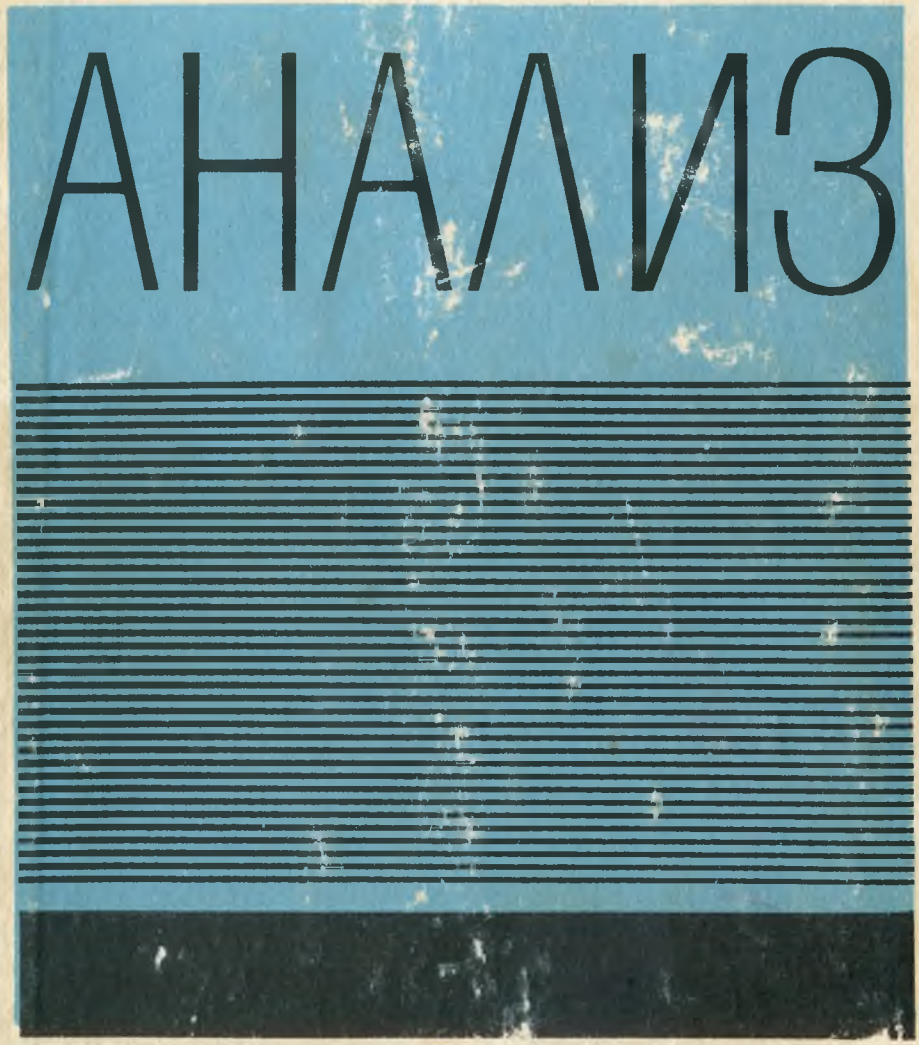
Л. М. КОВБА, В. К. ТРУНОВ

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ



Л. М. КОВБА, В. К. ТРУНОВ

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Издание второе,
дополненное и переработанное

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1976

УДК 543.422.8

Рентгенофазовый анализ все шире применяется в химических исследованиях, поэтому основное внимание в книге уделено количественному и качественному анализу неорганических веществ, использованию метода порошка для решения некоторых задач структурного анализа (индицирование дебаеграмм), прецизионному определению параметров решетки. Рассмотрено влияние несовершенств решетки и размеров кристаллитов на дифракционную картину.

Книга является учебным пособием для студентов и аспирантов, специализирующихся в области химии и технологии неорганических веществ, катализа, радиоэлектроники и т. д.; она может представлять интерес и для специалистов, работающих в указанных направлениях.

Рецензенты:
канд. хим. наук **Ф. М. Спиридонов**,
канд. хим. наук **Б. А. Поповкин**

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

© Издательство Московского университета, 1976 г.

К $\frac{20502-147}{077(02)-76}$ 141—75

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исторически одним из первых методов фазового анализа был микроскопический анализ. Впоследствии появились многие другие методы фазового анализа (например, термографический). Открытие в 1912 г. Лауэ и его сотрудниками дифракции рентгеновских лучей привело вскоре к разработке одного из самых совершенных прямых методов идентификации фаз — рентгенофазового анализа.

Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Основным методом фазового анализа является метод порошка, который получил широкое распространение из-за его простоты и универсальности. Постепенное усовершенствование методики рентгенофазового анализа, улучшение конструкций рентгеновских камер и рентгеновских установок, широкое распространение легкозаменяемых электронных отпаянных трубок привели к повсеместному внедрению рентгенофазового анализа в практику работы химических лабораторий.

Широкое применение наиболее совершенных способов регистрации рентгеновских лучей (ионизационные и сцинтилляционные счетчики) и усовершенствование фотографического метода (фокусирующие камеры-монохроматоры) расширили границы чувствительности фазового анализа и увеличили надежность идентификации фаз в самых сложных случаях.

Метод порошка может быть применен также для определения параметров решетки. Это возможно главным образом для кристаллов кубической, тетрагональной и гексагональной сингоний, но иногда и в случае низших сингоний. Еще более ограничено применение метода порошка в структурном анализе. За исключением простых структур применение этого метода оправдано при невозможности получения монокристаллов и иногда для уточнения структур.

Несмотря на широкое распространение рентгенофазового анализа в неорганической химии в настоящее время нет пособия, соответствующего программе подготовки химиков-неоргаников в об-

ласти рентгенофазового анализа. Большинство учебников по рентгенофазовому анализу написаны для металлографов и металлофизиков. В руководствах по структурному анализу методу порошка уделяется очень небольшое внимание. Это и побудило нас написать учебное пособие по рентгенофазовому анализу для химиков-неоргаников.

По сравнению с первым изданием нами переработаны разделы, касающиеся индицирования дебаеграмм. Включены новые главы, посвященные применению метода порошка в структурном анализе, использованию монокристальных данных при индицировании рентгенограмм порошка. Большинство остальных разделов книги также подверглось пересмотру. В первом издании был допущен ряд неточностей и опечаток. Мы признательны лицам, указавшим на эти неточности, особенно Ф. М. Спиридонову, чьи замечания были наиболее полезными. Главы 1, 2, 6 написаны В. К. Труновым, главы 3—5, 7—12 — Л. М. Ковбой.

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО ФИЗИКЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

§ 1. СПЕКТРЫ ИСПУСКАНИЯ ЛУЧЕЙ

Качественно и количественно любое излучение характеризуется длиной волны (иначе энергией излучения) и его интенсивностью. Для характеристики любого неоднородного излучения нужно рассматривать его спектр, т. е. зависимость интенсивности от длины волны излучения.

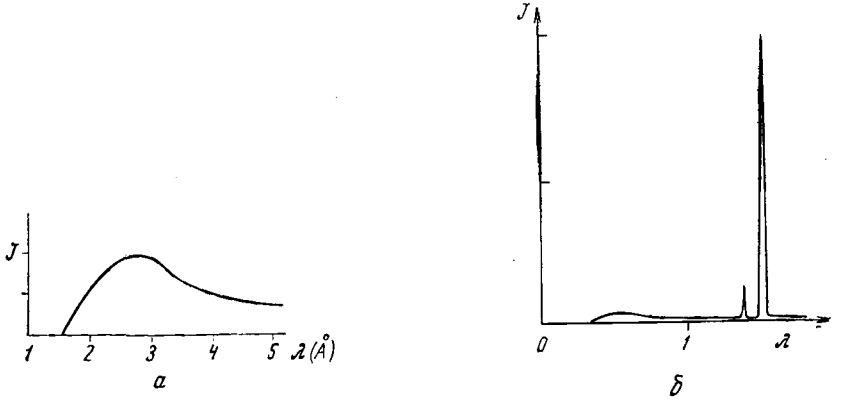


Рис. 1. Спектр испускания рентгеновских лучей:
а — при напряжении, меньшем напряжения возбуждения (U=8 кВ), *б* — при напряжении, большем напряжения возбуждения (Cu-анод, U=40 кВ)

Спектры испускания рентгеновских лучей бывают двух типов: сплошные (белые) и линейчатые (характеристические). Сплошной (белый) и характеристический спектры рентгеновского излучения показаны на рис. 1. Напомним, что рентгеновское излучение возникает в результате столкновения электронов, летящих с большими скоростями, с материалом анода рентгеновской трубки.

Электрон, летящий со скоростью v, при ударе об анод трубки тормозится, часть его энергии (p) расходуется на взаимодействие с материалом анода, а остальная энергия переходит в энергию электромагнитного излучения, зависимость длины волны которого от энергии электрона выражается уравнением Эйнштейна

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{mv^2}{2} - p. \qquad (1)$$

Если величина p мала по сравнению с энергией $\frac{mv^2}{2}$ электрона и ею можно пренебречь, то образующееся излучение будет иметь максимальную энергию, т. е. минимальную длину волны. Если же величина p отлична от нуля, то образующееся излучение имеет большую длину волны. Из всех возможных длин волн и состоит сплошной спектр излучения.

Минимальная длина волны сплошного спектра может быть вычислена из уравнения

$$\frac{hc}{\lambda_{мин}} = \frac{mv^2}{2} = eU, \quad \lambda_{мин}(Å) = \frac{hc}{eU} = \frac{12{,}34}{U}, \qquad (2)$$

где e — заряд электрона, U — напряжение на трубке в киловольтах. Максимум интенсивности в сплошном спектре приходится на участок спектра с длиной волны, в полтора раза большей $\lambda_{мин}$.

Возникновение характеристического спектра связано с той частью энергии электрона, которая идет на взаимодействие с материалом анода.

Постепенное увеличение падения напряжения на рентгеновской трубке сначала не вызывает качественных изменений в спектре, но при определенном значении напряжения вид спектра резко изменится (рис. 1, *б*). Вместо плавного изменения интенсивности при определенных значениях длин волн появляются резкие максимумы интенсивности излучения, т. е. на сплошной спектр налагается линейчатый.

Напряжение, при котором появляются линии характеристического спектра, называется напряжением возбуждения. При этом напряжении энергия летящих электронов достаточна, чтобы при соударении выбить электроны с внутренних оболочек атомов за их пределы. Такие атомы находятся в возбужденном, нестабильном состоянии. Возвращение атома в стабильное состояние происходит при переходе электронов с заполненных оболочек на свободную с испусканием квантов электромагнитного излучения. Если в атоме выбиты электроны K-оболочки, то при возвращении его в стабильное состояние на K-оболочку переходят электроны L-оболочки (этому переходу соответствуют K_{α_1}- и K_{α_2}-линии спектра) или M-оболочки (K_β-линии спектра).

Наиболее яркими в K-серии являются α_1-, α_2- и β_1-линии, их относительная интенсивность $I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} : I_{\beta_1} \approx 10 : 5 : 2$, однако это отношение (особенно $I_{\alpha_1+\alpha_2} : I_{\beta_1} \approx 15 : 2$) может меняться при разных способах регистрации излучения и условиях съемки из-за разного поглощения излучения с разной длиной волны. Все линии серии возникают одновременно: для появления любой линии серии необходимо выбить электрон с K-оболочки.

Электроны L-оболочки энергетически могут быть разбиты на три группы, следовательно, L-серия состоит из трех групп линий и величины напряжения возбуждения для каждой группы будут несколько различны. Линейчатый спектр L-серии значительно сложнее, чем K-серии.

При дальнейшем увеличении напряжения происходит увеличение интенсивности линий характеристического спектра с одновременным увеличением интенсивности сплошного спектра. Абсолютная интенсивность линий характеристического спектра определяется уравнением

$$W_{хар} = \alpha i (U - U_0)^n, \qquad (3)$$

где U_0 — потенциал возбуждения, U — напряжение на трубке, i — сила тока, проходящего через трубку, $1{,}6 < n < 2$. Это уравнение верно только для напряжения в 3—4 раза большего напряжения возбуждения. Дальнейшее увеличение напряжения сопровождается уменьшением n.

Общая мощность белого излучения также увеличивается при увеличении напряжения:

$$W_{спл} = ki U^2 Z, \qquad (4)$$

где U — напряжение на трубке, i — сила тока, Z — атомный номер материала анода, k — коэффициент пропорциональности.

Таким образом, интегральная интенсивность характеристического излучения увеличивается пропорционально $(U - U_0)^2$ для $U < 4U_0$, белого — пропорционально U^2. Напомним также, что при этом максимум интенсивности сплошного спектра смещается в сторону коротких волн, обладающих большей проникающей способностью.

Рассмотрим изменение интенсивности характеристического и белого излучения для медного анода ($U_0 \approx 9$ кВ) при изменении напряжения. Используя уравнения (3) и (4), можно рассчитать, что при увеличении напряжения с 10 до 20 кВ интенсивность характеристического излучения возрастает примерно в 100—120 раз, а белого — в 4 раза. Если увеличить напряжение еще на 10 кВ, то интенсивность характеристического излучения возрастет еще почти в 4 раза, а белого — в $2\frac{1}{4}$ раза, т. е. разница значительно уменьшится. При повышении напряжения с 30 до 40 кВ интенсивность белого и характеристического излучений увеличивается в равной степени. Из этого следует, что оптимальное напряжение, при котором относительная интенсивность характеристического излуче-

ния максимальна по сравнению с интенсивностью белого излучения составляет 4—5 U_0.

При дальнейшем увеличении U до 4—6 U_0 соотношение между мощностью характеристического и мощностью белого излучения практически не изменяется. Коэффициент полезного действия трубки увеличивается с увеличением напряжения, поэтому оптимальное значение $U=5$—$6\ U_0$.

При изменении порядкового номера элемента меняются длины волн характеристического излучения. Закон изменения длины волны характеристического излучения в зависимости от порядкового номера элемента был открыт Мозли. Он выражается для K-серии уравнением

$$\frac{1}{\lambda} = R(Z-1)^2\left(1-\frac{1}{n^2}\right)\ \text{см}^{-1}, \qquad (5)$$

где R — постоянная Ридберга ($R=109\ 737$); Z — порядковый номер элемента; $n=2, 3...$ Для одной и той же линии спектра, например K_β, длина волны обратно пропорциональна $(Z-1)^2$. И та и другая зависимости являются приближенными и не объясняют тонкой структуры спектров (расщепления линий K_α, например).

§ 2. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Прохождение рентгеновского излучения через вещество сопровождается взаимодействием рентгеновских лучей с веществом. Известны три вида взаимодействия: рассеяние рентгеновского излучения (с изменением и без изменения длины волны), фотоэлектрический эффект и образование электронно-позитронных пар, причем последний эффект имеет место только при энергии квантов больше 1 МэВ.

Рассеяние рентгеновских лучей. Вещество, которое подвергается действию рентгеновского излучения, испускает вторичное излучение, длина волны которого либо равна длине волны падающих лучей (когерентное рассеяние), либо незначительно отличается. При рассеянии без изменения длины волны переменное электромагнитное поле, создаваемое пучком рентгеновских лучей, вызывает колебательное движение электронов облучаемого вещества, и они становятся источниками когерентного излучения. Ввиду когерентности лучи, рассеиваемые различными атомами, могут интерферировать. Расстояния же между атомными плоскостями в кристаллах сравнимы с длинами волн рентгеновских лучей. Кристалл служит дифракционной решеткой для рентгеновских лучей.

Рассеяние свободным электроном. Предположим, что на свободный электрон падают параллельные неполяризованные рентгеновские лучи с интенсивностью I_0. В таком случае электрон, по классической теории, начинает колебаться и испускает электромагнитное излучение с интенсивностью (для неполяризованного первичного пучка)

$$I_e = I_0\frac{e^4}{m^2c^4}\cdot\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}. \qquad (6)$$

Рассеяние атомом в основном обусловлено рассеянием электронами, доля рассеяния ядром невелика. В этом нетрудно убедиться, если подставить в формулу (6) заряд и массу любого ядра атома.

Эффект Комптона. При комптоновском рассеянии падающий квант упруго соударяется с электроном, в результате этого часть энергии передается последнему и длина волны излучения увеличивается.

Комптоновское рассеяние некогерентно, и рассеянное излучение не может интерферировать, поэтому мы не будем подробно на нем останавливаться, тем более, что это рассеяние незначительно для сравнительно мягкого излучения, используемого в структурном и фазовом анализе.

Фотоэффект. Взаимодействуя с атомами вещества, рентгеновские лучи могут также выбивать электроны за пределы атома, ионизируя его. Это фотоэлектрический эффект. Энергия, идущая на удаление электронов валентных оболочек, очень мала, а для более близких к ядру оболочек сравнима с энергией рентгеновских лучей. В результате кинетическая энергия электрона, удаленного из атома, равна

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu - p, \qquad (7)$$

где ν — частота ионизирующего излучения, p — энергия, затрачиваемая на отрыв электрона. При большой энергии выбитых электронов они сами могут являться источником нехарактеристического рентгеновского излучения. Этот процесс имеет место только в случае жесткого первичного излучения.

Суммарное поглощение рентгеновского излучения веществом. Рассмотрим суммарный эффект поглощения рентгеновских лучей в веществе. Возьмем тонкий однородный экран, проходя через который монохроматический пучок с сечением, равным единице, теряет энергию dI, пропорциональную толщине экрана dx и интенсивности пучка I_0, получим, что

$$dI = -\mu I_0\, dx, \qquad (8)$$

где μ — линейный коэффициент поглощения для данного вещества. Решая это уравнение, получим

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \qquad (9)$$

где x — толщина слоя поглощения.

Коэффициент поглощения можно рассматривать как сумму коэффициентов собственно поглощения τ и коэффициента рассеяния σ:

$$\mu = \tau + \sigma. \qquad (10)$$

Удобнее пользоваться массовыми коэффициентами поглощения, так как коэффициенты линейного поглощения пропорциональны плотности:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma}{\rho}, \qquad (11)$$

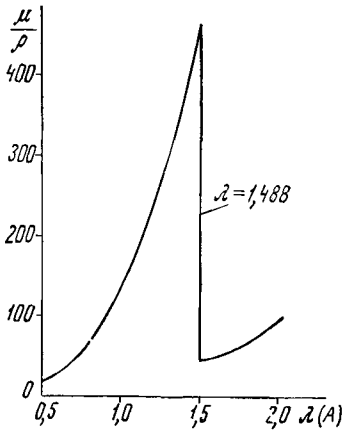


Рис. 2. Спектр поглощения рентгеновских лучей (в никеле)

где μ/ρ, τ/ρ, σ/ρ — массовые коэффициенты поглощения и рассеяния.

В значительном интервале длин волн (в частности для мягкого излучения) $\sigma/\rho \approx 0{,}2$, т. е. много меньше коэффициента собственно поглощения τ/ρ, поэтому можно приближенно принять $\mu/\rho \approx \tau/\rho$.

Если известен состав вещества, то можно вычислить для него μ/ρ, используя равенство

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{x_1 \frac{\mu_1}{\rho_1} + x_2 \frac{\mu_2}{\rho_2} + \ldots}{100}, \qquad (12)$$

где x_1, x_2 и т. д. — содержание компонентов в весовых процентах, а μ_1/ρ_1 и т. д. — их массовые коэффициенты поглощения.

Аналогично рассчитываются μ/ρ для химических соединений. Коэффициент поглощения τ/ρ или μ/ρ зависит от порядкового номера поглощающего вещества и от длины волны рентгеновского излучения.

Спектры поглощения рентгеновского излучения. На рис. 2 показан спектр поглощения рентгеновского излучения (зависимость коэффициента поглощения от длины волны). При определенных значениях длин волн происходит резкое изменение величины коэффициента поглощения.

