x}{\sin \alpha} \right] \exp \left[-\mu' \frac{x}{\sin(2\theta - \alpha)} \right] dx \quad (1)$$

После интегрирования выражения (1) получим:

$$I = \frac{I_0 Q S}{2\mu \sin \alpha} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)} \right)} \cdot \left(1 - \exp \left[-\frac{2\mu' d}{\sin \theta} \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)} \right) \right] \right) \quad (2)$$

Если образец достаточно толстый, то можно принять $d \rightarrow \infty$, тогда

$$I = \frac{I_0 Q S}{\mu} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin(2\theta - \alpha)} \right)} \quad (3)$$

Выражение (3) показывает, что фактор поглощения для «толстого» образца при асимметричной съемки определяется не только коэффициентом поглощения, но и углами падения и рассеяния, и изменяется в очень широких пределах.

Поэтому для обеспечения корректного сравнения табличных и экспериментальных значений интенсивностей дифрактограмм, особенно при фазовом анализе, целесообразно делать «нормирование» - пересчет полученных интегральных интенсивностей I_{ac} к интенсивностям, полученным в геометрии съемки « $\theta-2\theta$ » I_c . Коэффициент пересчета равен:

$$K = \frac{1}{2} * \left[1 + \frac{\sin a_i}{\sin(2\theta - a_1)} \right] \quad (4a)$$

и

$$I_c = K * I_{ac} \quad (4б)$$

Наибольшая разница наблюдается в месте наложения интервалов регистрации, интенсивность находящихся здесь дифракционных линий может различаться в первом и втором диапазоне примерно в 5 раз.

В программном обеспечении МД-10 имеется программа автоматической «сшивки» двух диапазонов углов измерений, то есть приведение интенсивностей всех зарегистрированных рефлексов к одному масштабу. Однако следует учитывать, что «сшивка» будет корректной только в том случае, если время съемки двух диапазонов дифрактограммы одно и то же.

Со схемой съемки рентгенограммы неразрывно связан вопрос определения угла дифракции. В случае дифрактометров типа ДРОН угол между первичным излучением и плоскостью образца есть величина переменная, и существует жесткая связь между углами поворота образца и счетчика (геометрия съемки « $\theta-2\theta$ »). Поэтому угол дифракции должен определяться абсолютным методом измерения, для чего используется специальный угломерный датчик -

гонометр. В случае же МД-10, угол между падающим излучением и плоскостью образца во время съемки не меняется, а угол между образцом и рассеянным излучением может принимать произвольные значения, причем интенсивность дифрагированного излучения для различных значений углов записывается в отдельный канал амплитудного анализатора импульсов. Поэтому, необходимо определить ширину канала, то есть шаг изменения угла дифракции. Это возможно сделать только градуировкой шкалы углов с помощью калибровочного образца. Для связывания каналов детектора и углов 2θ необходимо использовать стандартное вещество, со структурными данными, известными с наибольшей точностью. В качестве калибровочного вещества, как правило, используется корунд. Но можно использовать и другой образец, дифрактограмма для которого получена на аттестованном прецизионном дифрактометре, либо имеются достоверные данные. Поскольку ПЧД по пространственному интервалу обладает некоторой нелинейностью, при калибровке по стандарту желательно иметь несколько опорных линий (рефлексов). Угловое разрешение ПЧД используемого в МД-10 порядка $0,02^\circ$ по 2θ (интервал углов дифракции $16\div 120^\circ$ разбит на 4096 каналов). Погрешность определения угловой координаты зависит от точности выставления уровня поверхности образца, от выбора пучка (В1 или В2) и от угла 2θ , и может иметь значения от $0,02^\circ$ до $0,2^\circ$ по 2θ . Также, на точность измерений влияет временной дрейф электронной аппаратуры минидифрактометра, который не превышает $\pm 0,03^\circ$ за 8 часов работы, при колебаниях температуры не более $\pm 1^\circ\text{C}$. Для большинства стандартных задач рентгенофазового анализа и идентификации соединений эта погрешность является вполне допустимой.

§ 3. Назначение, область применения и технические характеристики минидифрактометра МД-10

Минидифрактометр МД-10 обеспечивает исследование, неразрушающее образец, методом рентгеноструктурного анализа поликристаллических веществ. Измеряя углы и интенсивности дифракционных пиков можно определить параметры элементарной ячейки и тип кристаллической решетки (в отдельных случаях, пространственную группу симметрии), провести качественный и количественный фазовый анализ вещества. Качественный фазовый анализ проводится с использованием базы данных ICDD и программного обеспечения LookPDF.

МД-10 предназначен для рентгеноструктурного анализа поликристаллических образцов в виде порошков; проволок диаметром до 6 мм.; фрагментов горных пород или изделий из металлов, керамик и других материалов.

Минидифрактометр может применяться:

- в научно-исследовательских лабораториях для изучения новых материалов или для исследования последствий внешних физических и химических

воздействий на материалы, приводящих к их структурным или фазовым превращениям;

- в экспертных (криминалистических, судебно-медицинских, пожарно-технических, экологических) лабораториях для идентификации фазового состава анализируемого вещества (краски, металлические образцы, взрывчатые вещества, наркотики, почвы, косметика, медикаменты, строительный материал, пыль, донные осадки и другие материалы);

- в лабораториях промышленных предприятий для контроля технологических процессов и качественного (количественного) состава готовой продукции (металлы, удобрения, обогащенные руды, цемент, медикаменты и т.д.);

- в геологических лабораториях, для определения состава образцов пород при разведке полезных ископаемых;

- в учебных целях при подготовке специалистов в области прикладного рентгеноструктурного анализа.

Основные технические характеристики минидифрактометра МД-10:

- полный диапазон регистрации дифрактометра от 16° до 120° по 2θ с двумя поддиапазонами одновременной регистрации спектра $16^\circ \div 70^\circ$ или $65^\circ \div 120^\circ$ с интервалом перекрытия поддиапазонов не менее 5° и допустимым отклонением значений границ диапазона и поддиапазонов $\pm 2^\circ$;

- среднеквадратичное отклонение угловой координаты одного и того же дифракционного пика не более 0.02° по 2θ ;

- временной дрейф значения угловой координаты одного и того же дифракционного пика не более $\pm 0.03^\circ$ по 2θ за 8 часов работы при колебаниях температуры окружающего воздуха не более $\pm 1^\circ\text{C}$;

- рентгеновская трубка 0.01БСВ18 мощностью 10 Вт с медным или железным анодом;

- номинальное рабочее напряжение на рентгеновской трубке 25 Кв;

- время прогрева до установления рабочего режима - 30 мин;

- диапазон рабочих температур от 18°C до 30°C при влажности не более 80% при 25°C и атмосферном давлении $84 \div 107$ кПа ($630 \div 800$ мм рт. ст.);

- питание дифрактометра осуществляется от электрической сети общего назначения однофазным переменным напряжением (220 ± 22) В, (50 ± 1) Гц, допускается применение сетевого преобразователя ($=12\text{В} \Rightarrow \sim 220\text{В}$, 50Гц) выходной мощностью не менее 100 ВА;

- потребляемая мощность (без ПЭВМ) не более 80 ВА;

- масса дифрактометра (без ПЭВМ) не более 32 кг;

- габаритные размеры не более $570 \times 360 \times 400$ мм.

§ 4. Приготовление и установка образца

Технология приготовления образца точно такая же, что и при работе на дифрактометрах типа ДРОН (см. §2 раб. №2). Необходимое количество исследуемого вещества (примерно 300-1000 мг) тщательно растирается в ступке до получения мелкозернистого (размеры зерен порядка 40-150 мкм) однородного порошка и помещается в стандартные кюветы, которые крепятся в держателе образца. Измельчение проводится с помощью пестика и ступки или специальной мельницы. По возможности необходимо исключить касательные сдвиги, то есть возникающее при этом взаимное трение частиц. Только раскалывание частиц до возможно меньшей зернистости дает хорошую интенсивность, четкие пики отражения, небольшой фон и однородность размещения порошка в кювете. При измельчении образца необходимо исключить попадание в измельчаемое вещество посторонних материалов, в том числе и микрочастиц от материала ступки или мельницы, которые могли бы дать собственный дифракционный спектр и исказить информацию о фазовом составе исследуемого вещества.

Однако, поскольку кювета крепится в горизонтальной плоскости, в отличие от дифрактометра ДРОН, где образец помещается в вертикальной плоскости (рис. 5) смягчаются некоторые требования к процедуре приготовления образца. В частности, не нужно предпринимать дополнительные меры для обеспечения лучшего сцепления порошка с кюветой (смазка стенок и дна кюветы вазелином, подмешивание дополнительной связки).