В интервалах между скачками коэффициент поглощения увеличивается с увеличением длины волны. Установлена следующая приближенная зависимость от длины волны:

$$\mu \approx k \lambda^3 Z^3, \qquad (13)$$

где k — коэффициент пропорциональности, а Z — порядковый номер поглощающего элемента.

Длины волн, соответствующие скачкам в изменении коэффициента поглощения, называются краями полос поглощения. Края полос поглощения имеют тонкую структуру, которую мы не рассматриваем. Как уже указывалось, поглощение в основном обусловлено выбиванием электронов с внутренних или внешних электронных оболочек атомов. Если энергия излучения больше или

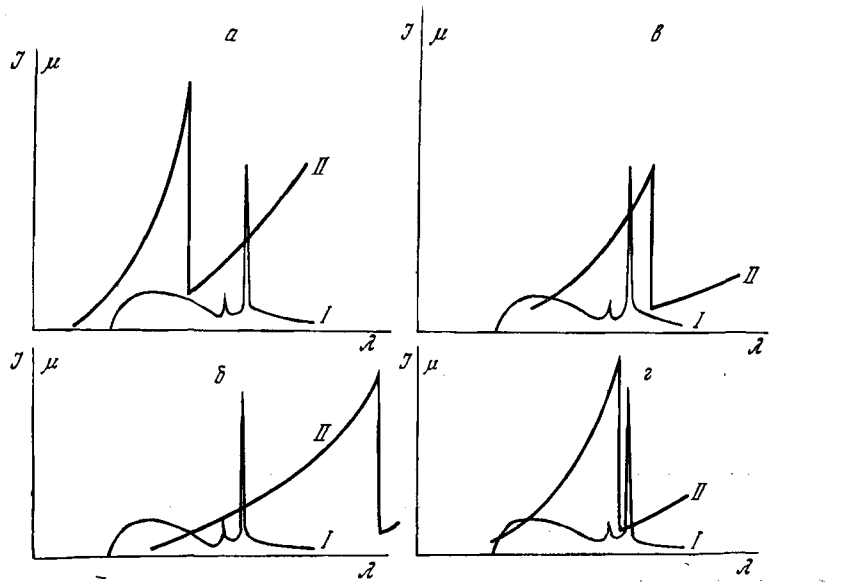


Рис. 3. Спектры испускания и поглощения рентгеновских лучей: *а* и *б* — излучение для съемки выбрано правильно; *в* — неправильно; *г* — подбор материала фильтра; *I* — $I = f(\lambda)$, II — $\mu = f(\lambda)$

равна энергии, необходимой для удаления электрона с данной оболочки, то происходит поглощение, вызванное этим процессом, если же энергия излучения меньше, то поглощение происходит только за счет более внешних оболочек. Поэтому различают *K*-, *L*-, *M*- и т. д. края полос поглощения. Коэффициент k в уравнении (13) приблизительно равен 7×10^{-3} для длин волн, меньших *K*-края полосы поглощения, в интервале между *K*- и *L*-краями полос поглощения — примерно 9×10^{-4}. Таким образом, коэффициент поглощения при переходе через *K*-край полосы поглощения меняется примерно в 8 раз. Наличие скачков в спектре поглощения необходимо учитывать при выборе излучения для рентгеносъемки. Удаление электронов с *K*- или *L*-оболочки приводит к возникновению вторичного рентгеновского излучения, интенсивность которого тем выше, чем больше коэффициент поглощения. Это вторичное излучение вызывает значительное вуалирование рентгеновских снимк-

ков. Поэтому для съемки следует брать излучение или с длиной волны, значительно меньшей $\lambda_{края}$ (рис. 3, *а*), или большей $\lambda_{края}$ (рис. 3, *б*).

Наличие краев полос поглощения может быть использовано для ослабления β-излучения. Для этого на пути пучка излучения *K*-серии ставится тонкая пластинка из материала с краем полосы поглощения, лежащим между α- и β-линиями используемого излучения (рис. 3, *г*). Обычно в качестве фильтра может быть использован элемент с порядковым номером на единицу меньше порядкового номера анода, однако для излучения Mo*K* в качестве фильтра может быть использован не только ниобий, но и цирконий. Фильтр может быть сделан или из металлической фольги (это удобнее всего), или из порошка металла, нанесенного на кальку (можно взять не сам металл, а его соединение, например двуокись циркония вместо циркония). Однако применение металлической фольги удобнее, так как получить равномерное покрытие подложки суспензией порошка очень трудно.

В табл. 1 приведены селективные фильтры для поглощения K_β, толщина фильтров дается с таким расчетом, чтобы отношение $I_\beta : I_\alpha$ уменьшилось до 1: 600. Время экспозиции при этом увеличивается в 2—3 раза.

Таблица 1

Селективные фильтры для поглощения излучения

Излучение	Материал фильтра	Толщина		Коэффициент прохождения K_α-линии
		мм	г/см²	
CrK	V	0,016	0,009	0,50
FeK	Mn	0,016	0,012	0,46
CoK	Fe	0,018	0,014	0,44
CuK	Ni	0,021	0,019	0,40
MoK	Zn	0,108	0,069	0,31

В качестве материалов для анодов рентгеновских трубок используются металлы с достаточно высокими температурами плавления и хорошей теплопроводностью. К ним относятся хром, железо, кобальт, никель, медь, молибден. Поэтому обычно для работы используется излучение *K*-серий этих элементов.

Рассмотрим два примера подбора излучения для съемки и селективного фильтра для ослабления β-излучения.

Для съемки двуокиси титана TiO_2 может быть, конечно, использовано излучение MoK_α, так как длина волны излучения MoK_α=0,709 Å много меньше λ края полосы поглощения титана (2,50 Å). Однако использование для фазового анализа излучения MoK_α нежелательно из-за малой длины волны — разрешающая способность и точность определения межплоскостных расстояний меньше, чем для более мягких CrK_α-, CuK_α-излучений. Длины

волн CrK_α (2,29 Å), FeK_α (1,94 Å), CoK_α (1,79 Å), NiK_α (1,66 Å), CuK_α (1,54 Å) также меньше края полосы поглощения Ti. Каждое из этих излучений будет возбуждать вторичное излучение Ti*K* (λ=2,75 Å), причем интенсивность его будет прямо пропорциональна коэффициенту поглощения $\mu \approx \tau \approx k\lambda^3$, т. е. вторичное излучение будет наименьшим в случае CuK_α-излучения, которое и следует выбрать.

В качестве фильтра следует взять никелевую фольгу. Для ослабления вторичного титанового излучения поверх пленки помещают алюминиевую фольгу — более мягкое титановое излучение будет поглощаться значительно сильнее, чем более жесткое медное. Вместо алюминиевой фольги может быть взята засвеченная пленка. Если съемка производится на дифрактометре, то никелевая фольга, помещенная перед счетчиком, будет играть роль и фильтра и экрана для поглощения титанового излучения.

У редкоземельных элементов в интервале 2,25—1,25 Å находятся края полос поглощения *L*-серии, что также необходимо иметь в виду при подборе излучения для съемки. Так, у самария края полос поглощения L_I, L_{II} и L_{III} соответственно равны 1,60, 1,70 и 1,84, т. е. излучение Cu*K* будет возбуждать все три серии: Ni*K*—L_{II} и L_{III}; Co*K*—L_{III}. Следовательно, для съемки можно взять только излучения Fe*K* и Cr*K*, причем в первом случае соединения самария (с большим содержанием его) будут служить и фильтром. Перед началом работы нужно, следовательно, правильно выбрать излучение. Таблица длин волн и краев полос поглощения дана в приложении.

§ 3. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Когерентно рассеянные рентгеновские лучи могут интерферировать между собой, причем дифракционной решеткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решетка, так как межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения.

Направим на атомы, образующие в кристалле ряд с периодом *b*, два луча: $M_1A_1N_1$ и $M_2A_2N_2$ (рис. 4).

Если в этом направлении произойдет дифракция, то ломаная $M_1A_1N_1$ должна быть больше $M_2A_2N_2$ на целое число длин волн; разница эта будет выражена равенством

$$A_1C_1 - A_2B_2 = n\lambda.$$

Так как

$$A_1C_1 = b\cos\varphi_n \quad \text{и} \quad A_2B_2 = b\cos\varphi_0,$$

то

$$n\lambda = b(\cos\varphi_n - \cos\varphi_0), \text{ где } n = 0, 1, 2, \ldots$$

Для дифракции на трехмерной решетке подобные равенства должны выполняться по всем трем координатным осям:

$$a(\cos\alpha_n - \cos\alpha_0) = n\lambda,$$
$$b(\cos\beta_n - \cos\beta_0) = m\lambda, \qquad (14)$$
$$c(\cos\gamma_n - \cos\gamma_0) = p\lambda,$$

где a, b, c — периоды решетки вдоль осей x, y, z; α_0, β_0, γ_0—углы между x, y, z; α_n, β_n, γ_n — углы между направлениями дифракционных лучей. Эти три уравнения дифракции называются уравнениями Лауэ.

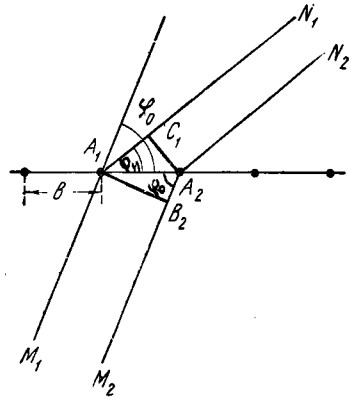


Рис. 4. Дифракция на атомном ряде (к выводу уравнения Лауэ)

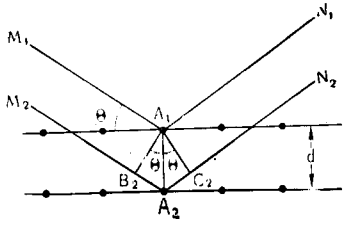


Рис. 5. К выводу уравнения Брегга—Вульфа

Трехмерную решетку мы можем представить состоящей из параллельных плоскостей, от которых происходит отражение рентгеновских лучей. В таком случае (отражение от плоскостей, т. е. дифракция на сетке $m=n=0$) два условия Лауэ приводятся к виду

$$\cos\alpha_n = \cos\alpha_0, \quad \cos\beta_n = \cos\beta_0.$$

Из рис. 5 видно, что луч $M_1A_1N_1$ проходит расстояние на $B_2A_2+A_2C_2$ меньше, чем лучи $M_2A_2N_2$. Но $B_2A_2=A_2C_2=d\sin\theta$, т. е. для возникновения дифракционного эффекта необходимо, чтобы

$$2d\sin\theta = n\lambda, \qquad (15)$$

где $n=1, 2, 3...$ Это и есть уравнение Брегга — Вульфа.

§ 4. ПРЕЛОМЛЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

При переходе из одной среды в другую рентгеновские лучи испытывают преломление. Однако коэффициент преломления при переходе воздух—твердое тело лишь ненамного меньше единицы, в то время как, например, для световых лучей он заметно больше единицы. Показатель преломления $n=1-\delta$. Величина δ равна, например, для серебра 10^{-5}, а для стекла примерно 10^{-6}. При очень малом угле падения рентгеновского излучения на идеально гладкую поверхность металла, стекла и т. д. наблюдается явление, аналогичное полному внутреннему отражению для светового излучения — полное внешнее отражение. Угол полного внешнего отражения α крайне незначительно отличается от 90° (для серебра, например, 90°—α=22,5′), т. е. пучок рентгеновских лучей должен идти почти параллельно поверхности твердого тела для того, чтобы наблюдалось полное внешнее отражение. Явление полного внешнего отражения используется иногда при диафрагмировании. Поправка на преломление вводится также при прецизионном определении параметров решетки.

§ 5. СПОСОБЫ РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Исторически первым и одним из наиболее употребительных в настоящее время является фотографический метод регистрации рентгеновского излучения. Его мы и рассмотрим в первую очередь. Действие рентгеновских лучей на бромосеребряную эмульсию принципиально не отличается от действия видимого света. Разница заключается только в том, что рентгеновское излучение обладает большей проникающей способностью и слой эмульсии приходится делать более толстым. Естественно, сильно увеличивать толщину желатинового чувствительного слоя нельзя, так как в толстых слоях проявление идет неравномерно, поэтому рентгеновские пленки для структурного анализа делают с двухсторонним покрытием.

Рентгеновское излучение, действуя на эмульсию фотопленки, вызывает образование зародышей металлического серебра в зернах AgBr. При проявлении пленки эти зародыши становятся центрами, катализирующими процесс восстановления. Число образовавшихся зародышей в первое время облучения пропорционально его интенсивности (I) и времени облучения (t), т. е. It (рис. 6, *а*). Такая зависимость имеет место при $D\leqslant 0{,}6$. При увеличении It эта зависимость сменяется логарифмической: $D\sim\lg It$ (рис. 6, *б*). Логарифмическая зависимость справедлива для интервала $D=0{,}8$—2,5. Затем рост D при увеличении $\lg It$ замедляется, и при очень больших величинах $\lg It$ D начинает уменьшаться (максимальное значение $D\approx 3$). Плотность почернения D можно выразить следующей формулой:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_1}, \qquad (16)$$

где I_0 — интенсивность света до прохождения пленки, а I_1 — после.

Чувствительность пленки зависит также и от длины волны падающего на нее излучения. Кривая зависимости чувствительности

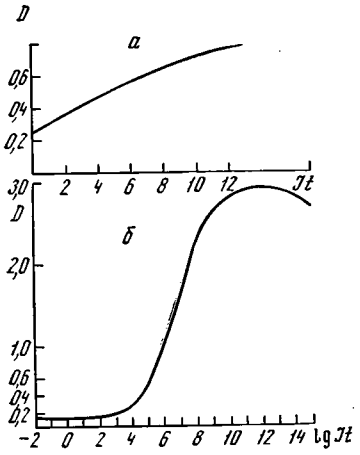


Рис. 6. Зависимость плотности почернения от интенсивности излучения и времени экспозиции: *а* — для $D<1$; *б* — для $D\leqslant 3$

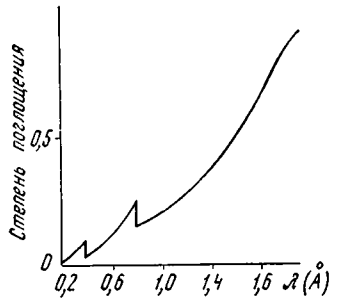


Рис. 7. Зависимость степени поглощения рентгеновских лучей пленкой от длины волны

от длины волны показана на рис. 7. Скачки чувствительности обусловлены краями полос поглощения для брома и серебра.

Ионизационный и сцинтилляционный методы регистрации. Если рентгеновское излучение попадает в пространство между двумя электродами, заполненное газом (лучше одноатомным), и к электродам приложено напряжение, то будут происходить следующие процессы. Кванты излучения ионизируют атомы газа. Часть положительных ионов и электронов, которые движутся под действием приложенного напряжения, достигает катода и анода. По внешней цепи пойдет ток (ионизационный ток). Часть ионов рекомбинируется, давая нейтральные молекулы. Рассмотрим процессы, которые будут происходить в газе при изменении падения напряжения на электродах. На рис. 8. показана кривая зависимости ионизационного тока от напряжения на электродах.

В области напряжений 0—V_0 при повышении разности потенциалов постепенно уменьшается число рекомбинирующих ионов. Начиная с определенного значения разности потенциалов V_0, все ионы и электроны достигают катода и анода и рекомбинации не

происходит (область насыщения). При напряжении V_4—V_1 фотоэлектроны, образовавшиеся при взаимодействии излучения с атомами газа и потерявшие скорость при соударениях, не рекомбинируют, но вновь ускоряются, получая кинетическую энергию, достаточную для ионизации газа и создания новых пар ион — электрон. В результате этих процессов ударная ионизация происходит снова и снова и количество электронов лавинообразно растет (происходит так называемое газовое усиление). Область V_4—V_1 и называется областью газового усиления. В этой области существуют два вида газовых разрядов: несамостоятельный и самостоятельный.

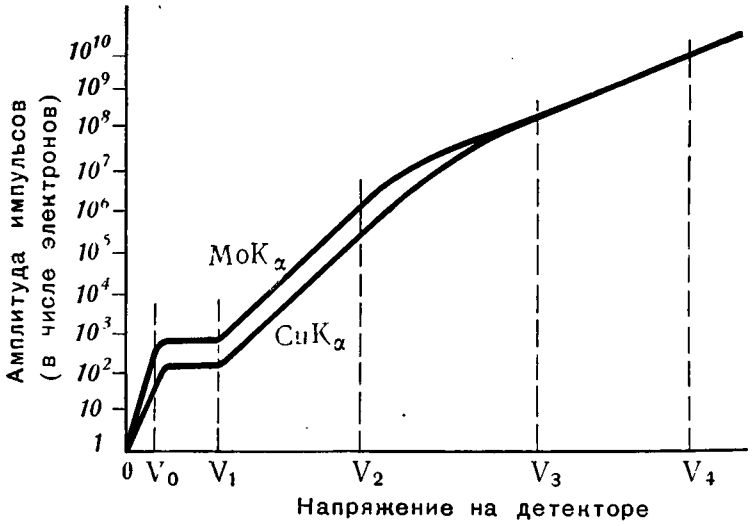


Рис. 8. Зависимость амплитуды импульса от напряжения на электродах счетчика

В области V_3—V_1 лавины электронов быстро затухают и разряд прекращается, как только все ионы и электроны достигают катода и анода (несамостоятельный разряд). Разряд существует только до тех пор, пока в счетчик попадает излучение.

В части кривой V_4—V_3 лавинообразование идет также под действием фотоэлектронов, образующихся за счет фотоэффекта на катоде (катод облучается ультрафиолетовым излучением, образующимся при рекомбинации ионов). Разряд мгновенно распространяется по всему объему газа и для поддержания его не требуется новых квантов рентгеновского излучения. Счетчики, работающие в области несамостоятельного разряда, называются пропорциональными, самостоятельного — счетчиками Гейгера. По силе тока или количеству импульсов можно судить об интенсивности рентгеновского излучения.

Сцинтилляционный счетчик состоит из кристаллофосфора и фотоумножителя. Кристаллофосфор (обычно для регистрации рентгеновского излучения применяют кристаллы йодистого натрия, активированного таллием) поглощает квант рентгеновского излучения, в результате чего образуется фотоэлектрон, который, проходя через вещество кристалла, ионизирует большое количество атомов. Ионизированные атомы, возвращаясь в стабильное состояние, испускают фотоны ультрафиолетового света. Эти фотоны, попадая на фотокатод фотоумножителя, выбивают из него электроны, которые, ускоряясь в электрическом поле фотоумножителя, попадают на первый эмиттер. Каждый электрон выбивает из материала покрытия эмиттера несколько электронов, и весь процесс повторяется на следующем эмиттере. Таким образом, первичный импульс на 10—12 каскадах усиливается в 10^5—10^6 раз.

В дальнейшем полученный импульс тока усиливается и регистрируется прямопоказывающим прибором либо с помощью автоматической записи на самописце.

Сцинтилляционный и пропорциональный счетчики обладают рядом положительных свойств, которых нет у счетчика Гейгера. Как в первом, так и во втором амплитуда импульса пропорциональна энергии излучения и поэтому появляется возможность уменьшения фона от белого излучения с помощью амплитудного анализатора (дискриминатора). «Мертвое время» пропорционального и сцинтилляционного счетчиков гораздо меньше такового у счетчика Гейгера и, кроме того, сцинтилляционный счетчик более эффективен, чем газовые счетчики. Ввиду этого пропорциональные и сцинтилляционные счетчики находят все большее и большее применение.

В заключение нужно сказать несколько слов о преимуществах и недостатках описанных методов регистрации излучения. Фотографический метод очень удобен, прост и не требует высокой квалификации обслуживающего технического персонала. В то же время регистрация излучения с помощью счетчиков принципиально более действенна при попытках фиксирования пучков с очень малой интенсивностью, а поэтому чувствительность фазового анализа в этом случае резко возрастает. В итоге положительные стороны дифрактометров (установок со сцинтилляционной и ионизационной регистрацией) превалируют над отрицательными (сложность схем, трудности, связанные с обслуживанием, и т. д.), и поэтому они находят все большее применение в химических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинье А. Рентгенография кристаллов, гл. 1. М., ИЛ, 1961.
2. Уманский Я. С. Рентгенография металлов, гл. 1. М., Металлургиздат, 1960.
3. Жданов Г. С., Уманский Я. С. Рентгенография металлов, ч. I. М., Металлургиздат, 1938.
4. Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М., ГТТИ, 1957.
5. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., «Мир», 1972.

ГЛАВА II

АППАРАТУРА ДЛЯ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

§ 1. РЕНТГЕНОВСКИЕ УСТАНОВКИ

Рентгеновские аппараты для структурного анализа обычно бывают двух типов — аппараты без кенотрона и с кенотроном. Трансформаторные аппараты без выпрямителя (кенотрона) наиболее просты и дешевы. Принципиальная схема подобной установки (УРС-55, УРС-1, 0) приведена на рис. 9.

В бескенотронной рентгеновской установке в качестве выпрямителя переменного тока используется сама рентгеновская трубка (рентгеновская трубка может пропускать ток только при положительно заряженном аноде).

Любая современная рентгеновская установка состоит из следующих основных частей (см. рис. 9 и 10). Трансформатор высокого напряжения *1*, первичная обмотка которого питается переменным током (напряжение 127 или 220 В) через автотрансформатор *2*, служащий регулятором напряжения, подаваемого на первичную обмотку высоковольтного трансформатора. Параллельно первичной обмотке включается вольтметр *V*. Один из полюсов высоковольтного трансформатора заземлен через миллиамперметр. Первичная обмотка трансформатора накала катода рентгеновской трубки *3* соединена с регулятором напряжения *4*. Регулировка напряжения предусмотрена так, чтобы менять накал катода трубки, а вместе с тем и его электронную эмиссию, что позволяет регулировать ток через рентгеновскую трубку.

У рентгеновской трубки *5* катод соединен с одним из полюсов вторичной обмотки высоковольтного трансформатора. Анод трубки заземлен и охлаждается водой. Кенотронная рентгеновская установка отличается от вышеописанной лишь тем, что последовательно рентгеновской трубке подключен кенотрон *6*, на катод которого подается напряжение от отдельного трансформатора *7* (см. рис. 10).

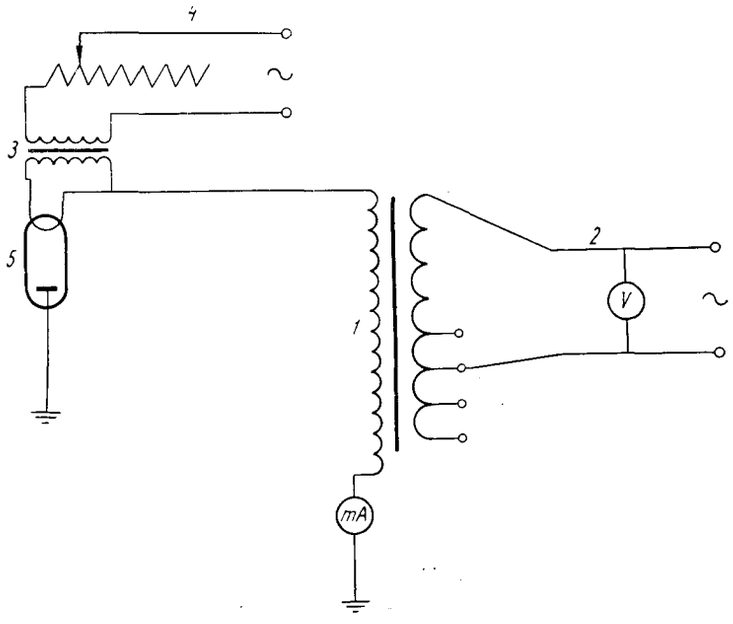


Рис. 9. Принципиальная схема рентгеновской установки без кенотрона

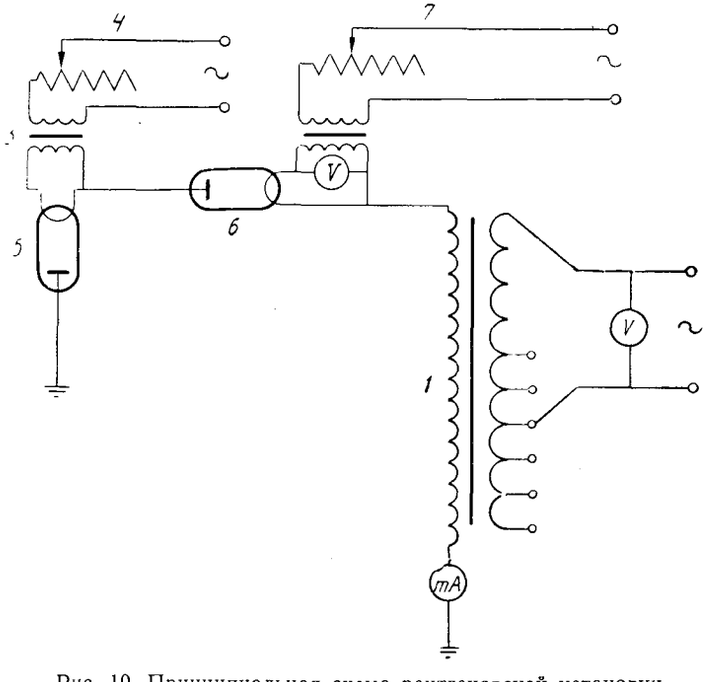


Рис. 10. Принципиальная схема рентгеновской установки с кенотроном

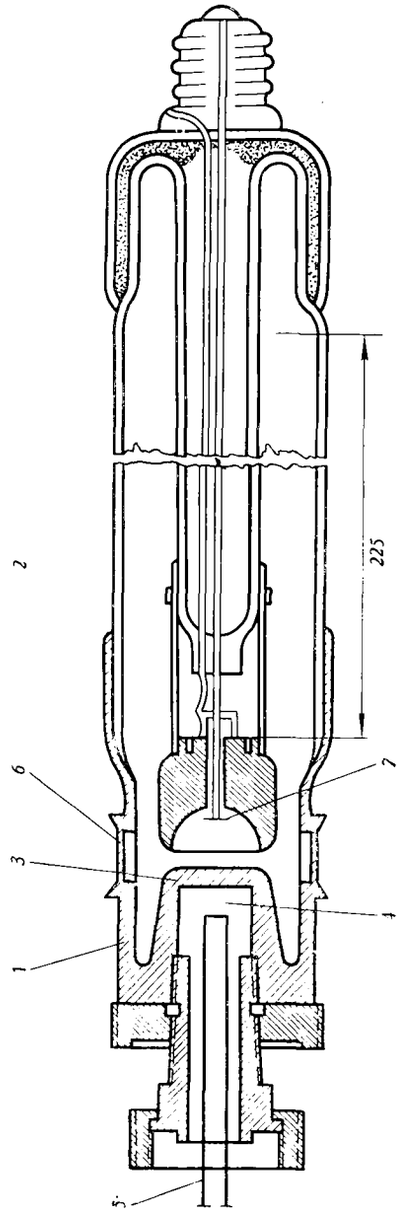


Рис. 11. Рентгеновская трубка

Перейдем теперь к рассмотрению конструкции рентгеновских трубок, применяемых в рентгеновских установках для фазового и структурного анализа.

В настоящее время применяются только электронные трубки. На рис. 11 показано устройство рентгеновской трубки для структурного анализа. Она состоит из следующих частей.

Металлический стакан *1*, спаянный со стеклянной частью трубки *2*. В этом стакане помещен анод *3*, охлаждаемый водой (иногда

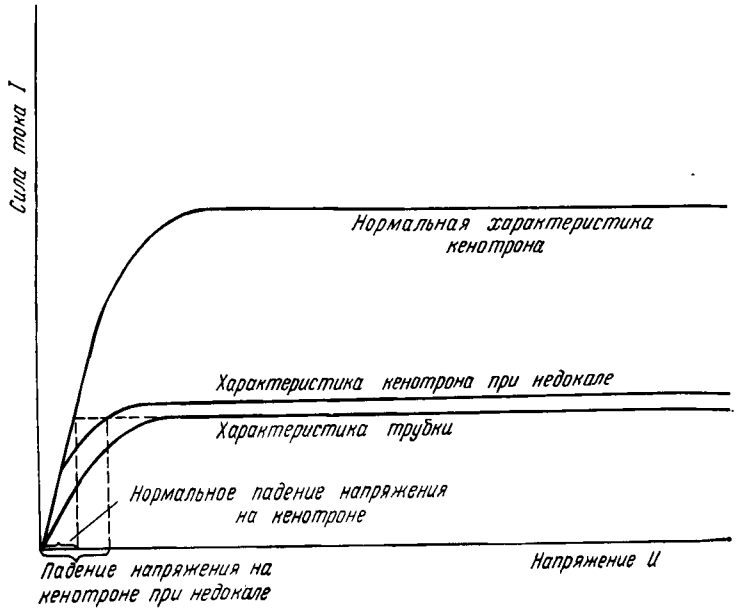


Рис. 12. Вольт-амперные характеристики трубки и кенотрона

маслом) *4* через подводящие патрубки *5*. Металлический стакан изнутри покрыт слоем свинца для защиты персонала от воздействия рентгеновского излучения. Рентгеновское излучение выпускается через окошки из бериллиевой фольги *6*. Катод трубки *7* расположен на небольшом расстоянии от анода. Падение напряжения на кенотроне ($V_к$) должно быть невелико по сравнению с таковым для трубки ($V_т$). Поэтому режим работы кенотрона должен быть в пределах линейной зависимости силы тока от напряжения (рис. 12), в то время как падение напряжения на трубке должно быть больше, чем то, при котором достигается ток насыщения, т. е. сопротивление кенотрона должно быть значительно меньше сопротивления трубки.

Поскольку сопротивление кенотрона (и трубки) можно регулировать, меняя напряжение накала, то при установке кенотрона следует проверить, не подается ли на кенотрон слишком низкое

напряжение накала (это можно сделать только при выключенном высоком напряжении). Поэтому в схему на рис. 10 входит вольтметр, включенный параллельно цепи накала кенотрона. Недокал кенотрона приводит к увеличению его сопротивления и, следовательно, резкому повышению падения напряжения. Последнее помимо других последствий опасно тем, что кенотрон становится источником рентгеновского излучения.

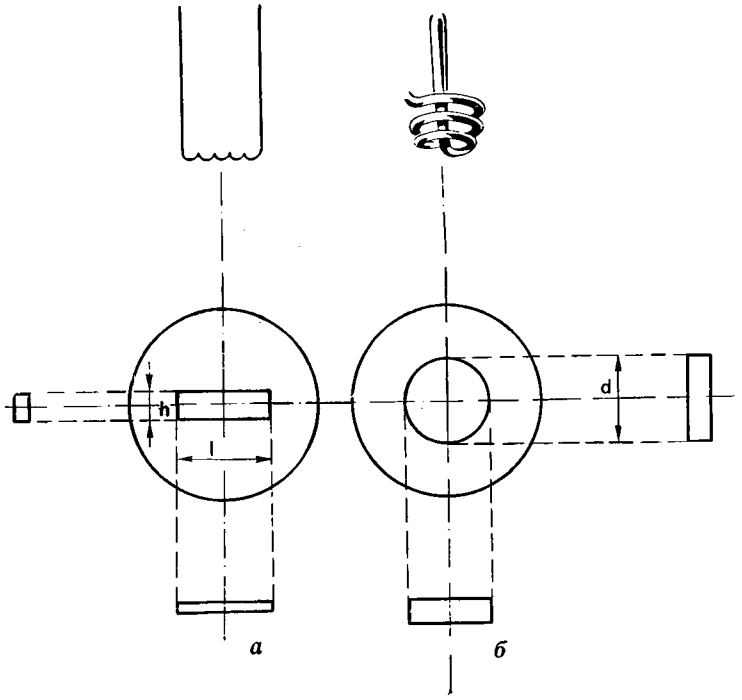


Рис. 13. Фокус трубки и его проекции:
а — для трубки с прямоугольным фокусом, *б* — для трубки с круглым фокусом

Качество трубки в основном характеризуется ее мощностью, площадью и формой фокального пятна и равномерностью распределения электронов в этом пятне (фокальное пятно — это часть поверхности анода, на которую попадает пучок электронов).

С целью сокращения экспозиции при съемке мы будем стремиться увеличивать мощность (iU) трубки, т. е. интенсивность испускаемого трубкой излучения.

Однако мощность трубки нельзя увеличивать неограниченно, так как увеличение нагрузки без изменения величины фокуса может привести к перегреву анода. Даже при очень интенсивном охлаждении анода отвод тепла от фокального пятна будет недоста-

точно быстрым, и анод может проплавиться. Существуют конструкции разборных электронных трубок с вращающимся во время работы трубки анодом. При вращении анода сфокусированный пучок электронов все время попадает на охлажденный участок анода, и за счет этого можно в большой степени увеличить мощность трубки. Обычные электронные трубки позволяют доводить силу проходящего через них тока до 20—30 мА в зависимости от материала анода. В трубках же с вращающимся анодом допустимое значение тока увеличивается примерно в два раза.

Другой путь увеличения интенсивности пучка рентгеновских лучей — увеличение яркости фокуса за счет уменьшения его площади. Но уменьшение площади фокуса связано с большими техническими трудностями, так как оно может быть достигнуто лишь фокусировкой пучка электронов; поэтому обычные рентгеновские трубки редко имеют фокус меньше 1 мм диаметром. Для получения пучка рентгеновских лучей большей мощности часто применяют линейчатый фокус. Длина такого фокуса в несколько раз больше ширины, и площадь достаточно велика, чтобы анод в месте фокусировки выдержал большие нагрузки. Рассматривая такой фокус вдоль его длинной стороны под углом к плоскости анода 2—3°, мы получим проекцию в виде небольшого квадрата. Яркость линейчатого фокуса гораздо больше яркости круглого, что уменьшает время экспозиции без ухудшения качества рентгенограммы.

На рис. 13 показаны формы спиралей накала для круглого и линейчатого фокусов и проекции фокусов в разных направлениях.

§ 2. РЕНТГЕНОВСКИЕ КАМЕРЫ ДЛЯ СЪЕМКИ ДЕБАЕГРАММ

Современные камеры для рентгеновского анализа являются достаточно сложными и точными приборами, требующими высокой прецизионности при изготовлении и юстировке и квалифицированного обслуживания. В настоящее время в нашей стране выпускается несколько видов рентгеновских камер для фазового анализа. Мы рассмотрим только некоторые из них, употребляющиеся в химических исследованиях. Это камеры РКД и РКУ для съемки порошкограмм.

РКД-57 — одна из наиболее распространенных камер—предназначена для съемки порошкограмм от цилиндрических образцов и шлифов. Она позволяет регистрировать дифракционные максимумы в интервале углов от 5 до 84°. Диаметр камеры около 57,3 мм. Цилиндрический образец во время съемки может вращаться мотором СД-2. Камера РКД-57 состоит из следующих частей (рис. 14):

1. Основание и корпус камеры: треугольное основание *1* устанавливается на трех винтах, которые регулируют положение камеры по высоте; цилиндрический корпус камеры *2* имеет две крышки: крышка *3* наглухо крепится к корпусу, а крышка *4* — съемная.

2. Коллиматор *5*, ограничивающий первичный пучок.

3. Ловушка *6*, которая предохраняет пленку от засвечивания первичным пучком.

4. Держатель образца *7* и приспособление для центрировки *8*.

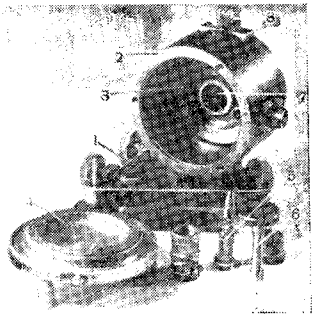


Рис. 14. Камера РКД-57

Камера **РКУ** выпускается трех типов: с внутренним диаметром 86, 95 и 114 мм. Рентгеновские камеры РКУ применяются для прецизионных измерений периодов идентичности и могут быть использованы как для съемки поликристаллов, так и монокристаллов. Помимо размеров камера РКУ в основном отличается механизмом вращения и центрировки образца. Основные детали ее те же, что и в камере РКД (рис. 15).

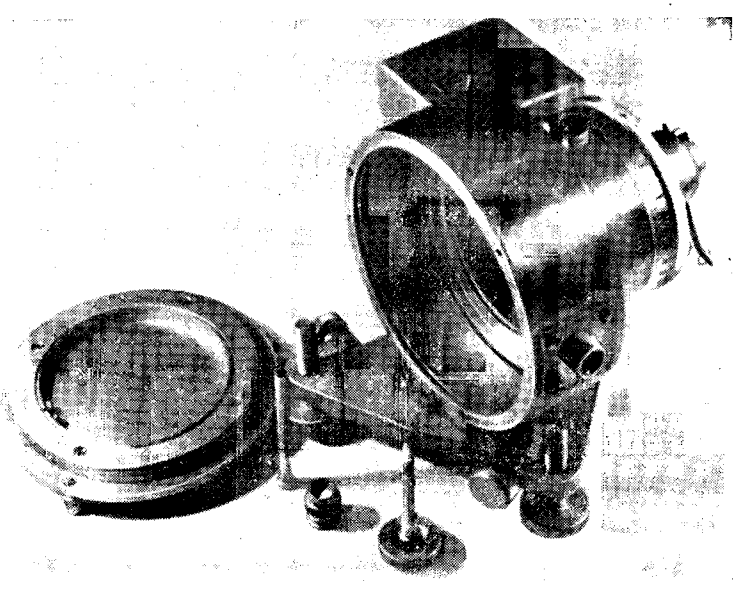


Рис. 15. Камера РКУ-86

§ 3. ВЫБОР ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ СЪЕМКИ

При получении рентгенограмм перед исследователем, желающим иметь снимок достаточно высокого качества, встает задача определения наиболее оптимальных условий съемки. Естественно, что в первую очередь решается вопрос о выборе метода регистрации излучения — фотографического, ионизационного или сцинтилляционного. Фотографический метод регистрации более удобен тем, что на рентгенограмме получается вся дифракционная картина в целом. При съемке фотографическим методом можно использовать образцы весьма малого размера, что очень часто имеет решающее значение. В то же время сам метод съемки на дифрактометрах требует облучения большой поверхности образца, а ввиду того и большего количества вещества. Преимущественное расположение кристаллов в образце (текстура) приводит к искажению интенсивности дифракционных пучков. Этот дефект особенно сказывается при съемке дифрактограмм, и в этом случае его гораздо труднее обнаружить, чем на обычной дебаеграмме, где он виден по неравномерному почернению линий. Поэтому при съемке на дифрактометрах во многих случаях необходимо принимать специальные меры для уничтожения текстуры.

Таким образом, если в нашем распоряжении находится малое количество вещества для съемки, то следует выбрать фотографический метод регистрации. Фотографический метод к тому же удобен для проведения рентгенофазового анализа ввиду его наглядности. Применение дифрактометра можно рекомендовать, если вещества достаточно, а также в некоторых особых случаях, а именно, если необходимо определить величину кристаллитов, проследить за изменением интенсивности рефлексов в зависимости от времени, в случае проведения количественного фазового анализа и т. д.