Порошок в кювете должен быть уплотнен с помощью, например, стеклянной пластины; поверхность уплотненного порошка должна быть плоской

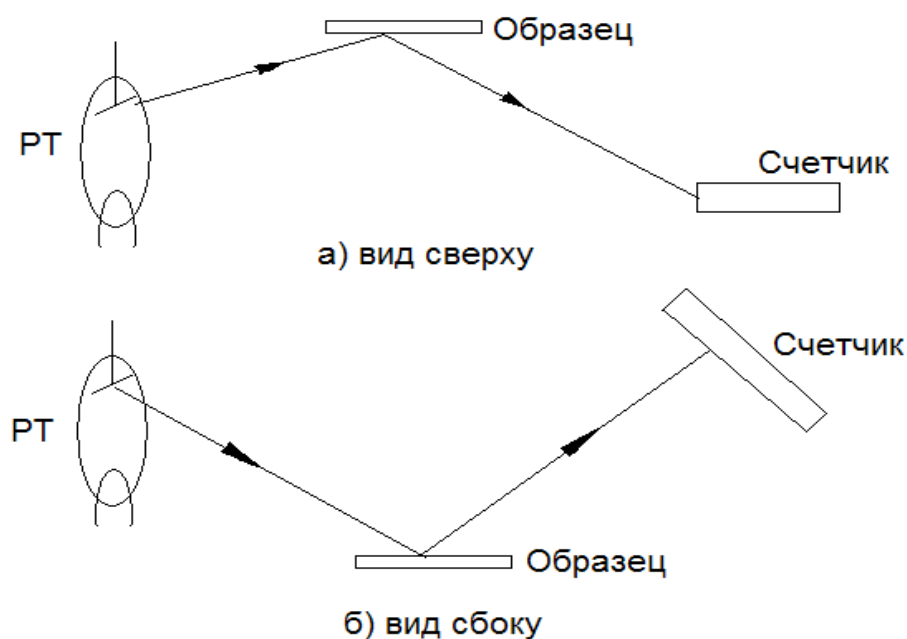


Рис. 5. Относительное расположение рентгеновской трубки (РТ), образца и счетчика в дифрактометрах: а) ДРОН; б) МД-10.

и совпадать с краями кюветы, которые используются в качестве опорной плоскости для выравнивания и уплотнения порошка. Если частицы порошка равноосны, и порошок не склонен к образованию текстуры (преимущественной ориентации поликристаллов вдоль какой-либо кристаллографической оси), поверхность образца можно выровнять плоским стеклом. Если частицы не равноосны, излишки порошка необходимо убирать при помощи лезвия.

Юстировка держателя образцов сводится к выведению требуемого участка поверхности образца на ось вращения с использованием двух взаимно перпендикулярных подвижек держателя в горизонтальной плоскости. При юстировке следует учитывать, что размер проекции падающего излучения при съемке первого углового диапазона на поверхность образца составляет примерно $0.4 \times 3 \text{ мм}^2$, размер проекции излучения на образец при работе во втором угловом диапазоне составляет $\sim 0.1 \times 3 \text{ мм}^2$ (диаметр стандартной кюветы - 14 мм). Попадание пучка одновременно на образец и материал кюветы приведет к суперпозиции двух дифракционных спектров, что, конечно, недопустимо. Уровень поверхности образца контролируется ограничителем, под который в упор подводится кювета при помощи центрального юстировочного винта.

§ 5. Получение и обработка дифрактограммы

Управление минидифрактометром и сбор информации осуществляется через IBM-совместимый компьютер, работающий под операционной системой WindowsXP. Программно-вычислительный комплекс позволяет полностью управлять аппаратом и контролировать его в процессе измерений, а также проводить калибровку прибора и проводить предварительную обработку результатов измерений (рис. 6). Последующий анализ результатов можно

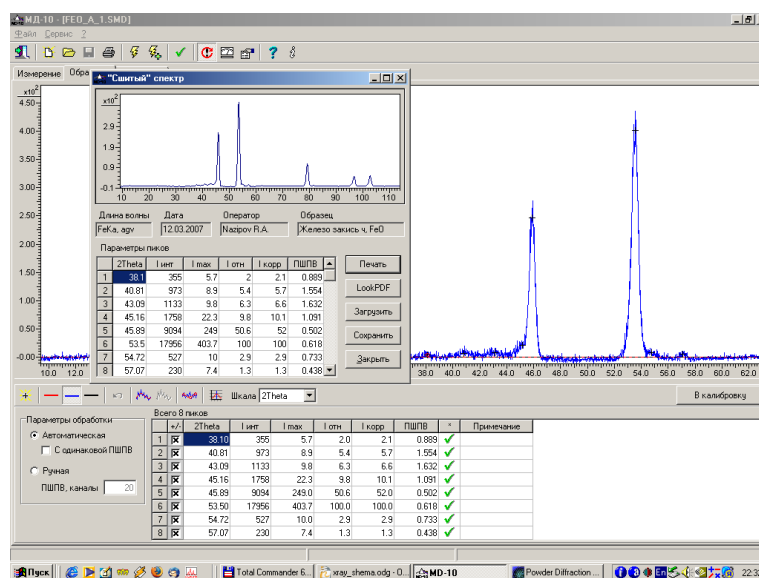


Рис.6. Рабочее окно программного комплекса МД-10.

проводить специализированным пакетом программ LookPDF и PDWin. Кроме того, существуют конверторы данных в ASCII формате, что позволяет использовать практически любые современные программы для работы с дифракционными данными.

Подать сетевое питание на МД-10, включив кнопку "Power" - загорится зеленый индикатор кнопки. Включить IBM PC и запустить базовый программный комплекс ПК МД-10.

Подать питание на рентгеновскую трубку, включив кнопку "HV" - загорится красный индикатор. Через 10÷20 сек. начнет мигать зеленый светодиод индикации режима работы (W-up) и раздастся звуковой сигнал. После выхода из режима прогрева снова прозвучит двукратный звуковой сигнал и светодиод индикации перестанет мигать.

Перевести тумблер "X-RAY TUBE STATUS" в положение "25 кВ". Выход в рабочий режим аналогичен выходу в режим прогрева. Этот режим обеспечивает номинальный режим излучателя: анодное напряжение 25 кВ, анодный ток 400 мкА. Дифрактометр готов к работе через 30 мин после подачи рабочего напряжения на рентгеновскую трубку.

При аварийной ситуации загорится красный светодиод "ALARM", сработает звуковая сигнализация в виде прерывистого однотонного сигнала, светодиод "25 кВ" погаснет. В этом случае следует выключить МД-10 в обратном порядке и повторить включение.

Кювету с образцом установить в держатель образцов и осуществить его съемку в требуемом диапазоне. Время экспозиции выбирается согласно указаниям преподавателя или инженера.

Порядок съемки образцов:

- поднять дверцу защитного кожуха;
- установить кювету с образцом в держатель и уточнить центрировку кюветы;
- закрыть дверцу защитного кожуха;
- выбрать автоматический режим управления;
- ввести все необходимые данные в рабочее окно программы; вид шкалы детектора (каналы, углы 2θ или межплоскостные расстояния d) студент выбирает по указанию преподавателя или инженера;
- открыть выбранный пучок кнопкой ВЕАМ "1" или ВЕАМ "2" ; ввести соответствующий диапазон углов 2θ и другие данные в панель «Измерение»;
- нажать кнопку "Старт";
- после окончания экспозиции обработать полученный спектр, используя программный комплекс ПК МД-10;
- занести дифрактограмму в архив данных;
- провести сравнительный анализ спектра по имеющейся в ПК МД-10 базе данных; выходной формат результатов обработки спектра (координаты пиков 2θ , набор их интенсивностей и т. д.) обеспечивает возможность их даль-

нейшей обработки с помощью других прикладных программ рентгеноструктурного анализа.

§ 6. Техника безопасности при работе с минидифрактометром

Безопасные условия работы обеспечиваются защитными устройствами аппаратуры и строгим выполнением необходимых правил. МД-10 представляет опасность как источник высокого напряжения до 25 кВ и ионизирующего излучения с энергией до 25 кэВ.

Доступ в отсек возможен при поднятой вверх защитной дверце. Дверца сделана из тонированного оргстекла, поглощающего рентгеновское излучение. При подъеме дверцы заслонки автоматически перекрывают рентгеновские пучки и блокируется возможность их включения.

Запрещается подключать МД-10 к сети без заземления. После включения дифрактометра в сеть запрещается открывать задний защитный кожух, подключать и отключать высоковольтные кабели ПЧД и МИТ. Запрещается проводить измерения при поднятой защитной дверце и отключенной блокировке. Источником опасности являются платы HV5-3kV, МИТ, PS-65-15, OFM-0202, высоковольтные разъемы и излучатель.

Следует иметь в виду, что блокировочные устройства (дверцы и пр.) разрывают цепь высоковольтного питания и разряжают емкости в высоковольтной схеме, но при этом обычно не происходит обесточивания цепей низкого напряжения (220 В).

К самостоятельной работе на МД-10 допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие специальную подготовку и имеющие квалификационную группу по технике безопасности не ниже III для работы на электроустановках с напряжением выше 1000 В и допуск на работу с источниками ионизирующего излучения. Поэтому, установка образца, включение и выключения минидифрактометра проводится только при непосредственном наблюдении и контроле преподавателя или инженера.

Основные санитарные нормы при работе с ионизирующим излучением изложены в методическом пособии «Практикум по ядерной физике».

§ 7. Практическая часть

Изучить устройство минидифрактометра МД-10 и функциональное назначение его основных блоков. Усвоить правила безопасности при работе с источниками высокого напряжения и ионизирующего (рентгеновского) излучения. Изучить порядок включения и выключения МД-10, установки образца. Снять дифрактограмму образца, изучавшегося в работе №2. Провести первичную обработку спектра. Сравнить результаты, полученные на ДРОН-2 (ДРОН-3М) и МД-10. Сделать заключение о сравнительных преимуществах и недостатках этих дифрактометров.

Контрольные вопросы

1. Блок-схема минидифрактометра МД-10, назначение основных блоков дифрактометра.
2. Рентгено-оптическая схема съемки, реализованная в МД-10.
3. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов от схемы съемки.
4. Позиционно-чувствительный детектор, принцип работы.
5. Особенности приготовления образцов для исследований на минидифрактометре.
6. Метод монохроматизации рентгеновского излучения в МД-10.
7. Программное обеспечение минидифрактометра.
8. Правила техники безопасности при работе на МД-10.
9. Сопоставить достоинства и недостатки дифрактометра ДРОН и минидифрактометра МД-10.

Работа № 7.