Предположим, что мы выбрали фотографический метод регистрации. Тогда перед нами встают вопросы выбора типа камеры, способа закладки пленки, выбора излучения и фильтров (последние два вопроса общи для любого метода регистрации). При выборе типа камеры надо руководствоваться следующими соображениями.

Если мы проводим обычный фазовый анализ каких-либо веществ, кристаллы которых относятся к средним или высшей сингониям с небольшими параметрами ячеек (а значит, число линий на рентгенограммах будет не очень велико), имеет смысл пользоваться камерами типа РКД-57 с небольшой разрешающей способностью.

В более сложных случаях необходима съемка в камерах увеличенного диаметра (РКУ-86, 95 или 114). Причем необходимо иметь в виду, что снимать плохо закристаллизованные препараты с нерезкими линиями на рентгенограммах в подобных камерах не имеет смысла, так как в этом случае обычно не удается повысить

разрешение и точность определения параметров решетки. Если же на рентгенограммах дублет K_{α_1,α_2} разрешается начиная с 35—40°, то можно рекомендовать съемку именно в камерах увеличенного диаметра, так как выигрыш в точности определения параметров вполне компенсирует проигрыш в экспозиции.

Катализаторы, отличающиеся очень большой величиной удельной поверхности, а значит и малыми размерами кристаллитов, лучше всего снимать на дифрактометре.

Что касается способа закладки пленки (в камерах Дебая—Шерера), то следует сказать, что во всех случаях имеет смысл применять асимметрический способ, предложенный Страуманисом. На рис. 16 показана схема, по которой закладывается пленка в камеру Дебая—Шерера асимметрическим способом. Асимметрический способ наиболее удобен тем, что он позволяет легко вычислить в результате промера пленки эффективный диаметр камеры и учесть поправку на изменение длины пленки в процессе ее обработки.

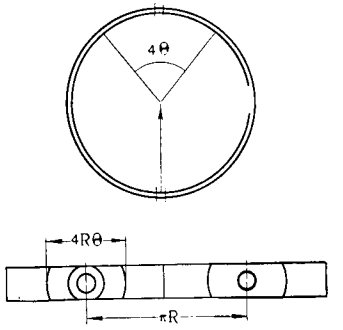


Рис. 16. Асимметричная закладка пленки

Выбор излучения и фильтров также имеет огромное значение для получения высококачественных рентгенограмм и соответственно хороших экспериментальных данных. Этот вопрос рассмотрен в разделе, посвященном спектрам поглощения.

§ 4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Для получения достаточно хороших рентгенограмм необходимо очень тщательно готовить образцы для съемки. Методика изготовления образца в первую очередь зависит от того, изменяется ли вещество на открытом воздухе (вещество может быть гигроскопично, может окисляться кислородом воздуха и т. д.).

Если препарат нельзя снимать на воздухе, то образец изготовляют, набивая тонкий капилляр из стекла «пирекс» или из гетанового стекла, после чего капилляр запаивают или заклеивают специальной замазкой из смеси воска и канифоли. Следует отметить, что необходимо применять капилляры только из вышеуказанных стекол, так как они обладают наименьшим поглощением рентгеновских лучей (если проводится съемка на хромовом или титановом излучении, то капилляры применять нельзя из-за очень большого поглощения). Толщина стенок капилляра должна быть такова, чтобы он ломался при легком сдавливании его ногтями пальцев. Внешний диаметр — не более 0,7 мм, так как при большем диаметре необходимо применять широкие диафрагмы, что

увеличивает фон снимка и вообще ухудшает качество рентгенограмм.

Вещества же, не изменяющиеся на воздухе, можно снимать без особых предосторожностей, нанося смесь тщательно растертого порошка с клеем (цапонлаком и т. д.) на тонкий пирексовый усик ($d=0{,}05$—$0{,}1$ мм) ровным и не очень тонким слоем. Клея должно быть немного, чтобы при его высыхании усик не изгибался.

Следует обратить внимание на тщательность растирания вещества, так как плохо растертый порошок, состоящий из крупных кристаллов, дает на рентгенограмме линии, состоящие из точек, и подобные снимки невозможно интерпретировать. В то же время в некоторых случаях нельзя очень сильно перетирать вещество, так как сухое растирание приводит к ухудшению закристаллизованности препарата, появлению напряжений в кристаллах (а значит и к ухудшению качества рентгенограмм). В некоторых случаях при растирании происходит полиморфное превращение.

§ 5. ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ И РАЗМЕРОВ ФОКУСА НА КАЧЕСТВО РЕНТГЕНОГРАММ

Помимо чистоты излучения основным требованием, предъявляемым к рентгеновской трубке, является величина поверхности фокуса и распределение на нем электронного заряда. Так как в общеупотребительных отпаянных трубках нельзя изменять величину фокуса (кроме трубки БСВ-5 для установки МАРС-1), то единственный путь увеличения энергии пучка — это уменьшение угла выхода пучка лучей из рентгеновской трубки.

Предположим, что S — площадь диафрагмы, а α — угол выхода рентгеновских лучей. Тогда (рис. 17) используемая площадь фокуса равна $S/\sin\alpha$. Чем меньше угол выхода, тем большая поверхность фокуса может быть использована. Однако этот угол не может быть очень малым, так как поверхность анода не идеально ровная и при некотором минимальном угле излучение будет поглощаться неровностями поверхности анода.

Размеры и форму фокуса новой трубки необходимо контролировать, получая изображение его с помощью очень небольшого отверстия. Если фокус трубки неравномерно загружен, то снимать на такой трубке нельзя, так как линии на рентгенограмме могут быть нечеткими, а в некоторых случаях состоящими из нескольких линий.

Во многих случаях эффективность рентгеносъемки будет зависеть в первую очередь от яркости фокуса. Достигнуть наибольшей его яркости можно, только применяя острые фокусы с линейными размерами менее 0,5 мм. Уменьшая размеры фокуса, можно увеличить его яркость примерно в 10 раз. Однако увеличивая яркость фокуса уменьшением его размеров, мы в то же время уменьшаем мощность трубки. Ввиду этого использование острофокусных трубок имеет смысл только со специальными рентгеновскими камерами уменьшенного диаметра (около 10—15 мм), так как интенсивность пучка, исходящего из такой трубки, резко уменьшается с расстоянием. При этом следует отметить, что диаметр образца для съемки должен быть примерно равен размерам проекции фокуса в направлении пучка лучей, падающих на образец. Если эти условия не соблюдены, то съемка на острофокусных трубках малоэффективна.

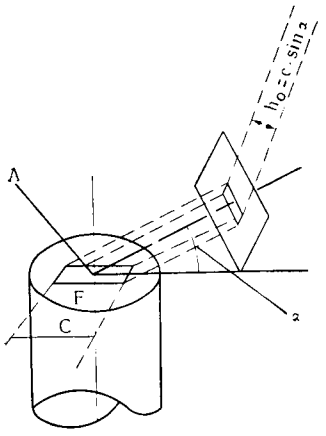


Рис. 17. Используемая площадь фокуса

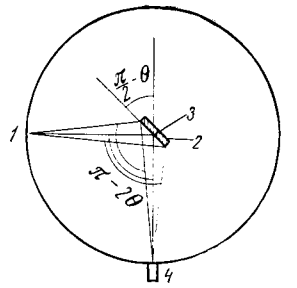


Рис. 18. Схема фокусировки в дифрактометре

§ 6. СЪЕМКА ДИФРАКТОГРАММ

В последнее двадцатилетие широкое распространение получили рентгеновские дифрактометры.

Рентгеновский дифрактометр — это современный прибор, который позволяет решить большинство задач, встающих перед экспериментатором в процессе научного исследования. Хорошо отъюстированный и отлаженный дифрактометр более всего подходит для прецизионного определения параметров решетки, измерения интегральной интенсивности, полуширины и определения истинного профиля дифракционных линий.

Существует очень большое разнообразие конструкций дифрактометров. Мы опишем лишь наиболее распространенную (дифрактометры ДРОН-2 и ДРОН-1 подобной конструкции выпускаются советской промышленностью). В таких дифрактометрах применяется схема фокусировки по Брентано (рис. 18) — при падении расходящегося пучка на плоскую отражающую поверхность лучи фокусируются в точке, если расстояние от фокуса трубки до образца равно расстоянию от образца до этой точки и углы падающего и дифрагированного луча к поверхности образца равны.

Рентгеновское излучение, исходя из источника *1*, падает на поверхность плоского образца *2*, через которую проходит ось вращения образца и счетчика *3*, расположенного за узкой щелью *4*. Если одновременно вращать счетчик и образец вокруг общей оси, причем так, чтобы угловая скорость счетчика была вдвое больше, то условия фокусировки будут соблюдены во время всей съемки.

При съемке плоскость образца должна точно проходить через ось вращения и делить пополам пучок при нулевом угле. Щель счетчика должна при $2\theta=0^\circ$ проходить через ту же плоскость. Регистрация импульсов может производиться либо по прямопоказывающему прибору, либо с помощью электромеханического счетчика, либо автоматически (записывается кривая изменения интенсивности в зависимости от угла отражения). Последний метод самый удобный, но иногда (особенно при неправильном использовании прибора) дает не совсем верное показание. Сила тока, которая регистрируется прибором, подвержена флуктуациям, а так как последние тем больше, чем меньше постоянная интегрирования и чем меньше измеряемая интенсивность, то необходимо проводить измерение с малой скоростью вращения счетчика, иначе профиль линий значительно искажается.

Если измерения проводятся с малой постоянной времени интегрирования и большой скоростью вращения, то профиль линий может быть очень искажен, а интенсивность сильных линий уменьшена.

Для получения хорошей по качеству дифрактограммы необходимо соблюдение следующих условий:

1) хорошая юстировка прибора;

2) небольшая эффективная ширина фокуса и малая вертикальная расходимость пучка;

3) плоская поверхность образца (всякое отклонение от этого требования приводит к ухудшению фокусировки, а отсюда к расширению линий);

4) должно быть обязательно осуществлено вращение образца в плоскости фокусировки, причем желательно, чтобы ось вращения не совпадала с осью гониометра; если образец неподвижен, то искажение интенсивности при съемке крупнокристаллических образцов будет очень большим.

При изготовлении образца для съемки на дифрактометре следует тщательно растереть вещество, а затем, добавив в него минимальное количество клея (в качестве связки) с растворителем, поместить вещество в круглую кювету таким образом, чтобы поверхность образца была ровной и совпадала с верхним краем кюветы. При изготовлении образца нельзя запрессовывать вещество, так как в этом случае может увеличиться текстура. Чувствительность дифрактометра к текстуре особенно велика, и во многих случаях приходится принимать особые меры для ее устранения. Одной из таких мер является прибавление к снимаемому препарату некоторого количества вещества, которое, обволакивая кристаллы препарата, помогало бы им располагаться беспорядочно (в качестве такого вещества применяется, например, крахмал). Естественно, что прибавление подобного разбавителя ухудшает качество дифрактограмм, несколько повышает фон, но на это иногда приходится идти, чтобы избавиться от преимущественной ориентировки кристаллов.

§ 7. СЪЕМКА РЕНТГЕНОГРАММ В МОНОХРОМАТИЧЕСКОМ ИЗЛУЧЕНИИ

Как известно, при съемке рентгенограмм на немонохроматизированном излучении фон, создаваемый непрерывным спектром, в очень большой степени маскирует слабые дифракционные эффекты и уменьшает тем самым границы чувствительности метода. Фильтрация β-излучения селективно поглощающими фильтрами, уменьшение вуали на снимках с помощью диафрагм специальной конструкции не могут устранить в полной мере фон от непрерывного спектра и поэтому являются полумерами. Для существенного улучшения качества получаемых рентгенограмм необходим принципиально иной подход к этой проблеме.

Для выделения из непрерывного спектра линий $K_{\alpha_1\alpha_2}$ применяют отражение от монокристаллической пластинки значительных размеров, вырезанной параллельно одной из хорошо отражающих атомных плоскостей. Луч, отраженный от подобной пластинки, состоит из монохроматизированного излучения, спектральная ширина которого лишь ненамного превышает спектральную ширину двух составляющих дублета $K_{\alpha_1\alpha_2}$ (обычно пользуются линией $K_{\alpha_1\alpha_2}$, так как это наиболее яркая линия K-спектра). В качестве примесного излучения присутствуют лучи с длинами волн, меньшими основной в целое число раз, т. е. гармоники $\lambda/2$, $\lambda/3$ и т. д. (с длиной волны больше $\lambda_{\text{мин}}$ по уравнению (2)).

Отраженный луч направляется в обычную порошковую камеру, и съемка проводится аналогично съемке в немонохроматизированном излучении. Качество рентгенограмм, естественно, резко улучшается и повышается чувствительность фазового анализа.

Однако несмотря на существенное улучшение качества рентгенограмм, монохроматизация отражением от плоского монокристалла применяется сравнительно редко. Это связано с тем, что при отражении от монокристалла резко уменьшается интенсивность пучка, время съемки увеличивается в 8—10 раз и становится нерациональным применение камер увеличенного диаметра. Когда же нет необходимости в экспресс-съемке, применение плоских монохроматоров вполне оправдывает себя.

В целях уменьшения экспозиции путем повышения интенсивности отраженного пучка Фанкухеном был предложен конденсирующий кристалл-монохроматор. Особенностью предложенного

Фанкухеном способа монохроматизации является то, что монокристаллическая пластинка вырезается не параллельно отражающей плоскости, а под некоторым углом к ней (рис. 19, *а*). В результате отраженный пучок становится гораздо уже и более мощным. Оптимальный угол наклона отражающей плоскости к плоскости

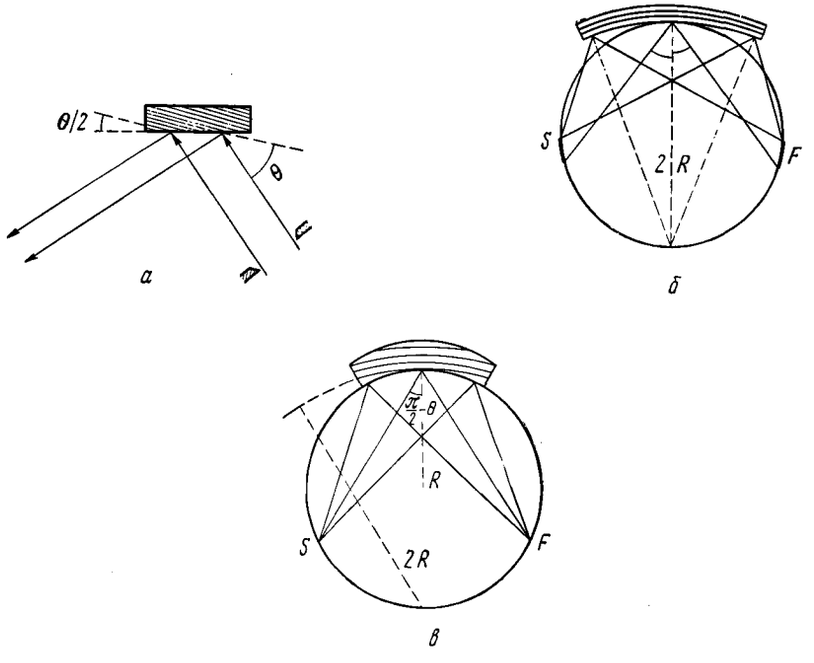


Рис. 19. Монохроматоры: *а* — плоский монохроматор, по Фанкухену, *б* — фокусирующий монохроматор, по Иоганну, *в* — фокусирующий монохроматор, по Иогансону

пластинки около θ/2, где θ—брэгговский угол для отражающей плоскости кристалла-монохроматора.

Чтобы монохроматизация рентгеновского излучения была действительно применима во всех случаях, нужно, чтобы время съемки на строго монохроматизированном излучении не превышало времени съемки в обычных условиях. Это можно сделать, только применяя изогнутые кристаллы-монохроматоры и специальные фокусирующие камеры к ним.

Изогнув монокристаллическую пластинку до кривизны $1/2R$ и поместив ее на расстоянии $A=R\sin\theta$ от фокуса трубки (рис. 19, *б*), мы получим (повернув кристалл в отражающее положение) отраженный пучок, который будет сфокусирован на том же расстоянии от кристалла в короткий штрих, параллельный фокусу трубки. Необходимо, чтобы кристалл был равномерно изогнут по

всей длине и расположен точно на расстоянии $A=R\sin\theta$. Подобный монохроматор астигматичен, так как не все лучи сходятся точно в фокусе кристалла, и с ним можно применять только узкие пучки.

Если изогнуть кристалл до радиуса кривизны $2R$, а затем выточить его до радиуса R (рис. 19, *в*), то получится анастигматический монохроматор и все отраженные лучи будут сходиться в одном штрихе. Пучок, падающий на кристалл, может быть широким и исходящим из одной точки. Де-Бройлем был предложен и Барро выполнен монохроматор с кристаллической пластинкой, изогнутой по логарифмической спирали. Фокус трубки для такого монохроматора должен быть широким, а лучи после кристалла сходятся в короткий и узкий штрих. При достаточно хорошо выполненном изгибе кристаллической пластинки в фокусе ясно видны спектральные линии K_{α_1} и K_{α_2}.

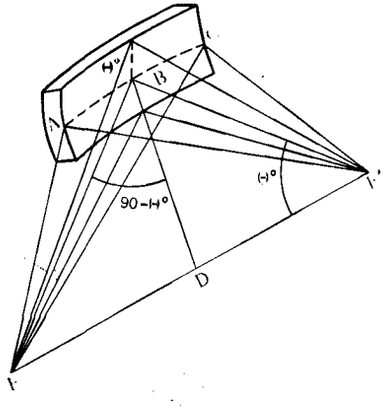


Рис. 20. Фокусировка в точку

Существует еще один метод фокусировки рентгеновского излучения. Во всех рассмотренных методах сфокусированный пучок имеет вид штриха, высота которого зависит как от высоты кристалла, так и от расходимости пучка лучей.

При этом большая часть энергии пучка не используется ввиду большой вертикальной расходимости, а линии на рентгенограммах сильно расширяются от середины снимка к краям (особенно при малых углах). Точность промера таких линий уменьшается.

Этого недостатка можно избежать, применяя фокусировку в точку. Для фокусировки в точку поверхность кристалла должна являться частью тороида. На пластинке (рис. 20), изогнутой по радиусу $2R$, выделим сечение ABC. Вращая это сечение вокруг линии, связывающей фокусы F и F′, получим тороидальную поверхность, радиусы кривизны которой в точке B будут равны $2R$ и BD. Из рис. 20 ясно, что $BD=A\sin\theta=2R\sin^2\theta$. Кристалл, изогнутый таким способом, фокусирует падающие на него лучи в точку F′. Мощность подобного монохроматора много больше, и время экспозиции уменьшается примерно в 20 раз.

Во всех описанных случаях фокус трубки и фокус кристалла находятся на равном расстоянии от последнего. Подобная схема применяется очень редко, так как практически выгодно увеличить расстояние кристалл — фокус кристалла (чтобы поместить камеру достаточно большого диаметра) и уменьшить расстояние фокус трубки — кристалл, чтобы увеличить мощность отраженного

пучка. Поэтому обычно изгибают кристаллическую пластинку, изготовленную по методу Фанкухена, о котором говорилось ранее. Тогда расстояние источник — кристалл $A_1=2R\sin(\theta-\varphi)$ и расстояние кристалл — точка фокусировки $A_2=2R\sin(\theta+\varphi)$, где φ — угол скоса.

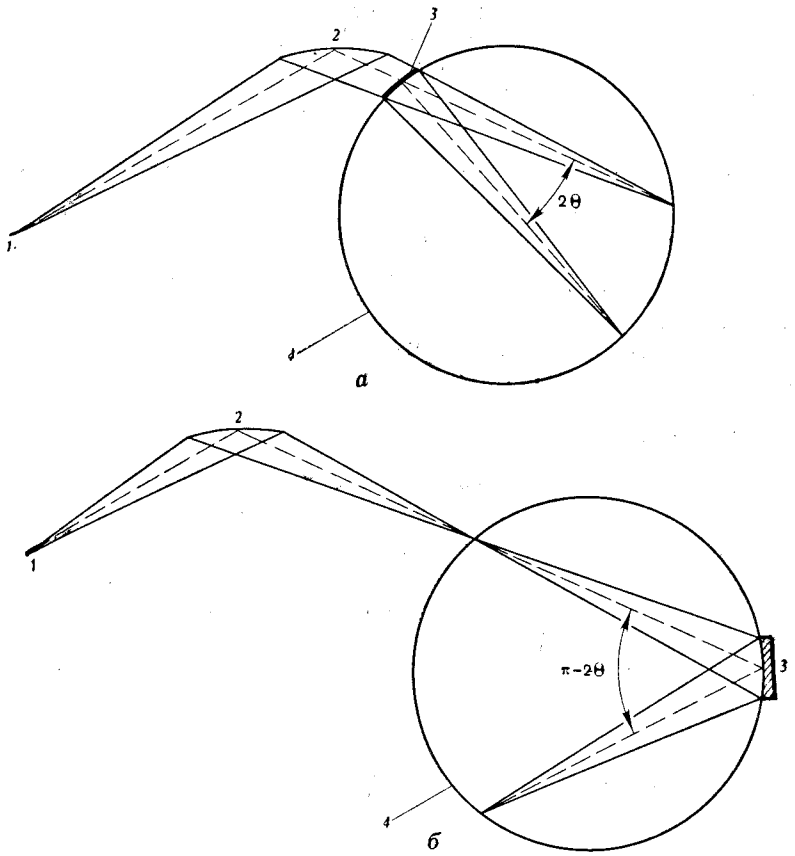


Рис. 21. Схема расположения образца в камерах-монохроматорах на прохождение (*а*) и отражение (*б*):
1 — источник рентгеновских лучей, *2* — кристалл-монохроматор; *3* — образец, *4* — пленка

Для съемки в сходящемся пучке применяются фокусирующие камеры двух типов: со съемкой на прохождение и обратной съемки (рис. 21). Чаще всего применяются камеры первого типа как наиболее удобные для регистрации дифракций под малыми углами. На рис. 22 представлен чертеж конструкции такой камеры, разработанной на химическом факультете МГУ. Камера состоит из следующих частей:

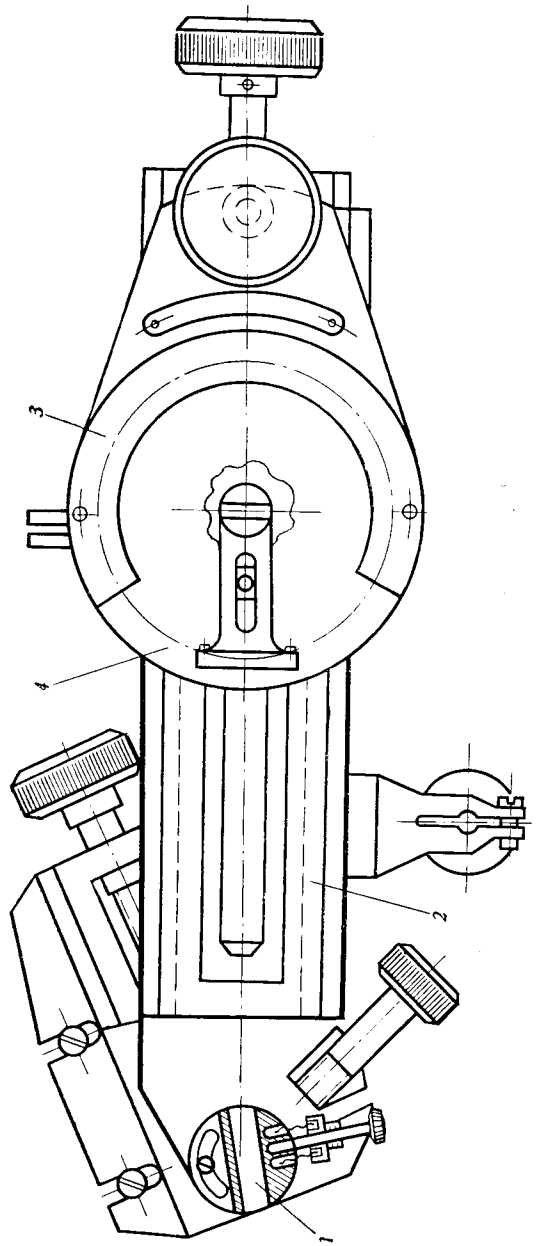


Рис. 22. Устройство камеры-монохроматора

1) кристаллодержатель, который может передвигаться в трех перпендикулярных направлениях и вращаться вокруг своей оси;

2) массивная станина, служащая для крепления частей камеры;

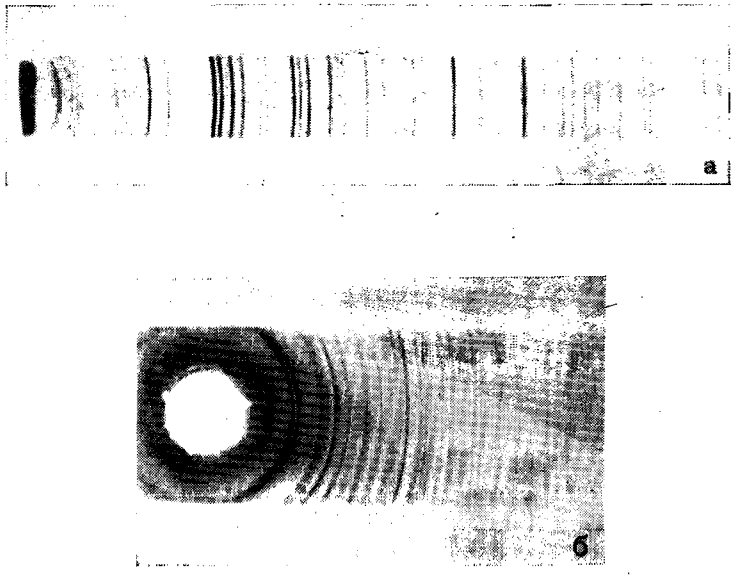


Рис. 23. Рентгенограммы β-Nb_2O_5, снятые в камере монохроматоре (*а*) и в камере РКД-57 (*б*)

3) кассета;

4) держатель образца, который совершает колебательные движения (около 10°) так, чтобы образец, изогнутый по радиусу кассеты, находился все время на той же цилиндрической поверхности, что и пленка.

В качестве монохроматора в этой камере использован изогнутый монокристалл германия (плоскость (111)), что позволяет избавиться от гармоники $\lambda/2$.

При съемке в фокусирующих камерах-монохроматорах необходимо обращать особенное внимание на изготовление образца. Образец должен быть очень ровным и достаточно тонким. От толщины образца зависит не только качество рентгенограмм (при толстом слое вещества линии очень расширяются), но и величина экспозиции. Слой вещества, нанесенный на плоскую или изогнутую по радиусу кассеты прозрачную для рентгеновских лучей подложку, должен быть таким, чтобы пучок монохроматических лучей ослаблялся при прохождении через образец в отношении

$I_0/I = e$, т. е. примерно в три раза. На рис. 23 для сравнения приведены рентгенограммы β—Nb_2O_5, снятые в камере-монохроматоре и в камере РКД-57.

Мы кратко опишем также некоторые фокусирующие камеры-монохроматоры, выпускающиеся за рубежом. Это камера Гинье—Де-Вольфа и камера Ягодзинского.

Камера Гинье — Де-Вольфа. В этой камере используется кварцевый кристалл значительной ширины и длины. С помощью спе-

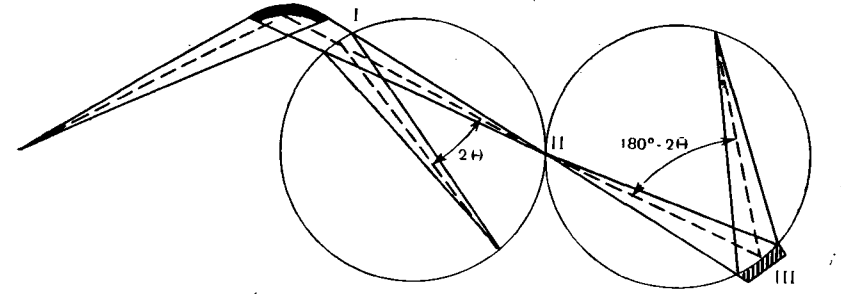


Рис. 24. Схема камеры Ягодзинского

циальной системы кристалл изгибается по кривой, приблизительно соответствующей логарифмической. Конструкция приспособления для изгиба кристалла позволяет менять радиус кривизны так, что можно пользоваться излучением различной длины волны без изменения расстояния кристалл — фокус кристалла.

Пучок, отражающийся от кристалла, фокусируется в тонкий штрих, имеющий значительную высоту. Проблема экспресс-съемки решена конструктивно очень оригинально. На пути пучка излучения помещаются четыре образца. Кассета разделена специальными перегородками, которые поглощают дифрагированное излучение, даваемое соседними образцами. В результате на одной пленке фиксируются четыре рентгенограммы, расположенные одна над другой. Такая схема позволяет за 3—3,5 часа снять четыре образца, что бывает очень удобно при изучении систем.

Камера Ягодзинского. В камере Ягодзинского также используется монокристалл кварца. Однако конструктивно она оформлена иначе, чем камера Гинье — Де-Вольфа. На рис. 24 показана принципиальная схема камеры Ягодзинского.

В конструкции ее удачно использованы оба метода фокусировки — на прохождение (метод Гинье) и на отражение (метод Зеемана). В результате после пересечения первого образца (I) сфокусированный в точке (II) пучок направляется на образец того же вещества (III) и в двух кассетах в одно и то же время регистрируются отражения в интервалах θ 0—30° и 60—90°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хараджа Ф. Н. Общий курс рентгенотехники. М., Госэнергоиздат, 1956.
2. Уманский М. М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований. М., Физматгиз, 1960.
3. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Изд-во МГУ, 1964.
4. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., ИЛ, 1961.
5. Иевиньш А. Ф., Озол Я. К. Прецизионное определение параметров решетки асимметрическим методом. Рига. Изд-во АН ЛатвССР, 1956.
6. Уманский Я. С. Рентгенография металлов. М., Металлургиздат, 1960.
7. Хейкер Д. М., Зевин А. С. Рентгеновская дифрактометрия. М., Физматгиз, 1963.
8. Рентгенография в физическом металловедении, под ред. Ю. А. Багаряцкого, гл. 1—7. М., Металлургиздат, 1961.

ГЛАВА III

МЕТОДИКА РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

§ 1. ПРОМЕР И РАСЧЕТ РЕНТГЕНОГРАММЫ ПОРОШКА

Целью рентгенофазового анализа является идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний (d) и относительным интенсивностям (I) соответствующих линий на рентгенограмме. Для этого, согласно закону Брегга — Вульфа, необходимо определение углов отражения θ.

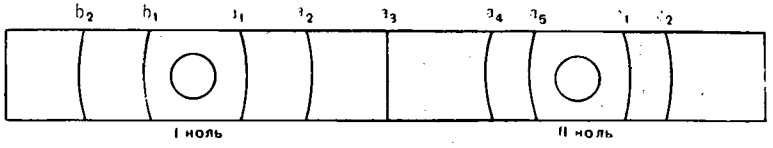


Рис. 25. Схема дебаеграммы

Определение θ различается для разных способов съемки. Мы кратко рассмотрим методы определения θ при съемке цилиндрических образцов в камерах типа РКД-57 и РКУ, фокусирующей камере-монохроматоре и в дифрактометре. Наиболее часто применяется съемка в камерах типа РКД-57 и РКУ.

Как уже указывалось, наиболее удачным способом закладки пленки в дебаевскую камеру является асимметрический способ, позволяющий легко ввести поправки на изменение длины пленки при проявлении, высушивании и т. д. (поправка на эффективный диаметр камеры). Мы рассмотрим процесс расчета пленки, снятой этим способом. Схематический вид соответствующей дебаеграммы показан на рис. 25, промер ведется по середине снимка («экватору»).

Для определения «экватора» измеряется ширина полосы почернения и на ее середине делается отметка. Достаточно нанести две точки, соответствующие середине полосы почернения. Их удобнее наносить либо на концах рентгенограммы, либо около отвер-

стий, пробитых в пленке, но ни в коем случае не на линиях. На рентгенограмме не следует проводить прямой, соответствующей экватору, так как это ухудшает качество промера. При промере визируется наиболее интенсивная часть линии. При передержке у наиболее ярких линий вследствие соляризации может наблюдаться уменьшение почернения на участках линий с максимальной интенсивностью. В таком случае визируется более светлая полоска.

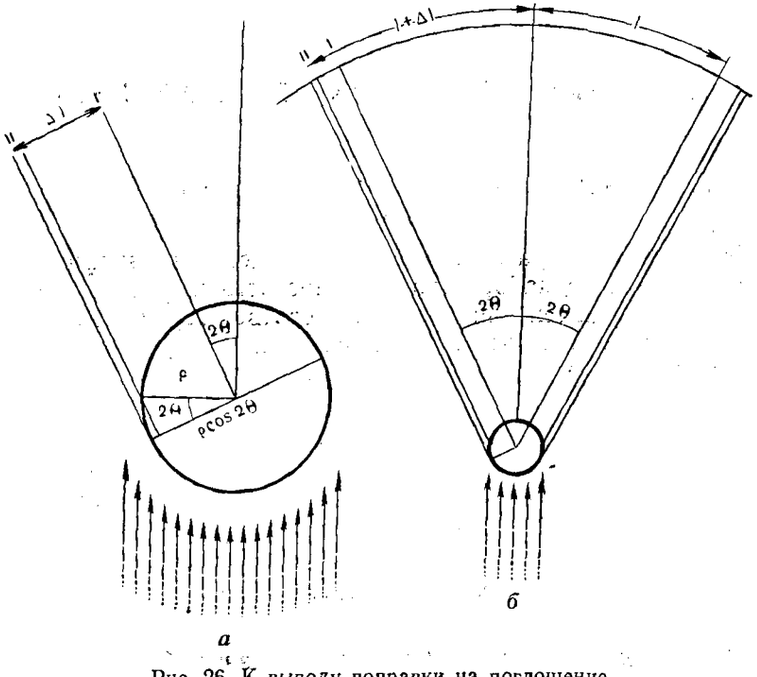


Рис. 26. К выводу поправки на поглощение

Центры отверстий, пробиваемых на пленке, соответствуют примерно θ=0 («I ноль») и 0=90° («II ноль»). Сначала промеряются линии между I и II нолями (a_n), затем все или часть симметричных им линий слева от I ноля (b_n) и справа от II ноля (c_n). При некотором навыке I ноль на рентгенограмме легко отличить от II ноля (линии более узкие, отсутствуют дублеты $\alpha_1\alpha_2$ и т. д.), но во избежание путаницы название образца записывается на пленке у I ноля.

Помимо названия образца на пленке записываются его диаметр, излучение и дата съемки. Все эти данные необходимо списать перед промером. Полусуммы отсчетов (для линий, симметричных относительно I ноля)

$$A = \frac{a_n + b_n}{2}$$

дают начало отсчета, а разность (L) полусумм отсчетов для линий, симметричных относительно II ноля $B = \frac{a_n + c_m}{2}$ и I ноля, равна длине дуги, соответствующей θ=90°. Это позволяет вычислить углы для линий дебаеграммы:

$$l_1 = a_1 - A;\ l_n = a_n - A;\ L = B - A;\ \theta_n = l_n \frac{90}{L}.$$

Диаметр рентгеновских камер (в мм) равен радиану (РКД-57) или кратен ему (РКУ-86 и РКУ-114). Поэтому при съемке в камерах РКД-57 (L≈90 мм): L=90±ΔL, причем ΔL не превышает 0,5 мм. Для пересчета l в 0 к значениям l надо прибавить (или отнять) величину Δl (поправка на эффективный диаметр камеры). Величины Δl удобнее всего вычислять графически; так как Δl линейно зависит от l, при $l=0$, $\Delta l=0$ и при $l=L$, $\Delta l=90-L$.

Пример записи результатов промера дан в табл. 2. После определения углов θ в их значения вносится поправка на поглощение. Необходимость введения поправки на поглощение и зависимость ее величины от угла θ ясны из рис. 26.

Как видно из рис. 26, *б*, поглощение в образце вызывает сдвиг линии: если бы поглощения в образце не было, середина линии отвечала бы точке I, в случае же поглощения — точке II. Линия смещается в сторону больших углов и поправка на поглощение всегда вычитается. Смещение линии Δl равно[1] (как показано на рис. 26,*а*)

$$\Delta l = \frac{\rho}{2}(1 + \cos 2\theta).$$

Таблица 2

Запись результатов промера пленки
Название образца, диаметр, излучение, дата съемки

Интенсивность	a_n	b_m, c_m	$a_n + b_n$ / $a_n + c_m$	l_n	θ_n	d_n	...
I_1	a_1	b_1	$a_1 + b_1$	l_1	θ_1	d_1	
I_2	a_2	b_2	$a_2 + b_2$	l_2	θ_2	d_2	
...	...	...	...	...	...	...	
I_n	a_n	—	—	l_n	θ_n	d_n	
I_{n+1}	a_{n+1}	—	—	l_{n+1}	θ_{n+1}	d_{n+1}	
...	...	...	...	...	...	...	
I_{n+m}	a_{n+m}	c_1	$a_{n+m} + c_1$	l_{n+m}	θ_{n+m}	d_{n+m}	

Для камер диаметром 57,3 мм $\Delta l = \Delta\theta$. Линейное смещение линии не зависит от диаметра камеры и $\Delta\theta = 2/3\Delta l$, если диаметр

[1] Если пренебречь расходимостью пучка и предположить полное поглощение рентгеновских лучей образцом.

камеры 86 мм. Диаметр образца (для введения поправки на поглощение) достаточно измерять с точностью 0,05 мм.

При съемке в камерах РКД-57 обе поправки (на эффективный диаметр камеры и на поглощение) невелики и целесообразно рассчитать суммарную поправку Δl. Кривую $\frac{\rho}{2}(1+\cos 2\theta)$ можно заменить тремя прямолинейными отрезками: 0—30°, 30—60° и 60—90°. Погрешность, вносимая при этой замене, мала. Для расчета суммарной поправки Δl достаточно знать ее значения при $\theta=0°$, 30, 60 и 90°. Например:

θ	0°	30°	60°	90°
Δl	$-\rho$	$-\frac{3}{4}\rho+\frac{1}{3}\Delta L$	$-\frac{1}{4}\rho+\frac{2}{3}\Delta L$	ΔL

По этим четырем точкам и строится график суммарной поправки.

При съемке в камере-монохроматоре измеряются расстояния от следа первичного пучка до линий. Зная длины дуг l_n и эффективный диаметр камеры, можно рассчитать значения углов θ_n. Неточное значение эффективного диаметра камеры и является основным источником ошибок. Для введения поправки на изменение длины пленки при обработке на нее наносятся реперные линии.

В случае хорошо отъюстированной камеры-монохроматора достаточно учесть изменение длины пленки при обработке. Очень часто применяется съемка со стандартом, что позволяет рассчитать значение коэффициента пересчета длин дуг l_n в углы θ.