Индексирование дифрактограмм поликристаллов средних сингоний

В работе № 2 представлен алгоритм расшифровки дифрактограмм поликристаллов кубической сингонии. Однако, вполне очевидно, что все многообразие кристаллических структур не может быть описано одной моделью и необходимо рассмотреть варианты расчета дифрактограмм поликристаллов с некубической симметрией.

§ 1. Кристаллографические системы (сингонии)

Кристаллографический тип структуры, характеризуется определенным набором *элементов симметрии*. Поэтому, вполне естественно выбрать для описания той или иной пространственной решетки систему координат, которая была бы ориентирована в соответствии с направлением элементов симметрии, присущих данной структуре.

Все особенности кристаллической решетки описываются *операциями симметрии* 1,2,3,4 и 6-ого порядков. Если выделить частные случаи, которые описываются в декартовых системах координатах: 1) три взаимно перпендикулярных неэквивалентных элемента симметрии 2-ого порядка; 2) три взаимно перпендикулярных эквивалентных элемента симметрии 4-ого порядка, то получим семь вариантов кристаллографических систем (сингоний).

Общепринятые обозначения базисных векторов и углов между ними приведены на рис. 7.

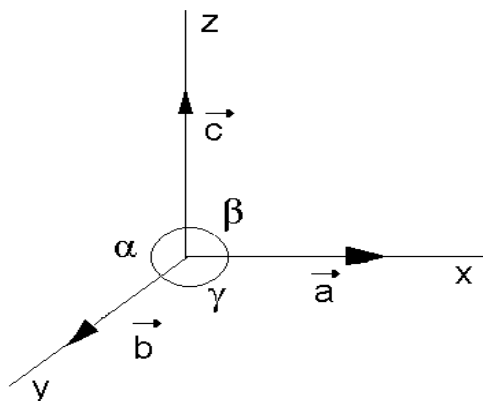


Рис. 7. Кристаллографические символы системы координат.

К средним сингониям относят структуры, в которых присутствует только одна операция симметрии высшего порядка, то есть третьего (тригональная), четвертого (тетрагональная), шестого (гексагональная) порядков. Ориентация элементов симметрии высшего порядка, соотношения между модулями базисных векторов и углов между ними приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кристаллографические установки средних сингоний.

Сингония	Элементы симметрии	Параметры элементарной ячейки
Тригональная (ромбоэдрическая)	Ось 3 и (или) $\bar{3} \parallel c$	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Тетрагональная	Ось 4 и (или) $\bar{4} \parallel c$	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	Ось 6 и (или) $\bar{6} \parallel c$	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

§ 2. Квадратичные формы.

Квадратичное выражение, связывающее *индексы плоскости* (hkl) кристалла, *межплоскостное расстояние* d_{hkl} и *параметры элементарной ячейки прямой или обратной решетки* называется квадратичной формой.

В табл. 2 приведены квадратичные формы кубической (высшей) и средних сингоний.

Таблица 2. Квадратичные формы высшей и средних сингоний.

Сингония	Квадратичная форма
Кубическая	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Тетрагональная	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Гексагональная	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ромбоэдрическая (тригональная)	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a_R^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$

Как видно из табл. 2, если в случае кубической сингонии d_{hkl} зависит от одного параметра элементарной ячейки (a), то для средних сингоний межплоскостное расстояние связано с двумя параметрами (a и c , a и α).

Из условия Брэгга-Вульфа следует, что

$$\frac{1}{d} = \frac{2}{\lambda} \sin \theta. \quad (5)$$

Комбинируя квадратичные формы (табл. 2) и выражение (5), получим связь между углом дифракции θ и параметрами решетки:

а) кубическая сингония

$$\sin^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2 + l^2); \quad (6)$$

б) тетрагональная сингония

$$\sin^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2) + Cl^2; \quad (7)$$

в) гексагональная сингония

$$\sin^2 \theta_{hkl} = A_H(h^2 + hk + k^2) + Cl^2, \quad (8)$$

где $A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$, $A_H = \frac{\lambda^2}{3a^2}$, $C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$;

г) тригональная сингония

$$\sin^2 \theta_{hkl} = A[B'(h^2 + k^2 + l^2) + B''(hk + kl + lh)], \quad (9)$$

где $B' = \frac{\sin^2 \alpha}{(1-3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$, $B'' = \frac{2(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{(1-3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$.

Сопоставление выражений (6-9) приводит к следующим выводам:

1. Присутствие в формулах (7-9) второго параметра (С,В) не позволяет использовать метод индцирования дифрактограмм поликристаллов кубической сингонии (раб. № 2). То есть, в общем случае отношение $\sin^2 \theta_{h_i k_i l_i} / \sin^2 \theta_{100}$ ($\sin^2 \theta_{h_i k_i l_i} / \sin^2 \theta_{001}$) не будет равняться целому числу.

2. Структура выражения (9) отличается от структуры формул (7,8). Поэтому, желательно другое представление элементарной ячейки тригональной сингонии, что бы использовать метод индцирования однотипный с методами расшифровки дифрактограмм поликристаллов тетрагональной и гексагональной сингоний.

Прежде, чем обсудить способы индцирования, рассмотрим более детально альтернативный способ описания ромбоэдрической структуры.

§ 3. Гексагональная установка тригональной (ромбоэдрической) сингонии

Под установкой понимается одна из *кристаллографических координатных систем*, принятая для описания *кристаллической структуры*.

Использование гексагональной системы координат для тригональной структуры основывается на следующем свойстве операций симметрии: операция симметрии 6-ого порядка включает в себя операцию симметрии 3-ого порядка, а именно $\hat{6}^2 \equiv \hat{3}$.

Элементарная ячейка в гексагональной установке будет представлять собой утроенную тригональную элементарную ячейку (ромбоэдр).

Поскольку гексагональная система координат не является декартовой ($\gamma = 120^\circ$), то в формальном описании пространственной решетки присутствуют некоторые отличия от других сингоний.

На рис. 8 изображены варианты элементарных ячеек, которые используются для описания кристаллических решеток имеющих элементы симметрии 6-ого (3-его) порядков.

Четырехзначная система индексов (рис. 2а). Элементарная ячейка в гексагональной решетке определяется двумя равными по модулю компланарными векторами *a* и *b*, расположенными под углом 120° , и осью *c* перпендикулярной плоскости векторов *a* и *b*, называемой *базисной*

плоскостью. Узлы в базисной плоскости имеют гексагональную симметрию и характеризуются тремя равноправными осями a, b, i . Поэтому принято определять положение плоскости с помощью четырех индексов $(hkil)$, где четвертый индекс берется по оси i . Так как для определения положения

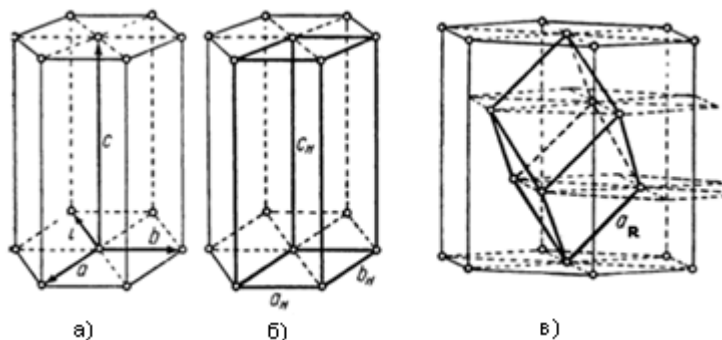


Рис. 8. Схемы элементарных ячеек кристаллов гексагональной сингонии: а) с четырехзначной системой индексов; б) с трехзначной системой индексов; в) гексагональная и ромбоэдрическая ячейки.

плоскости достаточно трех индексов, то четвертый индекс не является независимым. Он равен

$$i = -h + k. \quad (10)$$

Введение четвертого индекса обусловлено желанием добиться симметрии в написании индексов для симметрично расположенных плоскостей. Однако расчеты для упрощения проводят с помощью трех индексов (рис. 8б).

Зависимости между постоянными решеток при разных выборах элементарной ячейки (рис. 8а, 8б и рис. 8в) определяются следующими соотношениями (символ Н относится к гексагональным осям, символ R – к ромбоэдрическим):

$$a_H = 2a_R \sin \frac{\alpha_R}{2}; \quad c_H = a_R \sqrt{9 - 12 \sin^2 \frac{\alpha_R}{2}}; \quad \frac{c_H}{a_H} = \sqrt{\frac{9}{4 \sin^2 \frac{\alpha_R}{2}} - 3}, \quad (11a)$$

$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c_H^2}; \quad \sin \frac{\alpha_R}{2} = \frac{3}{2 \sqrt{3 + \left(\frac{c_H}{a_H}\right)^2}}. \quad (11б)$$

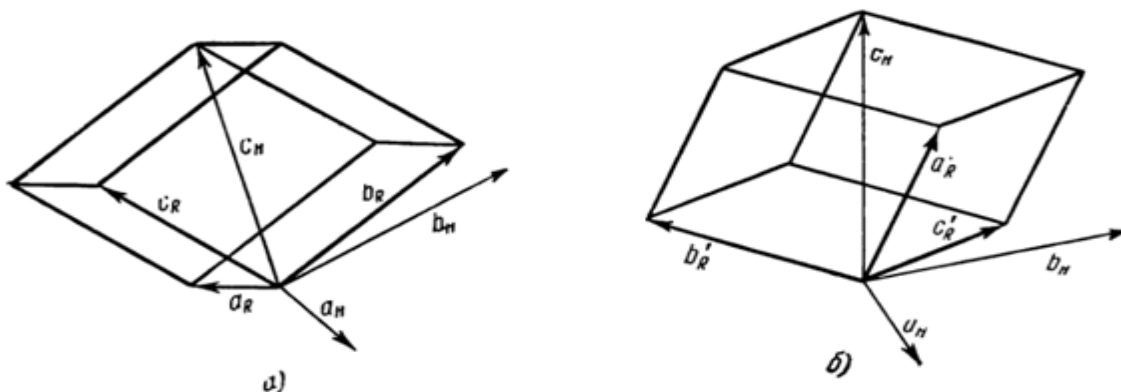


Рис. 9. Схемы перехода от гексагональной установки к ромбоэдрической

При переходе от гексагональных осей координат к ромбоэдрическим могут существовать два расположения осей (рис.9).