В случае съемки на дифрактометре с помощью отметчика углов на диаграммную ленту наносятся деления через $\theta=1°$ или $2\theta=1°$.

Необходимо систематически проверять правильность юстировки (например, съемкой стандарта) или подмешивать в образцы внутренний стандарт, так как при нарушении юстировки происходит смещение начала отсчета и во все значения углов вносится одинаковая систематическая ошибка.

При проведении систематического исследования образцов, содержащих небольшой набор известных компонентов, целесообразно вести съемку на одном и том же излучении и приготовить стандартные рентгенограммы возможных компонентов. В этом случае фазовый анализ можно проводить, сопоставляя непосредственно углы θ различных фаз или даже рентгенограмму смеси с рентгенограммами возможных ее компонентов. Такое сопоставление бывает весьма полезным на предварительной стадии фазового анализа. Конечно, эти предварительные результаты следует затем подтвердить промером.

Для сопоставления результатов промера с литературными данными и для проведения фазового анализа в общем случае необходим пересчет от углов к межплоскостным расстояниям. Опубликованы таблицы пересчета θ в d для излучений

$$FeK_{\alpha,\beta};\ CuK_{\alpha,\beta};\ MoK_{\alpha,\beta}{}^{1}, \qquad [4]$$

$$CrK_{\alpha_1};\ FeK_{\alpha_1};\ CoK_{\alpha_1};\ CuK_{\alpha_1};\ MoK_{\alpha_1}. \qquad [5]$$

Во всех таблицах d даны в кХ, что необходимо учитывать при сопоставлении d, найденных по указанным таблицам, с данными, приводимыми, например, в картотеке ASTM (Å). Таблицы Толкачева удобны при использовании излучения K_{α_1} (например, при съемке с фильтром). Для точных расчетов в той области углов, где дублет $\alpha_1\alpha_2$ не разрешается, можно перевести $\theta_{\alpha_{ср}}$ в θ_{α_1}, вычтя из $\theta_{\alpha_{ср}}$ треть угловой разницы между α_1- и α_2-линиями. Для большинства же работ разницей между $d\alpha_1$ и $d\alpha_{ср}$ можно пренебречь: до $\theta=30°$ ошибка, вносимая при этом, того же порядка, что и ошибка промера.

Наиболее удобны таблицы Гиллера [6], в которых значения d приведены в Å и для всех используемых на практике типов излучения.

Для правильной идентификации вещества необходимо знать также интенсивности линий. Для качественного фазового анализа обычно достаточна грубая визуальная оценка интенсивностей. Перед промером пленки полезно наметить линии, которые можно использовать для построения шкалы интенсивностей. Общепринятой является стобалльная шкала. Для оценки интенсивностей удобно пользоваться марками почернения (можно использовать марки почернения, применяемые для оценки интенсивностей пятен в структурном анализе).

В рентгеноструктурном анализе обычно используются марки почернения с шагом $\sqrt[4]{2}$, при оценке интенсивностей линий на дебаеграммах достаточно марок почернения с шагом $\sqrt{2}$, т. е. каждое последующее пятно слабее предыдущего в $\sqrt{2}$ раз. Самой яркой линии приписывается интенсивность 100. С учетом этого необходимо пересчитать первоначальные результаты оценки интенсивностей.

При отсутствии марок почернения можно использовать соотношение интенсивностей α- и β-линий или α_1-, α_2- и β-линий. Соотношение интенсивностей трех линий остается приблизительно постоянным для всех анодов. Вследствие различного поглощения α- и β-линий в окошках трубок, воздухе, образце и несколько различ-

[1] При расчете d в этих таблицах были использованы значения $\lambda_{\alpha_{ср}} = \frac{1}{2}(\lambda_{\alpha_1}+\lambda_{\alpha_2})$, хотя правильнее считать $\lambda_{\alpha_{ср}} = \frac{1}{3}(2\lambda_{\alpha_1}+\lambda_{\alpha_2})$. Разница для фазового анализа несущественна.

ной чувствительности рентгеновской пленки соотношение интенсивностей α- и β-линий на рентгенограммах несколько иное, чем в первичном пучке, но этим можно пренебречь. Приблизительно $I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} : I_\beta = 10 : 5 : 2$ или $I_\alpha : I_\beta = 15 : 2$.

Очень часто в старых работах использовалась следующая качественная шкала интенсивностей: очень яркая (*vs*, *sst*), яркая (*s*, *st*), среднеяркая (*ms*, *mst*), средняя (*m*, *m*), среднеслабая (*mw*, *ms*), слабая (*w*, *s*), очень слабая (*vw*, *ss*), очень-очень слабая (*vvw*, *sss*). В скобках приведены обозначения, принятые в статьях на английском и немецком языках.

Соотношения между интенсивностями α- и β-линий, а также между обозначениями по стобалльной шкале и буквенными обозначениями приведены ниже.

α	β
100 очень яркая (*оя*)	13
70 яркая (*я*)	10
50 среднеяркая (*сря*)	7
35 средняя (*ср*)	5
25 среднеслабая (*срсл*)	3
18 слабая (*сл*)	—
10 очень слабая (*осл*)	—
5 очень-очень слабая (*оосл*)	—

Обучение рентгенофазовому анализу обычно начинается с промера рентгенограмм кубических веществ, на рентгенограммах которых легко различаются α- и β-линии, это позволяет приобрести навык в оценке интенсивностей. Ошибки в оценке интенсивностей существенны только тогда, когда они являются очень грубыми (например, когда α- и β-линии от одного и того же d оцениваются, соответственно, как очень яркая и яркая и т. д.). Следует также подчеркнуть, что при сравнении полученных данных с табличными надо учитывать ряд факторов, влияющих на интенсивность при разных способах съемки (подробнее этот вопрос рассмотрен ниже). Значительно проще определение интенсивностей линий по дифрактограммам. Интегральная интенсивность линии пропорциональна ее площади. Ширина линий до $\theta = 30$—$35°$ остается практически постоянной, поэтому интегральная интенсивность будет пропорциональна максимальной интенсивности. Для определения максимальной интенсивности достаточно измерить высоту линии над фоном. Конечно, в случае количественного фазового анализа необходимо пользоваться значениями $I_{\text{инт}}$.

Если съемка проводилась без фильтра и на рентгенограмме присутствуют не только α-, но и β-линии, то при расчете последние необходимо обнаружить и исключить. Наиболее удобен следующий порядок действий. Сначала, принимая все линии за α-линии, находим для них значения d; могут присутствовать только β-линии с такими d, которые соответствуют наиболее ярким α-линиям. Поэтому, взяв значение d_α для яркой линии, находим соответствующее значение в графе d_β, и угол, отвечающий этому значению d. Если среди линий снимка есть линия с близким θ и значительно меньшей интенсивностью, чем соответствующая α-линия, то она приписывается β-излучению и исключается. При отсутствии таблиц можно обнаружить β-линии, используя соотношение

$$\lg \sin \theta_\beta = \lg \sin \theta_\alpha - (\lg \lambda_\alpha - \lg \lambda_\beta), \qquad (17)$$

или с помощью логарифмической линейки. Для этого значение $\sin\theta$ яркой линии умножают на отношение $\lambda_\beta/\lambda_\alpha$ и по найденному значению $\sin\theta_\beta$ находят угол θ_β.

§ 2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВА ПО МЕЖПЛОСКОСТНЫМ РАССТОЯНИЯМ

В большинстве случаев по известному набору межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей можно определить фазовый состав вещества, если, конечно, известны аналогичные данные для компонентов смеси.

Значения межплоскостных расстояний для различных веществ приведены в нескольких справочниках. Наиболее полной является рентгенометрическая картотека ASTM [7]. Данные для значительного числа веществ приведены также в [8] и [9]. Картотека ASTM выгодно отличается от остальных справочников систематическим пополнением. Поэтому мы в дальнейшем опишем процесс фазового анализа с использованием именно картотеки ASTM.

Рентгенометрические данные для каждого вещества в картотеке заносятся на отдельную карточку, схема которой приведена в табл. 3. Рентгенометрическая картотека ASTM снабжена двумя указателями — предметным и «ключом». Если валовой химический состав известен, то задача сводится к сопоставлению рентгенометрических данных (I и d), полученных для исследуемого образца с аналогичными данными для сравнительно небольшого количества возможных химических соединений. В этом случае удобно пользоваться предметным указателем.

Таблица 3

№ карточки

$\frac{d}{I/I_1}$	I и d линий, приведенных в ключе	Название и формула вещества					
Условия съемки, ссылка на источник		d	I/I_1	hkl	d	I/I_1	khl
Параметры решетки и другие кристаллографические данные							
Оптические данные							
Условия получения образца, данные химического анализа							

Более сложная задача — определение фазового состава при неизвестном химическом составе. Во многих случаях эта задача однозначно не решается и желательно провести хотя бы качественный химический анализ. Если данных о химическом составе нет, то неоднозначность определения объясняется тем, что изоструктурные вещества могут давать близкие рентгенограммы, мало различающиеся по величинам межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям. С такой неоднозначностью часто приходится сталкиваться при идентификации веществ, кристаллизующихся в кубической, гексагональной и тетрагональной сингониях (особенно в случае кубических веществ). Однако точное определение параметров решетки, которое как раз в этом случае можно выполнить по дебаеграмме, значительно уменьшает эту неоднозначность.

Для облегчения идентификации веществ с помощью рентгенометрической картотеки она снабжена ключом. Для ключа отбираются три наиболее характерных межплоскостных расстояния — желательно в области сравнительно больших d (8—2 Å) — с высокой интенсивностью соответствующих им линий.

Вещества в ключе группируются по величинам первого характерного межплоскостного расстояния (например, вещество с характерным d=3,03 Å помещается в группу от 3,00 до 3,04 Å). Внутри группы вещества располагаются в порядке уменьшения второго характерного межплоскостного расстояния. Третье значение необходимо для предварительного отбора веществ. Иногда одно и то же вещество помещается в ключе два-три раза — меняется порядок межплоскостных расстояний. Если, например, в качестве трех характерных межплоскостных расстояний выбраны 3,56, 2,95 и 2,43, то вещество может быть помещено в группах 3,55—3,59, 2,95—2,99 и 2,40—2,44. Такое дублирование необходимо из-за того, что одно из межплоскостных расстояний может совпадать с d другого вещества и может быть ошибочно отнесено только к этому веществу.

Предварительный отбор по ключу позволяет выбрать группу в 5—10 веществ. Более полные данные для этих веществ приведены в отдельных карточках (номера которых наряду с названием и формулой веществ приводятся в ключе).

Можно считать, что присутствие веществ в смеси установлено достаточно надежно, если все яркие и большинство слабых линий, приводимых в карточке для данного вещества, присутствуют на рентгенограмме исследуемого образца. Если же часть ярких линий отсутствует, то совпадение остальных линий является случайным.

При идентификации следует иметь в виду, что часть ярких линий на рентгенограмме образца может относиться к одной фазе, а часть — к другой. Поэтому просматриваются различные комбинации наиболее интенсивной линии с другими.

Наиболее трудно однозначно идентифицировать вещества, кристаллизующиеся в кубической сингонии, особенно если такое

вещество присутствует в небольшом количестве (большинство его немногочисленных линий может совпадать с линиями основных фаз смеси). Однозначный выбор такого вещества из серии изоструктурных проводится по величине параметра решетки. При идентификации учитывают также интенсивность линий. В картотеке использована стобалльная шкала, но во многих случаях в оригинальных работах интенсивности оценивались по пяти-, десятибалльной шкале и пересчитывались затем в стобалльную. Поэтому точность приводимых значений интенсивностей не следует преувеличивать. Необходимость тщательного сопоставления не только d, но и интенсивностей видна из табл. 4.

Таблица 4

Рентгенометрические данные для UO_2, GaP, CaF_2, Si

№ линии	UO_2*		GaP**		CaF_2***		Si****	
	I	d	I	d	I	d	I	d
1	100	3,157	100	3,14	94	3,153	100	3,138
2	48	2,735	15	2,72	—	—	—	—
3	49	1,934	65	1,924	100	1,931	60	1,920
4	47	1,649	50	1,641	35	1,647	35	1,638
5	13	1,579	17	1,572	—	—	—	—
6	9	1,368	13	1,362	12	1,366	8	1,357
7	18	1,255	35	1,250	10	1,253	13	1,246
8	15	1,223	3	1,218	—	—	—	—
9	13	1,1163	15	1,112	16	1,1150	17	1,1083
10	15	1,0523	8	1,049	7	1,0512	9	1,0450

* ASTM, 5-0550.
** ASTM, 12-191.
*** ASTM, 4-0864.
**** ASTM, 5-0565.

Значения межплоскостных расстояний достаточно близки для всех четырех веществ, что объясняется близостью параметров решетки и одинаковым типом решетки.

Особенно близки между собой рентгенограммы UO_2 и GaP, CaF_2 и Si (у CaF_2 и Si нет линий, соответствующих второй, пятой и восьмой линиям UO_2 и GaP). Однако при сопоставлении относительных интенсивностей линий в обоих случаях можно заметить разницу: 2-я и 3-я, 8-я и 9-я линии UO_2 примерно равной интенсивности, в то время как у GaP 2-я и 8-я линии значительно слабее 3-й и 9-й, у CaF_2 и Si значительно различаются интенсивности первых двух линий. Определение параметров решетки (с точностью хотя бы до 0,002 Å) также дает однозначный ответ на вопрос о том, какое вещество исследуется в данном случае. Расхождения в значениях интенсивностей у разных авторов могут быть

вызваны разными условиями съемки. В отличие от различий, обусловленных разницей в расположении атомов в ячейке, они более или менее плавно зависят от угла отражения и длины волны применяемого излучения. Это связано в основном с различием во влиянии абсорбционного фактора: на рентгенограммах, полученных от толстых (0,4—0,6 мм) цилиндрических образцов сильно поглощающих веществ, линии при небольших углах сильно ослабляются, т. е. интенсивность линий с меньшими значениями d будет относительно большей, чем при съемке тонких образцов и особенно шлифов (в частности, при съемке на дифрактометре), так как в последнем случае поглощение будет одинаково сказываться на интенсивности всех линий.

Очень сильно меняет интенсивность линий преимущественная ориентация кристаллитов (текстура) в образце, причем в данном случае искажение интенсивности зависит от индексов отражающей плоскости. Более подробно влияние этих факторов будет рассмотрено ниже. Такие данные, как приведенные в табл. 5, можно считать совпадающими: во всех случаях различие в интенсивностях меняется в зависимости от d и относительные интенсивности двух соседних линий близки.

Таблица 5

Рентгенометрические данные (из разных источников) для NaCl

[2]		[8]		[7], 1-0993		[7], 5-0628	
I	d	I	d	I	d	I	d
2	3,25	2	3,249	5	3,25	13	3,258
9	2,814	9	2,814	100	2,81	100	2,821
10	1,990	10	1,990	83	1,99	55	1,994
—	—	1	1,697	2	1,70	2	1,701
6	1,625	6	1,625	33	1,63	15	1,628
4	1,407	4	1,407	13	1,41	6	1,410
—	—	1	1,291	1	1,29	1	1,294
10	1,259	10	1,259	33	1,26	11	1,261
10	1,149	10	1,149	20	1,15	7	1,1515
2	1,083	2	1,083	1	1,08	1	1,0855

Разница в интенсивностях объясняется (помимо разных шкал интенсивности) различной толщиной образца и разной длиной волны используемого излучения.

Разберем конкретный случай фазового анализа с использованием картотеки ASTM. В табл. 6 приведены результаты промера рентгенограммы смеси.

Самая яркая линия имеет d=3,10 Å, затем идут (в порядке падения интенсивностей) 2,63, 4,78, 3,06, 2,30, 3,85, 3,77, 3,66. Находим в ключе группу 3,10—3,14 (необходимо просмотреть и группу 3,05—3,09, так как небольшая ошибка в определении d самой

Таблица 6

Рентгенометрические данные для неизвестной смеси

N	I	d	N	I	d
1	50	4,78	9	70*	2,63
2	35	3,85	10	18	2,51
3	35	3,77	11	50	2,30
4	35	3,66	12	18	2,24
5	18	3,33	13	18	2,14
6	100	3,10	14	18	2,09
7	50	3,06	15	18*	2,03
8	25	2,83	—	—	

* Широкие линии.

яркой линии может привести к ошибочному определению группы). В качестве второй линии используем все яркие, среднеяркие и средние линии, так как вполне возможно, что часть из них принадлежит ко второй фазе.

У следующих веществ значения d близки к одной из пар (табл. 7). Для каждой пары в первой строчке указаны значения d, во второй — интенсивности соответствующих линий.

Таблица 7

№ пары	Найдено			Имеется в ключе			№ карточки
1	3,10	4,78	3,06	3,10	4,76	3,07	7—0210
	100	50	50	100	53	31	
2	3,10	3,06	2,14	3,08	3,02	2,15	8—62
	100	50	18	100	100	100	
3	3,10	3,85	—	3,14	3,85	2,73	12—406
	100	35	—	100	100	100	
4	3,10	4,78	4,78	3,09	4,77	4,73	13—403
	100	50	50	80	100	100	
5	3,10	3,85	2,83	3,08	3,87	2,84	12—425
	100	35	25	70	100	40	
6	3,10	3,85	2,83	3,08	3,83	2,88	11—374
	100	35	25	100	70	70	
7	3,10	3,06	4,78	3,09	3,03	4,82	4—0642
	100	50	50	100	100	90	
8	3,10	3,06	2,51	3,08	3,02	2,53	13—514
	100	50	18	100	85	60	

Из этих веществ только для первого совпадение можно считать удовлетворительным—самая яркая линия действительно 3, 10, вторая слабее первой, третья линия также присутствует и имеет значительную интенсивность. Для окончательного сопоставления находим карточку 7—0210 ($CaWO_4$). Действительно, все линии

вольфрамата кальция присутствуют на рентгенограмме исследуемого образца (табл. 8). Вещества № 2, 3, 4, 5 не подходят по соотношению интенсивностей трех линий ключа, вещества № 6, 7 и 8 подходят несколько лучше, однако просмотр карточек позволяет их также исключить (у вещества № 6, кроме того, плохо согласуются линии 2,83 и 2,88). Так, у гидрата основного уранилфосфата бария (11—374) должны присутствовать довольно яркие линии с d=8,0 4,41 и 3,47, которых нет на снимке; у K_3Bi (4—0642) — яркая линия с d=5,42 (а линии 3,09 и 3,02 должны иметь одинаковую интенсивность). На снимке вольфрамата кадмия (13—514) должны быть линии с d=2,93 и 3,81, но их нет.

Несколько различное изменение интенсивностей на рентгенограмме образца и у вольфрамата кальция не должно смущать, так как условия съемки были различны (образец снимался в камере РКД-57, а $CaWO_4$ — на дифрактометре). Однако $CaWO_4$ можно приписать только часть линий. Из оставшихся наиболее яркими являются линии с межплоскостными расстояниями 3,85; 3,77; 3,66 и 2,63 (интенсивность последней линии заметно выше, чем у аналогичной линии вольфрамата кальция, и в данном случае, видимо, имеет место наложение нескольких линий). Поэтому просматриваем по ключу группу 3,80—3,84 и 3,85—3,89; 3,75—3,79 и 3,65—3,69. Удается подобрать только одно вещество с межплоскостными расстояниями, близкими к 3,85, 3,66 и 3,77 (карточка 5—0363).

Таблица 8

Сопоставление рентгенометрических данных исследуемого образца и $CaWO_4 + WO_3$

№ линии	Исследуемый образец		$CaWO_4$		WO_3	
	I	d	I	d	I	d
1	50	4,78	53	4,76	—	—
2	35	3,85	—	—	100	3,835
3	35	3,77	—	—	95	3,762
4	35	3,66	—	—	100	3,642
5	18	3,32	—	—	50	3,342
6	100	3,10	100	3,10	50	3,109
7	50	3,06	31	3,072	50	3,076
8	25	2,83	14	2,844	—	—
9	70*	2,63	23	2,622	75 60 90	2,684 2,661 2,617
10	18	2,51	—	—	35 40	2,528 2,509
11	50	2,30	19	2,296	—	—
12	18	2,24	3	2,256	—	—
13	18	2,14	—	—	50 60	2,172 2,149
14	18	2,09	5	2,0864	10 40	2,098 2,038
15	18*	2,03	—	—	30 25	2,020 2,011

* Широкие линии.

Для примера приведем данные из группы 3,80—3,84:

1)	3,84	3,64	3,76	100	100	95	5—0363
2)	3,84	3,64	2,67	60	100	60	6—0210
3)	3,84	3,63	3,41	100	33	33	3—0297

У второго и третьего вещества d довольно близки к найденным, но интенсивности сильно различаются даже для соседних линий. Просмотр карточек позволяет окончательно остановиться на (5—0363), межплоскостные расстояния для которого также приведены в табл. 8. В ряде случаев группе линий, приводимых в таблице для WO_3, соответствует одна линия образца; объясняется это меньшей разрешающей способностью камеры, в которой производилась съемка образца (смеси трехокиси вольфрама и вольфрамата кальция).

ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии, гл. 1—5, 13. М., ИЛ, 1961.
2. Симанов Ю. П. Практические работы по рентгенографии. Изд-во МГУ, 1950.
3. Уманский Я. С. Рентгенография металлов, гл. 5. М., Металлургиздат, 1960.
4. Болдырев А. К., Михеев В. И., Дубинина В. Н. и др. Таблицы межплоскостных расстояний *d/n* для железного, медного и молибденового антикатодов. М.—Л., Металлургиздат, 1950.
5. Толкачев С. С. Таблицы межплоскостных расстояний. Изд-во ЛГУ, 1955.
6. Гиллер Р. Л. Таблицы межплоскостных расстояний, тт. I и II. М., «Недра», 1966.
7. X-ray diffraction date cards, ASTM.
8. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолиздат, 1957.
9. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.

ГЛАВА IV

ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Определением фазового состава не ограничиваются возможности метода порошка. В некоторых случаях можно получить предварительные данные о структуре вещества: определить симметрию и параметры решетки, а иногда даже и расположение атомов в решетке. Надежная идентификация веществ, кристаллизующихся в высших сингониях, зачастую невозможна без определения параметров решетки; последнее совершенно необходимо при исследовании веществ переменного состава и твердых растворов. В связи с этим напомним некоторые сведения по кристаллографии.

§ 1. РЕШЕТКИ БРАВЕ

Для кристалла характерна периодическая повторяемость расположения атомов. Периоды повторяемости различны для разных направлений в кристалле. Три вектора повторяемости, не лежащие в одной плоскости, дают возможность построить пространственную решетку из одинаковых элементарных ячеек, расположение атомов в которых будет одинаково. Таких ячеек для каждого вещества может быть выбрано сколько угодно. Они будут различаться направлением и величиной векторов повторяемости. Из всего многообразия элементарных ячеек выбирается такая, которая удовлетворяла бы следующим требованиям: 1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии в расположении атомов; 2) объем элементарной ячейки (для ячеек данной симметрии) должен быть наименьшим.

С помощью решетки, удовлетворяющей этим требованиям, пространственное расположение атомов может быть описано наиболее просто. Окончательный вывод возможных типов пространственных решеток для разных сингоний был сделан Браве.

Существует 14 решеток Браве (рис. 27), называемых также трансляционными группами (трансляция — операция симметричного преобразования путем параллельного переноса). В примитивных (P) решетках все трансляции являются суммой целых трансляций по ребрам элементарной ячейки; в центрированных есть также трансляции на половину объемной (I), граневой (A, B, C)

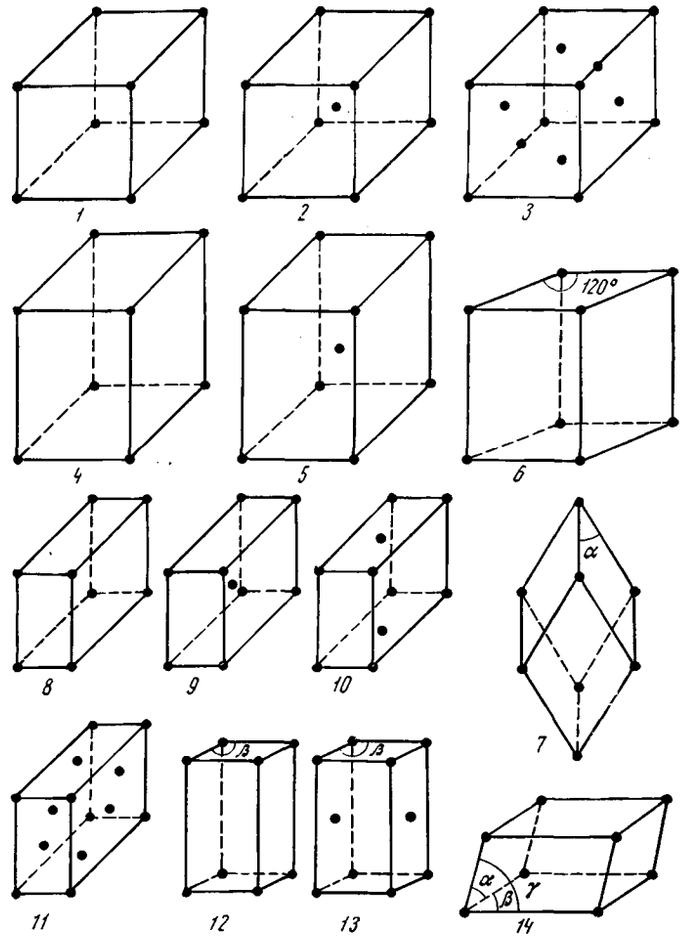


Рис. 27. Решетки Браве

или всех трех граневых диагоналей (F), соответственно этому они называются объемно-, базо- и гранецентрированными. 14 решеток Браве не являются единственно возможными, но все остальные пространственные решетки сводятся к ним.

§ 2. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ

Трансляция является одной из операций симметрии для бесконечного кристаллического пространства. Элементами симметрии будут центры инверсии (отвечающие отражению в точке), оси симметрии 1-го, 2, 3, 4 и 6-го порядков и плоскости симметрии. Наряду с поворотными осями и плоскостями зеркального отражения, характерными и для конечных фигур, в бесконечном пространстве возникают новые элементы симметрии, которые можно рассматривать как сумму поворотов или отражений и трансляций. Такими элементами симметрии являются винтовые оси и плоскости скользящего отражения.

Винтовые оси могут содержать только трансляции, кратные отношению трансляции в направлении оси к порядку оси. Так, для осей 4-го порядка при повороте на 90° возможны трансляции на $^1/_4$, $^1/_2$ или $^3/_4$ полной трансляции в направлении оси 4. Возможны винтовые оси 2_1, 3_1 и 3_2, 4_1, 4_2 и 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4 и 6_5. Комбинация оси 3 с центром инверсии приводит к возникновению инверсионной оси 3-го порядка — $\bar{3}$, а для осей четных порядков (включающих оси 2-го порядка) — к проявлению плоскости симметрии, перпендикулярной оси 2.

Возможно несколько типов плоскостей скользящего отражения: *a, в, c* (отражение+перенос на половину трансляции вдоль осей *x, y, z* соответственно), *n* (отражение+перенос на половину трансляции в диагональном направлении) и *d* (отражение+перенос на $^1/_4$ трансляции в диагональном направлении).

Комбинация элементов симметрии для данного кристалла определяет его пространственную группу. Различным сочетанием элементов симметрии между собой может быть выведено 230 пространственных групп, называемых федоровскими.

В международных символах пространственных групп указываются основные элементы симметрии, совместным действием которых можно получить полный набор элементов симметрии для данной группы. Сначала указывается тип решетки Браве — примитивная *P*, базоцентрированная *A, B* или *C*, объемно-центрированная *I*, гранецентрированная *F* и ромбоэдрическая *R*. Для моноклинной сингонии затем указывается ось 2, параллельная направлению *y*, и плоскость, перпендикулярная этому направлению (если они имеются). В случае ромбической ячейки за символом решетки Браве указываются типы плоскостей симметрии, перпендикулярных направлениям *x, y* и *z*, а если плоскости отсутствуют, то оси 2 или 2_1, параллельные этим направлениям. В средних сингониях указывается тип главной оси (3, 4, 6), а затем тип плоскости, перпендикулярной ей (два эти символа разделяются наклонной чертой). После этого указываются плоскости симметрии, перпендикулярные направлению *x* (или *y*) ячейки и диагональному направлению (в случае гексагональной ячейки — большой диагонали ромба). Если нет плоскостей симметрии, перпендикулярных этим направлениям, то указываются параллельные им оси.

В случае кубической сингонии первой указывается плоскость, перпендикулярная ребру ячейки, или параллельная ему ось, затем наклонные оси 3-го порядка и затем плоскость, перпендикулярная граневым диагоналям.

Так, символ *P6/mmc* указывает, что ячейка гексагональная примитивная, перпендикулярно оси *6* и ребру ячейки проходят плоскости зеркального отражения *m*, а перпендикулярно большой диагонали — плоскость скользящего отражения *c* (отражение+смещение на $^1/_2$ трансляции вдоль оси *z*). Координаты точек в элементарной ячейке взаимосвязаны. Точки, получающиеся одна из другой действием элементов симметрии, образуют одну правильную систему точек. Число точек одной правильной системы в элементарной ячейке называется ее кратностью. Точки, находящиеся на элементах симметрии (в центрах инверсии, на плоскостях и поворотных осях), имеют меньшую кратность, часть координат для них фиксирована.

Координаты точек в кристаллическом пространстве даются в долях параметров ячейки, координатные оси направлены вдоль ребер ячейки. При преобразовании и выборе ячейки, не удовлетворяющей условиям, указанным для решеток Браве, изменятся как символ пространственной группы, так и координаты атомов в ячейке, хотя пространственное расположение атомов и набор элементов симметрии при этом не меняется. В ряде случаев изменение порядка, в котором выбраны оси решетки, приводит к изменению символа пространственной группы. Это имеет место в группах ромбической и моноклинной сингонии. В ромбической сингонии обозначение трех векторов элементарной ячейки через *a, b, c* является произвольным и обозначения их могут быть выбраны в любом порядке: *bac, cab, cba* и т. д. Поэтому иногда в оригинальных работах приводится символ пространственной группы, отличающийся от табличного, хотя пространственная группа одна и та же.

Обычно наряду с международным символом пространственной группы дается ее обозначение по Шенфлису, например D_{2h}^{16} для группы *Pnma*. Символ по Шенфлису не зависит от порядка, в котором выбраны координатные оси, что представляет собой известное удобство. В случае нестандартной установки обозначение по Шенфлису помогает найти стандартную, табличную установку и установить тип преобразования от нестандартной к стандартной установке.

§ 3. ИНДЕКСЫ ПЛОСКОСТИ. ПОНЯТИЕ ОБ ОБРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

Ориентация семейства параллельных плоскостей в кристаллическом пространстве и расстояния между плоскостями одного семейства могут быть заданы индексами плоскости. Индексы плос-

кости равны долям периодов элементарной ячейки, отсекаемым ближайшей к началу координат плоскостью семейства. Таким образом, величины отрезков, отсекаемых семейством плоскостей по осям решетки, равны a/h, b/k, c/l (h, k, l — целые числа). Индексы узлов решетки и вообще точек в решетке соответствуют их координатам в долях параметров ячейки.

Совокупность узлов, задаваемых векторами, величины которых равны межплоскостным расстояниям, а направления совпадают с направлениями нормалей к данному семейству плоскостей, образуют новую пространственную решетку, которая будет обратной решеткой по отношению к исходной. Подобно тому как исходная решетка была построена на векторах **a**, **b**, **c**, обратная будет построена на векторах **a***, **b***, **c***, перпендикулярных координатным плоскостям исходной решетки и равных по величине $1/d_{100}$, $1/d_{010}$, $1/d_{001}$, где d — соответствующие межплоскостные расстояния. Объем элементарной ячейки обратной решетки V^x равен обратной величине объема ячейки исходной решетки V. Индексы узлов обратной решетки равны индексам плоскостей в прямой решетке. Соотношения между векторами прямой и обратной решеток следующие:

1) скалярные произведения одноименных векторов $\mathbf{a}\cdot\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}\cdot\mathbf{b}^*$ и $\mathbf{c}\cdot\mathbf{c}^*$ равны единице, а разноименных $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}^*$, $\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}^*$ и т. д. — нулю;

2) $$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c}^*}{V^*}; \quad \mathbf{b} = \frac{\mathbf{c}^*\cdot\mathbf{a}^*}{V^*}; \quad \mathbf{c} = \frac{\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b}^*}{V^*}.$$

В том случае, когда углы между векторами **a**, **b** и **c** прямые, углы между векторами **a***, **b***, **c*** также прямые, направления векторов **a** и **a***, **b** и **b***, **c** и **c*** совпадают,

$$a^* = \frac{1}{a}; \quad b^* = \frac{1}{b}; \quad c^* = \frac{1}{c}.$$

В моноклинной и триклинной ячейках соотношения более сложные. Например, вектор **a** моноклинной ячейки не перпендикулярен плоскости **bc**, а вектор **a*** (по определению) перпендикулярен ей, $a^* = \frac{1}{a\sin\beta}$, где β—угол между векторами **a** и **c**; $\beta^* = 180° - \beta$. Использование обратной решетки значительно облегчает рассмотрение дифракционной картины.

Следует отметить, что при выборе другой элементарной ячейки для описания исходной решетки, в случае обратной решетки также получится группа из трех других векторов, но построенная на них пространственная решетка будет той же самой, так как векторы узлов обратной решетки определяются только направлением нормалей к семейству плоскостей и величиной межплоскостных расстояний и не зависят от выбора координатных осей.

Изменение индексов плоскостей при переходе к иной ориентации осей рассмотрено в разделе, посвященном индицированию методом гомологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ, т. I. Изд-во МГУ, 1964.
2. Белов Н. В. Структурная кристаллография. М., Изд-во АН СССР, 1951.
3. Костов И. Кристаллография, гл. 2. М., ИЛ, 1965.
4. Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию, гл. 1, 2. Изд-во МГУ, 1954.

ГЛАВА V

ИНДИЦИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ ПОРОШКА

§ 1. ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ ОТ СИММЕТРИИ И ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ

Во многих случаях представляет интерес определение параметров решетки (с использованием значений межплоскостных расстояний). Иногда бывает необходимо решить обратную задачу — найти значения межплоскостных расстояний по известным параметрам решетки. В связи с этим рассмотрим соотношение между параметрами решетки и межплоскостными расстояниями.

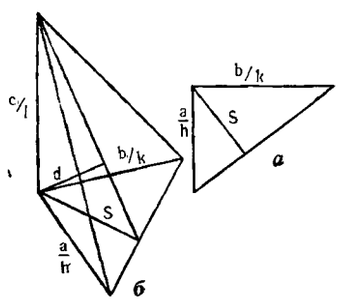


Рис. 28. К выводу соотношения между параметрами решетки и межплоскостными расстояниями

Индексы семейства плоскостей равны долям ребер ячейки, отсекаемым ближайшей к началу координат плоскостью, а соответствующее межплоскостное расстояние — отрезку перпендикуляра от начала координат до этой плоскости. Если ячейка ортогональная, т. е. углы между ребрами ячейки прямые, то как видно из рис. 28, *а*, в случае плоскости, параллельной одной из граней ячейки, например *ab*,

$$\frac{a/h}{d} = \frac{\sqrt{b^2/k^2 + a^2/h^2}}{b/k}; \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}. \tag{18}$$

В общем случае для ромбической сингонии (рис. 28, *б*)

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \tag{19}$$

Для тетрагональной ($a=b$) и кубической ($a=b=c$) сингоний соответственно имеем

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}; \quad \frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}. \tag{20}$$

Если ячейка не ортогональная, то эти соотношения несколько усложняются и имеют место следующие равенства:

для гексагональной сингонии

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3}\cdot\frac{h^2+k^2-hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \tag{21}$$

для моноклинной

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}. \tag{22}$$

У ортогональных ячеек перемена знака у части индексов не влияет на величину межплоскостного расстояния, так как $1/d^2$ зависит от квадратов индексов, в остальных случаях надо учитывать знак индекса; например, плоскостям с индексами hkl и $h\bar{k}l$ в гексагональной, hkl и $hk\bar{l}$ в моноклинной сингониях соответствуют разные значения d. В гексагональной решетке существуют три равноценных направления: a_1, a_2, a_3. Поэтому иногда указываются четыре индекса плоскости $hkil$, а если приводятся три индекса, то из hki выбираются два с одинаковыми знаками.

Как видно из приведенных формул, величина $1/d^2$ не зависит от перестановок индексов h, k, l у кубических веществ, h и k в случае тетрагональных и гексагональных кристаллов; поэтому, например, наблюдаемая на рентгенограмме кубического вещества линия с индексами hkl является суммой линий, индексы которых отличаются порядком и знаками: hkl, $\bar{h}kl$, $h\bar{k}l$, khl, $lh\bar{k}$ и т. д.

Приведенные выше формулы могут быть записаны и несколько иначе, например для моноклинной сингонии:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = Q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhl, \tag{23}$$

где

$$A = \frac{1}{a^2\sin^2\beta} = \frac{1}{d^2_{100}}; \quad B = \frac{1}{b^2} = \frac{1}{d^2_{010}};$$

$$C = \frac{1}{c^2\sin^2\beta} = \frac{1}{d^2_{001}}; \quad D = -\frac{2\cos\beta}{ac\sin^2\beta}.$$

Аналогичные выражения получаются при использовании вместо $1/d^2$ величин $\sin^2\theta$:

$$Q_{hkl} = A'h^2 + B'k^2 + C'l^2 + D'hl, \tag{24}$$

поскольку $1/d^2=4/\lambda^2\sin^2\theta$. Для расчета параметров решетки по значениям A', B' и т. д. нужно умножить их на $4/\lambda^2$.

Зависимость d от параметров решетки в случае триклинной ячейки является более сложной и будет дана ниже при разборе индицирования рентгенограмм методом гомологии и методом Ито.

Индицирование рентгенограммы, т. е. нахождение индексов отражений с теми или иными значениями d, является большей частью однозначным, если достаточно точно определены значения параметров решетки и межплоскостных расстояний. Чем ниже симметрия ячейки и больше ее параметры, тем менее однозначно индицирование дебаеграммы этого вещества. Индицирование затрудняется, если параметры решетки близки, т. е. величины A, B, C близки или кратны друг другу; тогда наблюдается большое количество случайных совпадений линий с разными индексами. Число таких случайных совпадений резко уменьшается при повышении разрешающей способности камер, в частности применения фокусирующих камер-монохроматоров.

Задача индицирования дебаеграммы с использованием известных параметров решетки возникает, в частности, при определении параметров решеток твердых растворов, так как необходимо иметь надежно проиндицированную дебаеграмму чистого вещества.

Значительно сложнее задача индицирования дебаеграммы при неизвестных параметрах решетки. Эта задача далеко не всегда может быть решена однозначно. Прежде чем предпринимать индицирование дебаеграммы, необходимо еще раз убедиться в невозможности получения монокристаллов данного вещества, поскольку определение параметров решетки с использованием монокристаллов однозначно. Индицирование дебаеграммы целесообразно только в наиболее простых случаях, а также при невозможности получения монокристаллов.