Переход от гексагональных индексов плоскости к тригональным может быть произведен по следующим выражениям:

I) Рис. 9а.

$$3h_R = h_H - k_H + l_H; 3k_R = k_H - i_H + l_H; 3l_R = i_H - h_H + l_H. \quad (12a)$$

II) Рис. 9б.

$$3h'_R = -h_H + k_H + l_H; 3k'_R = -k_H + i_H + l_H; 3l'_R = -i_H + h_H + l_H. \quad (12б)$$

§ 4. Методы индцирования дифрактограмм поликристаллов средних сингоний

Методы определения индексов плоскости можно разделить на две группы – аналитические и графические. К аналитическим методам можно отнести «метод целочисленных отношений» и «метод последовательных вычислений». К графическим методам относятся различные номограммы (Бьерстрема, Хэлла-Дэви и др.).

4.1. «Метод целочисленных отношений».

Этот способ расшифровки детально описан в работе №2. Как было замечено в §2, этот метод в общем случае не подходит для индцирования дифрактограмм средних сингоний. Однако, в ряде частных случаев он оказывается весьма полезен.

4.1.1. Тетрагональная сингония.

Перепишем формулу (7) для плоскостей с индексами $(hk0)$ и $(00l)$:

$$\sin^2 \theta_{hk0} = A(h^2 + k^2), \quad (7a)$$

$$\sin^2 \theta_{00l} = Cl^2. \quad (7б)$$

Подсчитаем $\sin^2 \theta_{hk0}$ для некоторых рефлексов от плоскостей семейства $(hk0)$:

$$\sin^2 \theta_{100} = A; \sin^2 \theta_{110} = 2A; \sin^2 \theta_{200} = 4A; \sin^2 \theta_{210} = 5A;$$

$$\sin^2 \theta_{220} = 8A; \sin^2 \theta_{300} = 9A; \sin^2 \theta_{310} = 10A \text{ и т.д.}$$

Отношение величин $\sin^2 \theta_{h_i k_i 0} / \sin^2 \theta_{100}$, кратное 2, встречается здесь достаточно часто. Если исключить случайность, то такое отношение характерно лишь для кубической системы. Таким образом, если симметрия вещества не кубическая, и отношение $\sin^2 \theta_{hk0} / \sin^2 \theta_{100}$ для двух линий равно 2, то весьма вероятно, что исследуемый объект принадлежит к тетрагональной сингонии и выделенные линии получены от плоскостей (100) и (110) , или (110) и (200) . Это позволяет установить величину A и выявить остальные линии $(hk0)$. Если и они подчиняются указанной закономерности, то можно считать предположение правильным.

4.1.2. Гексагональная сингония.

Перепишем формулу (8) для плоскостей с индексами $(hk0)$ и $(00l)$:

$$\sin^2 \theta_{hk0} = A_H(h^2 + hk + k^2), \quad (8a)$$

$$\sin^2 \theta_{00l} = Cl^2. \quad (8б)$$

Подсчитаем $\sin^2 \theta_{hk0}$ для некоторых рефлексов от плоскостей семейства $(hk0)$:

$$\sin^2 \theta_{100} = A_H; \sin^2 \theta_{110} = 3A_H; \sin^2 \theta_{200} = 4A_H; \sin^2 \theta_{210} = 7A_H;$$

$$\sin^2 \theta_{300} = 9A_H; \sin^2 \theta_{220} = 12A_H; \sin^2 \theta_{310} = 13A_H \text{ и т.д.}$$

В этом ряду чаще всего встречается отношение $\sin^2 \theta_{h_i k_i 0} / \sin^2 \theta_{100}$ кратное 3. Если исключить случайность, то такое отношение характерно лишь для гексагональной (тригональной) сингонии. Таким образом, при равенстве отношения $\sin^2 \theta_{hk0} / \sin^2 \theta_{100}$ трем для двух линий, вероятно, что поликристалл принадлежит к гексагональной (тригональной) сингонии, и выделенные линии имеют индексы $(10\bar{1}0)$ и (1100) , соответственно. Это позволяет установить величину A_H и выявить остальные линии $(hk0)$. Если и они подчиняются найденной закономерности, то можно считать, предположение правильным.

Наличие тригональной структуры устанавливается по тому, что некоторые линии, которые должны быть на рентгенограмме веществ с гексагональной структурой, отсутствуют на дифрактограмме вещества с ромбоэдрической структурой. Характерные *погасания* зависят от взаимной ориентации двух ячеек - «истинной» ромбоэдрической и используемой гексагональной, и принадлежат к одной из двух категорий (рис. 9). В одном случае (рис. 9а), при индицировании в гексагональном аспекте разрешенными линиями будут те, для которых $-h+k+l = 3n$, в другом (рис. 9б), условием возникновения рефлексов будет равенство $h-k+l = 3n$ (n – целое число).

Для наглядности, в табл. 3 приведены отношения $\sin^2 \theta_{h_i k_i 0} / \sin^2 \theta_{100}$ и $\sin^2 \theta_{00l_i} / \sin^2 \theta_{001}$ (i – номер рефлекса), характерные для тетрагональной и гексагональной сингониях. При желании, эти ряды легко продолжить используя табл. 4б, 4в методического пособия «Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть IV».

Таблица 3. Отношения квадратов синусов углов дифракции θ для плоскостей типа $(hk0)$ и $(00l)$.

Сингония	$\sin^2 \theta_{h_i k_i 0} / \sin^2 \theta_{100}$	$\sin^2 \theta_{00l_i} / \sin^2 \theta_{001}$
Тетрагональная	1; 2; 4; 5; 8; 9; 10; 13; 16; 17; 18; 20; 25...	1; 4; 9; 16; 25; 36; 49...
Гексагональная (тригональная в гексагональной установке)	1; 3; 4; 7; 9; 12; 13; 16; 19; 21; 25; 27...	1; 4; 9; 16; 25; 36; 49...

Таким образом, рассчитав ряд $\sin^2 \theta_{h_i k_i l_i} / \sin^2 \theta_{h_1 k_1 l_1}$, можно

попытаться понять в какой установке нужно расшифровывать данную рентгенограмму. Однако, для полного индирования дифрактограмм «метод целочисленных отношений» применим лишь в редких случаях, поскольку, как правило, большинство рефлексов фиксируются от плоскостей с ненулевыми индексами.

Помимо этого, положение линии (100) на рентгенограмме определяется отношением c/a исследуемой решетки, так что часто неизвестно, к какому из первых рефлексов дифрактограммы приписать индекс (100). Следует также иметь в виду, что согласно *правилам погасаний* отнюдь не обязательно, что бы на дифрактограмме всегда присутствовал рефлекс от плоскости (100). Следовательно, во многих случаях в принципе нельзя построить правильные ряды отношений, приведенные в табл. 3.. То же самое относится и к рефлексу от плоскости (001). Поэтому индирование рентгенограмм средних сингоний не может быть ограничено только «методом целочисленных отношений».

4.2. Метод номограмм

Для построения номограмм графического индирования квадратичные формы желательно преобразовать так, чтобы $1/d_{hkl}^2$ или $\sin^2 \theta_{h_i k_i l_i}$ были функцией c/a . Существует несколько вариантов номограмм - Бьерстрема, Хэлла-Дэви и др., которые отличаются видом функциональной зависимости между $1/d_{hkl}^2$ ($\sin^2 \theta_{h_i k_i l_i}$) и c/a . В этой работе рассмотрим построение и использование номограмм Бьерстрема.

4.2.1. Тетрагональная сингония.

Преобразуем квадратичную форму (табл. 2, формула (7)) прибавив к обеим частям равенства $(h^2 + k^2)/c^2$ и $C(h^2 + k^2)$, соответственно. После элементарных преобразований получим:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) \left[h^2 + k^2 - (h^2 + k^2 - l^2) \frac{1}{\left(\frac{c}{a}\right)^2 + 1} \right]; \quad (13a)$$

$$\sin^2 \theta_{hkl} = (A + C) \left[h^2 + k^2 - (h^2 + k^2 - l^2) \frac{1}{\left(\frac{c}{a}\right)^2 + 1} \right]. \quad (13b)$$

Прологарифмируем выражения (13):

$$\lg \frac{1}{d_{hkl}^2} = \lg \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) + \lg \left[h^2 + k^2 - (h^2 + k^2 - l^2) \frac{1}{\left(\frac{c}{a}\right)^2 + 1} \right]; \quad (14a)$$

$$g \sin \theta_{hkl} = \frac{1}{2} \lg (A + C) + \frac{1}{2} \lg \left[h^2 + k^2 - (h^2 + k^2 - l^2) \frac{1}{\left(\frac{c}{a}\right)^2 + 1} \right]. \quad (14b)$$

Для данной рентгенограммы $0,5 \lg \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) = const_1$, $0,5 \lg (A + C) = const_2$, то есть

$$-\lg d_{hkl} = \text{const}_1 + f_{hkl}^T \quad (15a); \quad \lg \sin \theta_{hkl} = \text{const}_2 + f_{hkl}^T, \quad (15б)$$

где

$$f_{hkl}^T = \frac{1}{2} \lg \left[h^2 + k^2 - (h^2 + k^2 - l^2) \frac{1}{\left(\frac{c}{a}\right)^2 + 1} \right]. \quad (15в)$$

Как видно из выражений (15), дифрактограммы всех поликристаллов тетрагональной сингонии в масштабе $\lg \sin \theta$ ($\lg d_{hkl}$) с точностью до константы совпадают (по положению рефлекса, а не по интенсивности) и описываются одной функцией (15в).

При фиксированных значениях h, k, l , значение функции f_{hkl}^T будет определяться только параметром c/a . Можно построить семейство кривых $\lg \sin \theta = f_{hkl}^T(c/a)$ ($\lg d_{hkl} = f_{hkl}^T(c/a)$) для каждой комбинации тройки целых чисел h, k, l и нанести их на один график с осями $\lg \sin \theta$ ($\lg d_{hkl}$) и c/a . Таким образом получается номограмма Бьерстрема.

Очевидно, что если на номограмме будут представлены кривые для большого количества комбинаций h, k, l , то ее информативность будет приближаться к нулю из-за слияния кривых на «картине», и в пределе она станет «Черным квадратом» Малевича. Поэтому число возможных значений h, k, l должно быть сведено до разумного минимума.

Во-первых, как видно из формулы (7), значение $\theta(d)$ не зависит от знака индексов, то есть минимальное значение h, k, l равно нулю.

Во-вторых, максимальное значение h, k, l можно оценить из физических ограничений, имеющих место при съемки дифрактограммы. А именно: а) $\sin \theta \leq 1$; б) для неорганических соединений параметр решетки редко бывает больше 10 \AA (см. табл. 9 методического пособия «Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть IV»). Исходя из этих граничных условий легко оценить максимально возможное значение индексов. Используя квадратичную форму кубической сингонии, уравнение (5) и длину волны K_α меди получим, что $h^2 + k^2 + l^2 \approx 168$, то есть $h, k, l < 13$. На практике, максимальное значение индексов можно уменьшить в $1,5 \div 2$ раза, так как экспериментальное значение θ не превышает 60° (см. работы № 2,6), а интенсивность рефлексов от плоскостей с большими индексами ($h, k, l > 6$) меньше $2 \div 3\%$.

Таким образом, оптимальные значения h, k, l при построении номограмм лежат в диапазоне $[0; 5 \div 7]$.

Очевидно так же, что должны быть введены разумные ограничения на область значений параметра c/a .

Так как

$$\lim_{\frac{c}{a} \rightarrow \infty} \frac{1}{\left(\frac{c}{a}\right)^2 + 1} = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{\frac{c}{a} \rightarrow 0} \frac{1}{\left(\frac{c}{a}\right)^2 + 1} = 1,$$

кривые номограммы Бьерстрема складываются в пучки, тяготеющие при $c/a \rightarrow \infty$ к $\lg(h^2 + k^2)$ и при $c/a \rightarrow 0$ к $\lg l^2$. Другими словами, при приближении c/a к предельным значениям информативность номограммы стремится к ну-

лю. Кроме того, как следует из теории плотнейших упаковок, устойчивость системы зависит от соотношения параметров элементарной ячейки и для реальных соединений оно колеблется в пределах $1 < c/a < 2$.

Характерный вид диаграммы Бьерстрема для тетрагональной сингонии приведен на рис. 10.

Процедура индцирования по номограммам состоит в следующем. Создается «линейка» в масштабе номограммы, на которой откладываются значения $\lg \sin \theta$ ($\lg d_{hkl}$) рефлексов зафиксированных на дифрактограмме с учетом экспериментальной ошибки. Если параметр c/a отложен по вертикальной оси, «линейка» накладывается на номограмму горизонтально

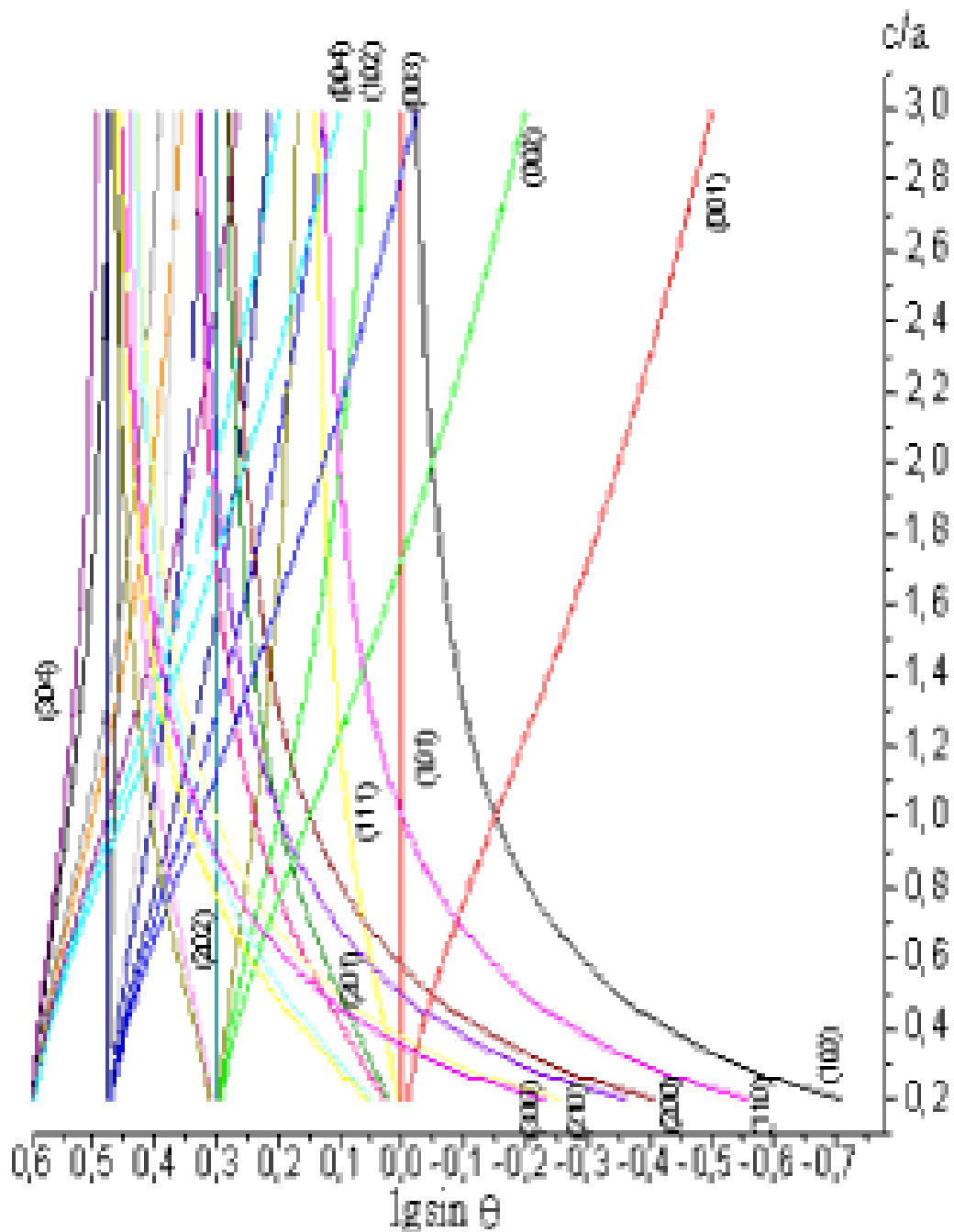


Рис. 10. Номограмма Бьерстрема для тетрагональной сингонии.

($c/a = const$) так, что бы интервал $\lg \sin(\theta \pm \Delta\theta)_{min}$ или $\lg(d \pm \Delta d)_{max}$ находился на

кривой с наименьшими индексами. Далее необходимо двигать «линейку» вдоль избранной кривой до совмещения всех отмеченных значений $lgsin\theta$ (lgd) с кривыми номограммы. Добившись совпадения всех интервалов $lgsin(\theta\pm\Delta\theta)$ ($lg(d\pm\Delta d)$) с кривыми номограммы, каждому значению $sin\theta$ (d) приписывают индексы (hkl), принадлежащие той кривой, которая пересеклась с соответствующей отметкой линейки и определяется значение c/a , при котором получено это совпадение. В случае, если первая попытка оказалась неудачной (некоторые интервалы $lgsin(\theta\pm\Delta\theta)$ ($lg(d\pm\Delta d)$) не пересекаются ни с какой кривой номограммы), начальное значение «линейки» перемещается на кривую с большими индексами и процедура повторяется.

4.2.2. Гексагональная сингония.

Преобразуем квадратичную форму (табл. 2, формула (8)) прибавив к обеим частям равенства $(h^2+hk+k^2)/c^2$ и $C(h^2+k^2)$, соответственно. После элементарных преобразований получим:

$$-lgd_{hkl} = \frac{1}{2} \lg \left(\frac{4}{3a^2} + \frac{1}{c^2} \right) + \frac{1}{2} \lg \left[h^2 + hk + k^2 - (h^2 + hk + k^2 - l^2) \frac{1}{\frac{4}{3} \left(\frac{c}{a} \right)^2 + 1} \right]; \quad (16a)$$

$$lgsin\theta_{hkl} = \frac{1}{2} \lg (A_H + C) + \frac{1}{2} \lg \left[h^2 + hk + k^2 - (h^2 + hk + k^2 - l^2) \frac{1}{\frac{4}{3} \left(\frac{c}{a} \right)^2 + 1} \right]. \quad (16b)$$

Для данной рентгенограммы $0,5 \lg \left(\frac{4}{3a^2} + \frac{1}{c^2} \right) = const_1$, $0,5 \lg (A_H + C) = const_2$, то есть

$$-lg d_{hkl} = const_1 + f_{hkl}^H \quad (17a); \quad lg sin\theta_{hkl} = const_2 + f_{hkl}^H, \quad (17b)$$

где

$$f_{hkl}^H = \frac{1}{2} \lg \left[h^2 + hk + k^2 - (h^2 + hk + k^2 - l^2) \frac{1}{\frac{4}{3} \left(\frac{c}{a} \right)^2 + 1} \right]. \quad (17b)$$

Сопоставление выражений (15) и (17) показывает, что принципы построения номограммы Бьерстрема для гексагональной сингонии и техника индирования дифрактограмм остаются такими же, что и в случае тетрагональной сингонии (п. 4.2.1). В то же время, диапазон возможных значений h, k должен быть расширен за счет отрицательных значений, так как $(h^2+hk+k^2) \neq ((-h)^2+(-h)k+k^2)$. Следует так-же помнить, что кривые номограммы Бьерстрема для гексагональной сингонии складываются в пучки, тяготеющие при $c/a \rightarrow \infty$ к $lg[(4/3)(h^2+hk+k^2)]$.

Номограмма Бьерстрема для гексагональной сингонии приведена на рис. 11.

4.2.3. Тригональная (ромбоэдрическая) сингония.

Номограммы гексагональной сингонии применимы также для индцирования кристаллов ромбоэдрической сингонии в гексагональной установке (см. §3). При этом желательно убрать на номограмме те кривые, для которых комбинация индексов h, k, l не удовлетворяют условию (12).

В то же время, можно построить собственную номограмму для расшифровки дифрактограмм поликристаллов тригональной сингонии. Для этого преобразуем квадратичную форму (табл. 2, формула (9)) в более удобный вид:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\cos^2 \frac{\alpha}{2}}{a_R^2 \sin \frac{\alpha}{2} \sin \frac{3\alpha}{2}} \left[(h^2 + k^2 + l^2) - \left(1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2} \right) (hk + kl + lh) \right],$$

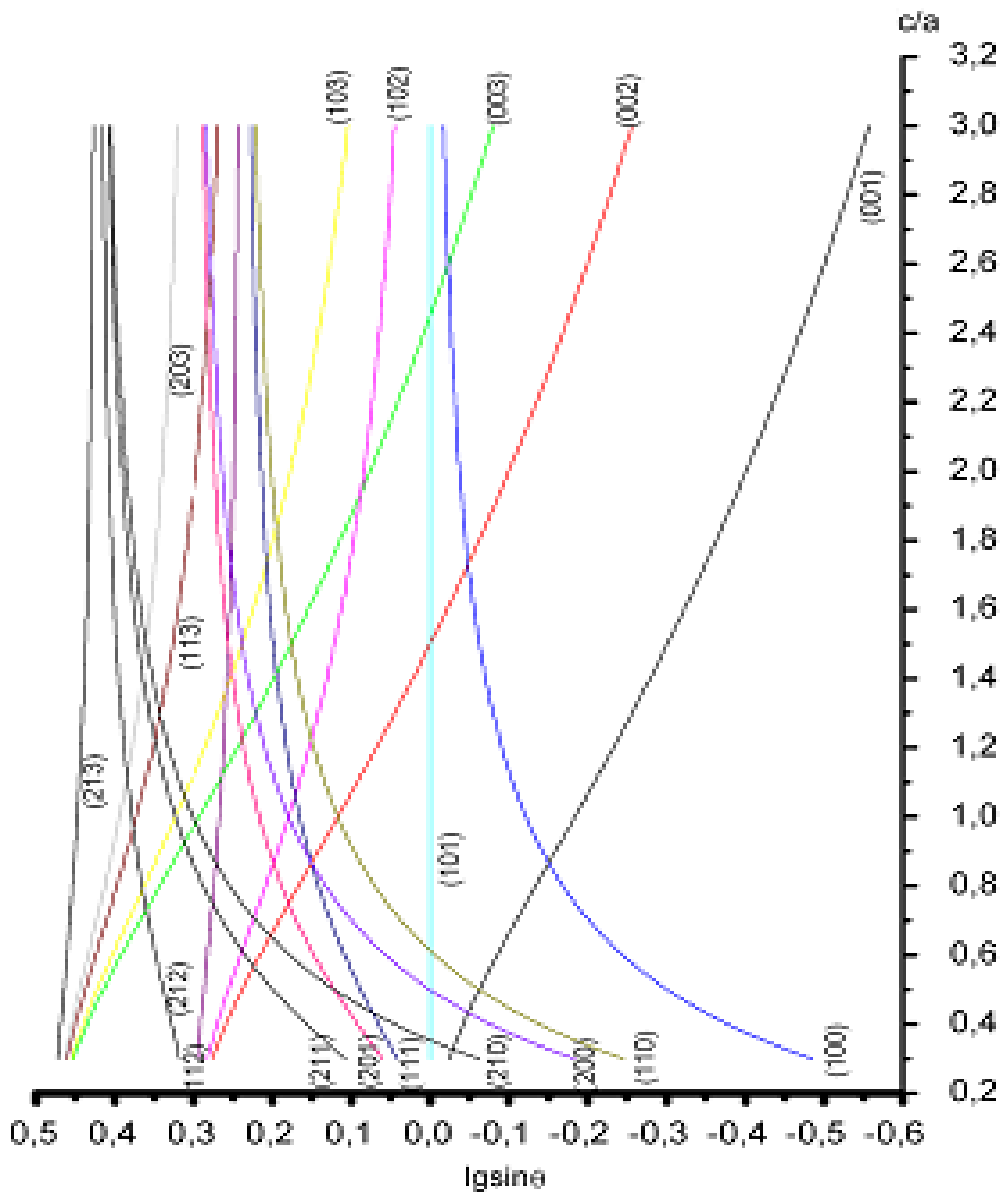


Рис. 11. Номограмма Бьерстрема для гексагональной сингонии.

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{A \cos^2 \frac{\alpha}{2}}{\sin^{\frac{\alpha}{2}} \sin^{\frac{3\alpha}{2}}} \left[(h^2 + k^2 + l^2) - \left(1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2} \right) (hk + kl + lh) \right].$$

После логарифмирования получим:

$$-\lg d_{hkl} = \frac{1}{2} \lg \frac{\cos^2 \frac{\alpha}{2}}{a_R^2 \sin^{\frac{\alpha}{2}} \sin^{\frac{3\alpha}{2}}} + \frac{1}{2} \lg \left[(h^2 + k^2 + l^2) - \left(1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2} \right) (hk + kl + lh) \right]; \quad (18a)$$

$$\lg \sin \theta_{hkl} = \frac{1}{2} \lg \frac{A \cos^2 \frac{\alpha}{2}}{\sin^{\frac{\alpha}{2}} \sin^{\frac{3\alpha}{2}}} + \frac{1}{2} \lg \left[(h^2 + k^2 + l^2) - \left(1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2} \right) (hk + kl + lh) \right]. \quad (18б)$$

Для данной рентгенограммы

$$\frac{1}{2} \lg \frac{\cos^2 \frac{\alpha}{2}}{a_R^2 \sin^{\frac{\alpha}{2}} \sin^{\frac{3\alpha}{2}}} = \operatorname{const}_1, \quad \frac{1}{2} \lg \frac{A \cos^2 \frac{\alpha}{2}}{\sin^{\frac{\alpha}{2}} \sin^{\frac{3\alpha}{2}}} = \operatorname{const}_2,$$

то есть $-\lg d_{hkl} = \operatorname{const}_1 + f_{hkl}^R$ (19a); $\lg \sin \theta_{hkl} = \operatorname{const}_2 + f_{hkl}^R$, (19б)
где

$$f_{hkl}^R = \frac{1}{2} \lg \left[(h^2 + k^2 + l^2) - \left(1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2} \right) (hk + kl + lh) \right]. \quad (19в)$$

Из (19в) видно, что при построении номограмм для тригональной сингонии в качестве аргумента выступает $\operatorname{tg}(\alpha/2)$, а не параметр c/a . Во всем остальном, рассуждения изложенные в п.п. 4.2.1, 4.2.2 сохраняют свою силу. Некоторые справочники рекомендуют по ординате откладывать не $\operatorname{tg}(\alpha/2)$, а функцию вида $\frac{c_H}{a_H} = \sqrt{\frac{9}{4 \sin^2 \frac{\alpha_R}{2}} - 3}$, что позволяет, по их мнению, увеличить расстояние между кривыми номограммы по оси абсцисс.

Номограмма для тригональной сингонии приведена на рис. 12.

Имеются также и другие номограммы для индексирования рентгенограмм поликристаллов средних сингоний, например, Хэлла-Дэви. Они отличаются от номограмм Бьерстрема видом функции, которая описывает связь $\lg \sin \theta$ ($\lg d_{hkl}$) с параметром c/a .

Так, в случае тетрагональной сингонии в номограмме Хэлла-Дэви используется функция

$$f_{hkl}^{T'} = \frac{1}{2} \lg \left[h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right]; \quad (20a)$$

а в случае гексагональной сингонии

$$f_{hkl}^{H'} = \frac{1}{2} \lg \left[h^2 + hk + k^2 + l^2 \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right]. \quad (20б)$$

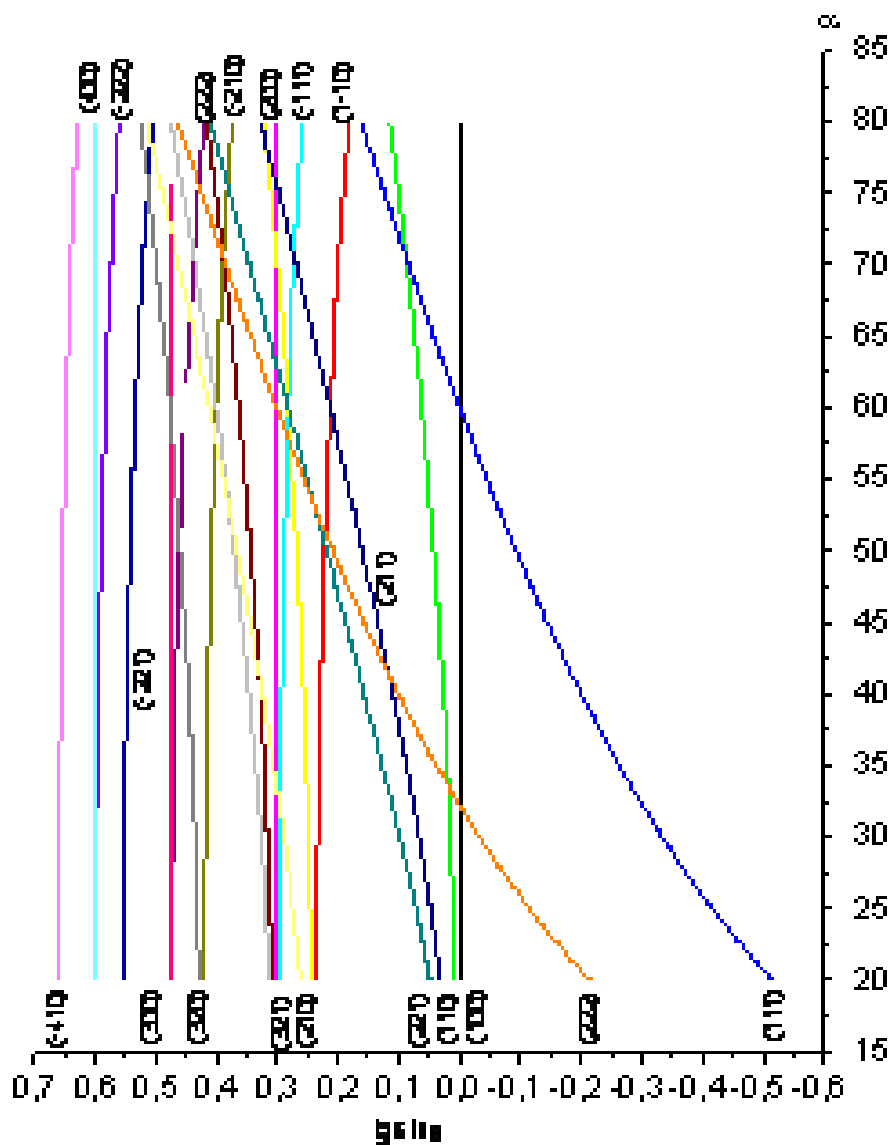


Рис. 12. Номограмма Хелла-Дэви для тригональной сингонии.

Индицирование по этим номограммам принципиально не отличается от индицирования по кривым Бьерстрема. Однако, для больших индексов интерференции оно менее надежно ввиду наложения в левой части номограммы большего числа кривых. Номограмма для тригональной сингонии (19в) по сути так-же является номограммой Хелла-Дэви.

При выполнении графического индицирования необходимо иметь в виду, что каждая отметка d_{hkl} ($\sin\theta_{hkl}$) должна совпасть с какой-либо кривой, тогда как не каждая кривая обязательно пересечется с какой-либо отметкой. Это означает, что линия с соответствующими индексами (hkl) на дифрактограмме отсутствует.

Следует стремиться проиндицировать рентгенограмму в наименьших индексах, то есть добиваться совмещения «линейки» с номограммой в правой ее части. Индицирование по значениям $\sin\theta$ производят с перевернутой «линейкой», так как малым значениям h, k, l , кривые для которых расположены в правой части графика, соответствуют малые значения $\sin\theta$,

расположенные на «линейке» слева.

Графическое индцирование части рентгенограммы с большими углами θ может оказаться невозможным или мало достоверным, так как плотность кривых на номограмме становится настолько большой, что экспериментальные значения $\lg \sin(\theta \pm \Delta\theta)$ ($\lg(d \pm \Delta d)$) могут пересечься сразу с несколькими кривыми. В таком случае, для таких рефлексов следует подобрать индексы плоскости, которые согласовались бы со значениями периодов решетки, полученными из отражений с меньшими углами θ .

4.3. «Метод последовательных вычислений»

В этом варианте расшифровки дифрактограмм решается задача, обратная задаче, описанной в п. 4.1. То есть, если в «методе целочисленных отношений» сначала пытаются определить индексы некоторых плоскостей, а потом параметры элементарной ячейки; то в «методе последовательных вычислений» по известным (предполагаемым) параметрам элементарной ячейки пытаются подобрать значения индексов плоскости, наилучшим образом удовлетворяющие соответствующему равенству.

Использование этого варианта расшифровки наиболее эффективно для рефлексов, зафиксированных при больших углах дифракции. Это объясняется тем, что относительное изменение суммы квадратов целых чисел уменьшается с ростом их значений, то есть

$$\sqrt{(h_{i+1}^2 + k_{i+1}^2 + l_{i+1}^2)} - \sqrt{(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)} \rightarrow 0,$$

где i – номер рефлекса.

Параметры элементарной ячейки постоянны для данной структуры. Поэтому, предполагая, что a и c , найденные при анализе первых рефлексов, «истинные», можно их использовать для определения индексов других плоскостей. Удобнее выполнять эту процедуру для двух соседних рефлексов $(h_i k_i l_i)$ и $(h_{i+1} k_{i+1} l_{i+1})$ при условии, что индексы $(h_i k_i l_i)$ предыдущего дифракционного максимума определены.

Формулы, по которым производится подбор $(h_{i+1} k_{i+1} l_{i+1})$, рассчитываются из системы уравнений двух квадратичных форм (табл. 2, формулы (7-9)) соседних линий рентгенограммы. Эти соотношения удобнее записать относительно параметров элементарной ячейки.

А). Тетрагональная сингония.

$$a^2 = \frac{(HK)_i L_{i+1} - (HK)_{i+1} L_i}{\frac{L_{i+1}}{d_{h_i k_i l_i}^2} - \frac{L_i}{d_{h_{i+1} k_{i+1} l_{i+1}}^2}}, \quad c^2 = \frac{(HK)_i L_{i+1} - (HK)_{i+1} L_i}{\frac{(HK)_i}{d_{h_{i+1} k_{i+1} l_{i+1}}^2} - \frac{(HK)_{i+1}}{d_{h_i k_i l_i}^2}}: \quad (21a)$$

$$a^2 = \frac{\lambda^2 (HK)_i L_{i+1} - (HK)_{i+1} L_i}{4 L_{i+1} \sin^2 \theta_i - L_i \sin^2 \theta_{i+1}}, \quad c^2 = \frac{\lambda^2 (HK)_i L_{i+1} - (HK)_{i+1} L_i}{4 L_i \sin^2 \theta_{i+1} - L_{i+1} \sin^2 \theta_i}. \quad (21б)$$

Б). Гексагональная сингония.

$$a^2 = \frac{4}{3} \frac{(HK)_i^H L_{i+1} - (HK)_{i+1}^H L_i}{d_{h_i k_i l_i}^2 d_{h_{i+1} k_{i+1} l_{i+1}}^2}; \quad c^2 = \frac{(HK)_i^H L_{i+1} - (HK)_{i+1}^H L_i}{(HK)_i^H (HK)_{i+1}^H}; \quad (22a)$$

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{3} \frac{(HK)_i L_{i+1} - (HK)_{i+1} L_i}{L_{i+1} \sin^2 \theta_i - L_i \sin^2 \theta_{i+1}}, \quad c^2 = \frac{\lambda^2}{4} \frac{(HK)_i L_{i+1} - (HK)_{i+1} L_i}{L_i \sin^2 \theta_{i+1} - L_{i+1} \sin^2 \theta_i}. \quad (22б)$$

В). Ромбоэдрическая (тригональная) сингония.

$$\operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2} = \frac{D((HK)_{i+1}^R - (KL)_{i+1}^R) - (HK)_i^R + (KL)_i^R}{((KL)_i^R - D(KL)_{i+1}^R)}; \quad (23a)$$

$$a_R^2 = d_{h_{i+1} k_{i+1} l_{i+1}}^2 \cos^2 \frac{\alpha}{2} \frac{(HK)_{i+1}^R - (1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2})(KL)_{i+1}^R}{\sin^2 \frac{\alpha}{2} \sin^2 \frac{3\alpha}{2}}, \quad (23б)$$

где $(HK) = h^2 + k^2$, $L = l^2$, $(HK)^H = h^2 + hk + k^2$, $(HK)^R = h^2 + k^2 + l^2$,
 $(KL)^R = (hk + kl + lh)$, $D = d_{h_{i+1} k_{i+1} l_{i+1}}^2 / d_{h_i k_i l_i}^2 = \sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_{i+1}$.

§ 5. Методика индцирования дифрактограмм поликристаллов средних сингоний

Индцирование рентгенограмм поликристаллов неизвестной кристаллографической системы представляет задачу, не всегда решаемую однозначно. Задача индцирования существенно облегчается, если известен *структурный тип* анализируемого вещества или хотя бы его сингония.

Как правило, при индцировании рентгенограммы неизвестного вещества желательно, чтобы на ней присутствовало не менее 10 линий во всем диапазоне углов дифракции.

Из приведенного в § 5 обзора методов следует, что каждый из них имеет ограниченную область применения, и в некоторых случаях использование того или иного метода может привести к неверным выводам. Поэтому, в данной работе предлагается использовать комбинированный метод индцирования дифрактограмм поликристаллов средних сингоний, в котором бы сочетались преимущества различных методов индцирования, а влияние недостатков на конечный результат свелось бы к минимуму.

Следует иметь в виду, что каждому значению $\sin \theta (d_{hkl})$ соответствуют определенные значения индексов интерференции (hkl) . Обратное положение о том, что каждой тройке индексов (hkl) соответствует определенное значение $\sin \theta (d_{hkl})$ справедливо только для некоторых структур моноклинной и триклинной сингоний.

С учетом всего вышеизложенного предлагается проводить индцирование по определенному алгоритму, блок-схема которого представлена на рис. 13.

Необходимо отметить, что для повышения качества индцирования, то есть для увеличения достоверности и однозначности, нужно использовать дополнительную информацию о структуре, составе исследуемого образца, в том числе, полученную другими физическими и химическими методами анализа. Например, индцирование существенно облегчается если известна пространственная группа симметрии изучаемого вещества. Тогда, можно воспользоваться правилами погасаний (табл. 4 методического пособия «Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть IV») и исключить из рассмотрения некоторые комбинации индексов плоскостей, что, в свою очередь, позволит уменьшить число кривых на номограмме.

Рассмотрим изложенную методику расчета на конкретном примере.

Получена дифрактограмма поликристаллического Mn_3N_2 . Значения межплоскостных расстояний (d) и относительных интенсивностей (I) рефлексов приведены в табл. 4.

Начинаем индцирование с определения отношений квадратов межплоскостных расстояний. Во-первых, по набору получившихся отношений можно предположить, к какой сингонии принадлежит исследуемый поликристалл.

Табл. 4. Дифрактограмма Mn_3N_2 .

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$d, \text{Å}$	2,4	2,1	2,02	1,48	1,45	1,26	1,22	1,2	1,05
$I, \%$	100	33	20	13	25	17	5	9	2

Во-вторых, определение линий с индексами ($hk0$) и (или) ($00l$) существенно помогает при графическом поиске по номограмме.

Вычисляем отношения квадратов межплоскостных расстояний (табл. 5). Выделяем отношения равные целому числу с допустимой ошибкой ($\pm 0,1$). Видим, что целочисленный ряд отношений получается для трех d : $d_2:d_4:d_9 = 1:2:4$.

Табл. 5. Применение «метода целочисленных отношений» при индцировании дифрактограммы Mn_3N_2 .

d_1^2/d_{i+1}^2	1,306	1,412	2,63	2,74	3,628	3,87	<u>4</u>	5,224
d_2^2/d_{i+2}^2	-	1,08	<u>2,013</u>	2,098	2,78	2,963	3,06	<u>4</u>
d_3^2/d_{i+3}^2	-	-	1,863	1,941	2,57	2,74	2,834	3,7
d_4^2/d_{i+4}^2	-	-	-	1,042	1,38	1,472	1,52	<u>1,986</u>



Рис. 13. Блок-схема комбинированного метода индцирования дифрактограмм поликристаллов средних сингоний.

Предполагаем, что это соединение имеет тетрагональную структуру (табл. 3). Приписываем этим линиям индексы (110), (200), (220).

Далее, строим «линейку» в масштабе номограммы с учетом экспериментальной ошибки (см. работу № 5, формула (56)). Накладываем второй штрих на кривую (110) и перемещаем параллельно оси абсцисс, добиваясь совпадения других штрихов с линиями малых индексов. Как видно из рис. 14 совпадение есть как минимум для пяти штрихов, и убеждаемся, что наше предположение об индексах 2-ой, 4-ой и 9-ой линий подтверждается. Приписываем другим рефлексам соответствующие индексы: $d_1 \rightarrow (101)$, $d_3 \rightarrow (002)$, $d_5 \rightarrow (112)$. Подставляем эти наборы (hkl) в уравнения параметров элементарной ячейки (21) и вычисляем a и c для разных комбинаций линий. Убеждаемся, что разброс значений a и c лежит в допустимых пределах.

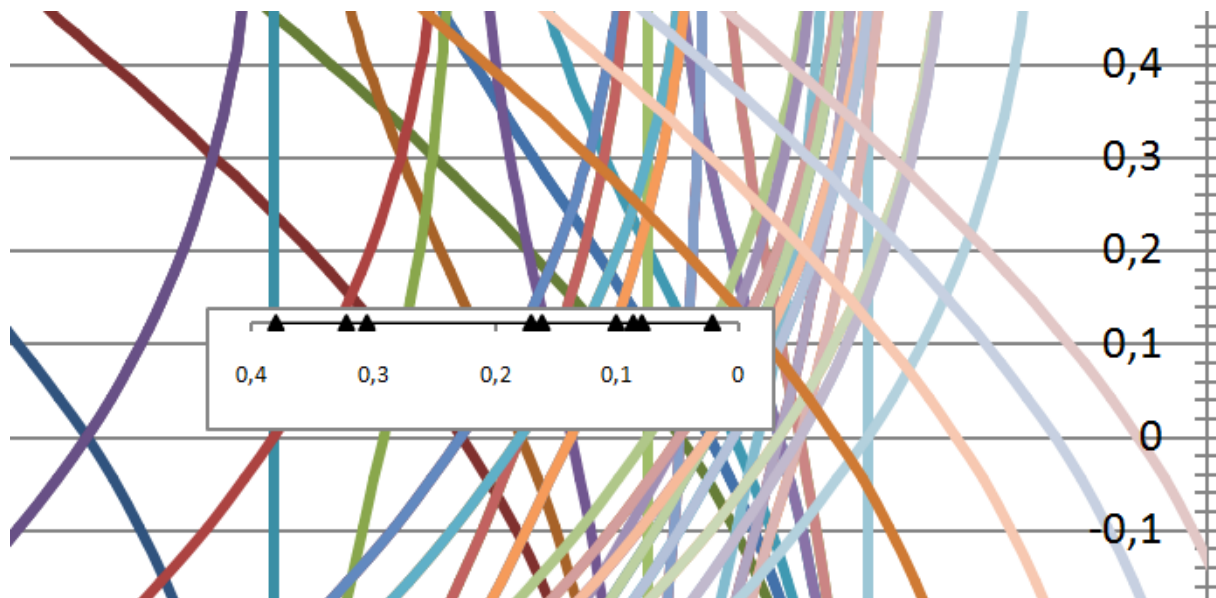


Рис. 14. Применение метода номограмм при индцировании дифрактограммы Mn_3N_2 .

Как видно из рис. 14, идентифицировать 6-ю, 7-ю и 8-ю линии затруднительно, потому воспользуемся третьим методом – «методом последовательных вычислений». Для этого усредняем значения параметров элементарной ячейки, полученные для известных индексов шести линий, и подставляем их в (21). Находим комбинации h, k, l , которые с заданной точностью удовлетворяют уравнению квадратичных форм (табл.2, формула (7)). Если наложенным условиям удовлетворяет несколько наборов hkl , последовательно подставляем их в уравнения (21) и проверяем какой вариант наилучшим образом согласуется с индексами предыдущего рефлекса при фиксированных a и c .

Результаты расчета представлены в табл. 6.

Табл. 6. Результаты индцирования дифрактограммы Mn_3N_2 (λ (Mo K_α) = 0,71069 Å); a_{cp} =2,97±0,01; c_{cp} = 4,04±0,02.

№ п/п	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$\Delta d/d$ ($\Delta\theta=0,05^\circ$)	h	k	l	a	c
1	2,4	100	0,012	1	0	1	2,97	4,075
2	2,1	33	0,0014	1	1	0	2,97	-
3	2,02	20	0,0009	0	0	2	-	4,04
4	1,48	13	0,0005	2	0	0	2,96	-
5	1,45	25	0,0004	1	1	2	2,968	4,021
6	1,26	17	0,0004	2	1	1	2,967	4,007
7	1,22	5	0,0003	1	0	3	2,987	4,015
8	1,2	9	0,0001	2	0	2	2,96	4,075
9	1,05	2	0,0001	2	2	0	2,97	-

§ 6. Практическая часть

Получить от преподавателя или инженера вещество известного состава. Приготовить образец способами описанными в работах № 2,6. Снять дифрактограмму, выделить дифракционные максимумы, определить углы дифракции (θ) и интенсивности рефлексов (I) (см. работы № 2,6). Используя «метод целочисленных отношений» попытаться определить к какой сингонии относится структура вещества. Построить соответствующую номограмму Бьерстрема (Хэлла-Дэви). Проиндексировать полученную дифрактограмму по предлагаемому алгоритму (§ 6): найти индексы плоскостей, рассчитать параметры элементарной ячейки, оценить ошибку определения межплоскостных расстояний и параметров ячейки. Сопоставить полученные результаты со справочными данными (табл. 3,4,7 методического пособия «Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть IV. Справочные материалы»).

В связи с достаточно большим объемом вычислений рекомендуется использовать доступные компьютерные программы. Хотелось бы заметить, что при выполнении этой работы могут быть весьма полезными табл. 4,5 методического пособия «Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть IV. Справочные материалы». Оформление результатов предлагается проводить в форме подобной табл. 6.

Контрольные вопросы

1. Кристаллографические системы (сингонии).
2. Категории сингоний, средние сингонии.
3. Кристаллографические установки.
4. Особенности кристаллографических установок гексагональной и тригональной сингоний.
5. Квадратичные формы средних сингоний.
6. Методы индексирования дифрактограмм поликристаллов средних сингоний: а) «метод целочисленных отношений»; б) метод номограмм; в) «метод последовательных отношений».
7. Принципы построения номограмм Бьерстрема.
8. Схема (алгоритм) индексирования дифрактограмм поликристаллов средних сингоний.
9. Влияние экспериментальной ошибки на достоверность полученных результатов.