Ниже мы разберем приемы индицирования дебаеграмм.

В ходе индицирования дебаеграмм целесообразно использовать данные кристаллооптического анализа: для изотропных веществ следует попытаться произвести индицирование в кубической сингонии, для одноосных кристаллов — в тетрагональной или гексагональной и т. д.

Помимо хорошего совпадения вычисленных и найденных значений Q_{hkl} (максимальное отклонение $Q_в$ от $Q_э$ не должно превышать возможной ошибки промера) следует указать еще на два критерия, которые позволяют судить о правильности индицирования:

а) отношение числа теоретически возможных линий на рентгенограмме к числу обнаруженных экспериментально должно быть близко к единице. При этом при подсчете числа возможных линий учитываются систематические погасания;

б) должно наблюдаться хорошее соответствие между экспериментальным и вычислительным значением плотности (т. е. числ

ло формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, должно быть близко к целому числу, обычно небольшому). При этом можно учесть минимальную кратность для данной пространственной группы (если ее удается определить). Число формульных единиц Z рассчитывается по уравнению

$$Z=\frac{V\rho_э}{1{,}66\,M}, \qquad (25)$$

где V — объем ячейки, M — формульный вес. В противном случае неверны либо $\rho_э$, либо V, т. е. неправильно выполнено индицирование. Систематические различия между $\rho_э$ и $\rho_в$ могут быть вызваны присутствием большой концентрации дефектов, но эти случаи сравнительно редки. Во многих случаях простейшая химическая формула соединения не соответствует его стехиометрической формуле. Отклонение Z от целого числа может объясняться и статистическим заполнением одной правильной системы точек атомами разного сорта.

Де-Вольф предложил использовать в качестве эмпирического критерия правильности индицирования параметр M_{20}:

$$M_{20}=\frac{Q_{20}}{2\bar{\varepsilon}N_{20}},$$

где Q_{20} — значение Q для двадцатой линии, найденной на рентгенограмме, N_{20} — число теоретически возможных линий с $Q\leqslant Q_{20}$, $\bar{\varepsilon}$ — среднее расхождение между $Q_э$ и $Q_в$ для двадцати линий. Индицирование корректно, если $M_{20}>10$. Таким образом, предпринята попытка учесть и точность $Q_э$ (ε зависит и от этого), и объем, и симметрию найденной ячейки, определяющих N_{20}.

§ 2. ИНДИЦИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ КУБИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Предложено несколько графических методов индицирования рентгенограмм не только веществ, кристаллизующихся в кубической сингонии, но и для более низких сингоний.

При построении графиков всегда происходит некоторое снижение точности исходных данных. Даже в случае кубических веществ графические методы индицирования (некоторые из них рассмотрены в первом издании настоящего пособия) не имеют преимуществ перед аналитическими методами.

В случае кубической сингонии $Q_{hkl}=A(h^2+k+l^2)$ значения Q_{hkl} образуют ряд, соответствующий ряду $N=h^2+k^2+l^2$, т. е. $Q_1:Q_2:Q_3:\ldots\approx N_1:N_2:N_3\ldots$, что упрощает индицирование.

Разумеется, могут отсутствовать некоторые члены ряда Q_{hkl}. Это может быть обусловлено погасаниями, соответствующими той или иной пространственной группе, и носить систематический характер. Часть линий может иметь низкую интенсивность и от-

сутствовать по этой причине. Наиболее существенны погасания, вызванные присутствием дополнительных трансляций (в гранецентрированной и объемно-центрированной ячейках). В случае примитивной ячейки в принципе возможны любые значения hkl и ряд Q_{hkl} соответствует $h^2+k^2+l^2$: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10...; из целых чисел $N \leqslant 30$ этот ряд не включает 7, 15, 23, 28. В гранецентрированной ячейке разрешены только линии с $h+k$, $k+l$ и $h+l=2n$, что соответствует ряду 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24, 27..., который нетрудно отличить от ряда, отвечающего примитивной ячейке. В случае объемно-центрированной ячейки ряд, образуемый Q_{hkl}, соответствует ряду $\frac{h^2+k^2+l^2}{2}$, так как разрешены только линии с четной суммой индексов. Ряды $h^2+k^2+l^2$ и $\frac{h^2+k^2+l^2}{2}$ очень похожи, но во втором отсутствуют (при $N \leqslant 30$) $N=14$ и 30. Поэтому для того, чтобы однозначно отличить рентгенограммы, соответствующие примитивной и объемно-центрированной ячейкам, нужно иметь члены ряда по крайней мере до $N=7$. Исключая эту неоднозначность, определение индексов первых двух линий может быть проведено, если посмотреть, отношению каких целых чисел соответствует $Q_2 : Q_1$. Очень удобно при этом пользоваться логарифмической линейкой. В качестве примера рассмотрим индицирование рентгенограммы Mo (табл. 9). Поскольку $Q_1 : Q_2 \approx 1 : 2$, первой линии соответствуют индексы 100 или 110. В обоих случаях остальные линии должны быть примерно кратны Q_1, что и наблюдается (табл. 9). Ввиду того что присутствует $Q_7 \approx 7Q_1$, первой линии следует приписать индекс 110.

Таблица 9

Индицирование рентгенограммы Mo

N	I	$Q_э^*$	hkl	$Q_в$
1	100	2 020	110	2 019
2	21	4 036	200	4 039
3	39	6 056	211	6 058
4	11	8 075	220	8 077
5	17	10 097	310	10 096
6	7	12 116	222	12 116
7	26	14 135	321	14 135

* $10^4/d^2$.

На первый взгляд индицирование в случае кубической сингонии всегда дает однозначные результаты. Однако встречались случаи, когда вследствие простых соотношений между A и C; A, B и C в кубической сингонии ошибочно индицировались рентгенограммы веществ, имеющих более низкую симметрию. Если задать параметр A достаточно малым, то возможно ошибочное индицирование в кубической сингонии рентгенограмм смесей. Рассмотрим несколько примеров.

При первоначальном исследовании фазы примерного состава $2Nb_2O_5 \cdot Ta_2O_5$ или $Nb_{2-x} \cdot Ta_xO_5$ с $x \approx 2/3$ рентгенограмма ее была проиндицирована[1] в кубической объемно-центрированной ячейке с параметром $a=15{,}77$ Å (табл. 10). На первый взгляд индицирование проведено правильно, однако есть факты, которые вызывают недоумение: из 30 возможных линий в этом интервале Q для ячейки с $a=15{,}77$ Å присутствует только 20. В интервале $Q \leqslant 2564$ теоретически возможно присутствие 16 линий с индексами $hk0$, а присутствует 15, в то время как из 14 возможных линий с индексами $hk0$—только 5. Следовательно, индексы двумерной зоны $hk0$ определены правильно, а параметр C—нет, элементарная ячейка, вероятно, тетрагональная. Первая линия, заведомо не относящаяся к зоне $hk0$, Q_7 должна иметь индексы типа hkl, причем наиболее вероятны индексы типа $hk1$. Остальные

Таблица 10

Индицирование рентгенограммы $2Nb_2O_5 \cdot Ta_2O_5$

№	I	$Q_э$	Кубическая ячейка		Тетрагональная ячейка	
			hkl	$Q_в$	hkl	$Q_в$
1	5	160	200	161	200	161
2	9	321	220	322	220	322
3	25	400	310	402	310	402
4	5	639	400	643	400	643
5	21	721	330	724	330, 101	723, 719
6	100	800	420	804	420	804
7	6	880	332	884	211	879
8	5	1041	510	1045	510, 301	1045, 1040
9	11	1202	521	1206	231	1203
10	13	1361	530	1367	530, 141	1366, 1362
11	4	1442	600	1447	600	1447
12	24	1603	620	1608	620	1608
13	5	1677	541	1689	501, 431	1682
14	5	1847	631	1850	521	1844
15	4	2005	550,710	2010	550, 710	2009
16	5	2081	640	2091	640	2091
17	3	2165	552, 712	2171	161	2167
18	27	2325	730	2132	730, 451	2332, 2327
19	3	2493	732	2493	361	2488
20	6	2564	800	2573	800	2574

Q_{hkl} образуют ряд $Q=Q_7+NA$ с $N=8$, 20, 24, 32, 40. Нетрудно видеть, что это ряд h^2+k^2-5, т. е. Q_7 должен быть приписан индекс 211. Правильное индицирование в тетрагональной ячейке[2]

[1] F. Holtzberg, A. Reisman. «J. Phis. chem.», 65, 1192, 1961.
[2] G. P. Mohanty, J. H. Healy. «Acta Cryst.», 15, 1190, 1962.

приведено в табл. 10. Из 26 линий (теоретически возможных) присутствует 25, что позволяет сделать вывод о надежности индицирования. Параметры тетрагональной ячейки $a=15{,}77$; $c=3{,}84$ Å. Для кубического варианта индицирования $M_{20}=9$, а для тетрагонального $M_{20}=17$.

При исследовании системы UO_2—Ta_2O_5 мы обратили внимание на то, что рентгенограмма смеси UO_2 с $U(TaO_3)_4$ может быть легко проиндицирована в предположении кубической ячейки (табл. 11). Это объясняется тем, что ячейка $U(TaO_3)_4$ тетрагональная с $c_т/a_т=1/2$ и, кроме того, $a_к \approx c_т/\sqrt{2} \approx a_т\sqrt{2}$, где $a_к$ — параметр решетки UO_2, $a_т$ и $c_т$ — параметры решетки $U(TaO_3)_4$. Присутствие UO_2 в смеси поэтому не сопровождается появлением новых линий на рентгенограмме, но приводит к резкому изменению относительных интенсивностей некоторых линий. Довольно часто аналогичная картина наблюдается для смесей фаз со структурой шпинели и структурой NaCl. При индицировании в предположении кубической ячейки обращает на себя внимание отсутствие линий со всеми тремя нечетными индексами: 111, 311, 511+333. На основании этого можно предположить возможность перехода к тетрагональной ячейке (от первоначальной кубической) с параметром c, уменьшенным вдвое. Действительно, при индицировании в предположении тетрагональной ячейки с параметром c, вдвое меньшим a, можно найти линии со всеми возможными комбинациями индексов (для $Q \leqslant 2672$). Значение M_{20} оказывается примерно одинаковым, в обоих случаях оно больше 20.

Таблица 11

Индицирование рентгенограммы смеси UO_2 с $U(TaO_3)_4$

			UO_2			$U(TaO_3)_4$		
I	$Q_э$	hkl (куб)	I	$Q_в$	hkl	I	$Q_в$	hkl (тетр)
30	168	100	—	—	—	40	167	100
15	334	100	—	—	—	20	334	110
80	668	200	—	—	—	100	668	200, 001
30	841	210	—	—	—	40	835	101, 210
80	1009	211	100	1002	111	5	1002	111
100	1337	220	50	1336	200	100	1336	220, 201
25	1506	221, 300	—	—	—	30	1503	300, 211
25	1669	310	—	—	—	30	1669	310
25	2004	222	—	—	—	30	2004	221
5	2177	320	—	—	—	4	2171	320, 301
5	2352	321	—	—	—	5	2338	311
80	2679	400	50	2672	220	50	2672	400, 002
15	2841	410, 322	—	—	—	20	2839	102, 410, 321
30	3344	420	—	—	—	40	3342	420, 401, 202
10	3517	421	—	—	—	10	3509	212, 411
50	3664	332	50	3676	311	5	3676	331
50	4015	422	15	4008	222	40	4008	421, 222
40	5342	440	10	5344	400	30	5344	440, 402

§ 3. ИНДИЦИРОВАНИЕ ДЕБАЕГРАММ В СЛУЧАЕ СРЕДНИХ СИНГОНИЙ

При индицировании рентгенограмм порошка в предположении, что вещество кристаллизуется в одной из средних сингоний, учитывается то обстоятельство, что величины Q зоны $hk0$ образуют ряды, подобные использованным при индицировании рентгенограмм кубических кристаллов. Это следует из приводимых формул

$$Q_{hk0} = A(h^2 + k^2) \tag{26}$$

для тетрагональной сингонии,

$$Q_{hk0} = A(h^2 + k^2 + hk) \tag{27}$$

для гексагональной сингонии.

Только часть Q относится к зоне $hk0$, поэтому первым членом ряда может быть Q_2, Q_3, Q_4 и т. д. Остальные члены ряда (или часть их) должны получаться при умножении $Q_{h_1k_1 0}$ на числа ряда (h^2+k^2) или (h^2+k^2+hk). Если удается найти группу Q_n, для которой справедливо то или иное соотношение, то можно сделать вывод о принадлежности вещества к тетрагональной или гексагональной сингонии. Соотношения типа $Q_n : Q_m = n_1^2 : n_2^2$ должны иметь место в случае любой сингонии, они могут рассматриваться как отражения разных порядков от одного и того же семейства плоскостей. Ряды Q, соответствующие ряду квадратов целых чисел, могут быть использованы для уточнения небольших Q_{hkl}, так как относительная ошибка в величинах Q уменьшается с увеличением Q. Индексы h_1k_1; ..., h_nk_n при этом остаются не вполне определенными (так как неизвестны индексы h_1k_1). Линии с индексами (100), например, запрещены во многих пространственных группах. Поэтому после выделения ряда $hk0$ целесообразно проверить, включает ли он все $hk0$, т. е. нельзя ли найти дополнительные члены ряда, если в качестве первого члена взять не $Q_{h_1k_1}$, а $Q_{h_1k_1}/N$, где $N=h^2+k^2$ или h^2+k^2+hk в зависимости от сингонии. Почти всегда достаточно ограничиться $N=2(3)$ и 4 (т. е. приписать $Q_{h_1k_1}$ индексы 110 и 200). Отсутствие дополнительных членов ряда $hk0$ не вносит окончательной ясности в значения h_1k_1: в тетрагональной сингонии могут быть запрещены ли-

нии $hk0$ с $h+k\neq 2n$, а для гексагональной — с индексами $h-k\neq 3n$. Эту неоднозначность следует иметь в виду при дальнейшем индицировании.

Оставшиеся величины Q должны иметь индексы hkl (в том числе и $00l$). Среди них также могут быть выделены ряды типа

$$Q_{h_nk_nl} = Q_{hkl} + Q_{h_1k_1}(h_n^2 + k_n^2 - h^2 - k^2)$$

или

$$Q_{h_nk_nl} = Q_{hkl} + Q_{h_1k_1}(h_n^2 + k_n^2 + h_nk_n - h^2 - k^2 - hk),$$

включающие Q_{hkl} с одинаковым индексом l. Рассмотрение коэффициентов при $Q_{h_1k_1}$ позволяет уточнить индексы h_1k_1. В качестве примера рассмотрим выбор между примитивной (с любыми Q_{hk0}) и объемно-центрированной ячейкой в тетрагональной сингонии.

Если ячейка примитивная, то коэффициентами при $Q_{h_1k_1}$ будут разности

$$(h_n^2 + k_n^2) - (h^2 + k^2),$$

во втором случае —

$$\frac{1}{2}(h_n^2 + k_n^2 - h^2 - k^2).$$

Эти ряды различаются, если $h^2+k^2\neq 2n$. В частности, различны ряды h^2+k^2-1 и $1/2\ (h^2+k^2-1)$ (табл. 12), которые представляют наибольший интерес. В случае гексагональной сингонии целесообразно сопоставить ряды

$$h^2 + k^2 + hk - 1 \text{ и } \frac{1}{3}(h^2 + k^2 + hk - 1).$$

В результате сопоставления можно сделать выбор для индексов h_1k_1 (например, между 10 и 11) и определить индексы hk линии hkl, после чего остается проверить несколько вариантов для индекса l (1, 2).

В качестве примера рассмотрим индицирование Li_4UO_5 и UV_2O_6. Значения Q для Li_4UO_5 ($\sin^2_{\alpha_{ср}}\theta\cdot 10^4$, CoK_α) приведены в табл. 13. Нетрудно видеть, что среди значений Q_n есть значения Q, приблизительно равные Q_1, умноженному на 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13, что соответствует тетрагональному ряду. Q_2 не принадлежит к этому ряду, нет и значений $Q_n = \frac{1}{2}(h^2 + k^2)Q$. Следовательно, Q_2 следует приписать индекс hkl. Часть Q может быть рассчитана по уравнению $Q_n = Q_2 + Q_1N$ ($N=2, 4, 6, 8$). Нетрудно видеть (табл. 12), что N являются членами ряда $(h^2+k^2-1)/2$, отсюда следует, что $A \approx \frac{1}{2}Q_1$, а Q_2 имеет индекс $10l$, т.е. $Cl^2 = Q_2 - \frac{1}{2}Q_1$.

Таблица 12

Индицирование рентгенограмм тетрагональных и гексагональных веществ

Тетрагональная сингония				Гексагональная сингония			
hk	h^2+k^2	h^2+k^2-1	$\frac{1}{2}(h^2+k^2-1)$	hk	h^2+k^2+hk	h^2+k^2+hk-1	$\frac{1}{3}(h^2+k^2+hk-1)$
10	1	—	—	10	1	—	—
11	2	1	—	11	3	2	—
20	4	3	—	20	4	3	1
21	5	4	2	21	7	6	2
22	8	7	—	30	9	8	—
30	9	8	4	22	12	11	—
31	10	9	—	31	13	12	4
32	13	12	6	40	16	15	5
40	16	15	—	32	19	18	6
41	17	16	8	41	21	20	—
33	18	17	—	50	25	24	8
42	20	19	—	33	27	26	—
43, 50	25	24	12	24	28	27	9
51	26	25	—	51	31	30	10
52	29	28	14	60	36	35	—
44	32	31	—	43	37	36	12
53	34	33	—	61	43	42	14
60	36	35	—	44	48	47	—
61	37	36	18	53, 70	49	48	16
62	40	39	—	62	52	51	17
54	41	40	20				
63	45	44	22				
70	49	48	24				
71, 55	50	49	—				

Таблица 13

Индицирование дебаеграммы Li_4UO_5

№	$Q_э$	Зона Q_{hk0}	Зона Q_{hkl_1}	Зона Q_{hkl_2}	hkl	$Q_в$
1	359	Q_1	—	—	110	355
2	590	—	Q_2	—	101	582
3	712	$2Q_1$	—	—	200	710
4	1302	—	Q_2+2Q_1	—	211	1292
5	1424	$4Q_1$	—	—	220	1420
6	1634	—	—	Q_6	002	1619
7	1783	$5Q_1$	—	—	310	1775
8	1994	—	Q_2+4Q_1	Q_6+Q_1	112, 301	1974, 2002
9	2337	—	—	Q_6+2Q_1	202	2329
10	2710	—	Q_2+6Q_1	—	321	2712
11	2838	$8Q_1$	—	—	400	2840
12	3040	—	—	Q_6+4Q_1	222	3039
13	3192	$9Q_1$	—	—	330	3195
14	3400	—	Q_2+8Q_1	Q_6+5Q_1	312, 411	3394, 3422
15	3553	$10Q_1$	—	—	420	3550
16	3827	—	—	—	103	3821
17	4469	—	—	Q_6+8Q_1	402	4459
18	4538	—	—	—	213	4531
19	4625	$13Q_1$	—	—	510	4615

Q_6 соответствует первой линии с индексами hkl_2. Значения N в $Q_n = Q_6 + NQ_1$ соответствуют ряду h^2+k^2, т. е. Q_6 следует приписать индекс $00l$. Последовательно приписываем l_1 значения 1, 2. Уже при $l_1=1$ удается проиндицировать все линии рентгенограммы (так, Q_6 следует приписать индекс 002).

Значения A и C, вычисленные по Q_n с небольшими n, очень неточны, поэтому уже после выделения зоны Q_{hk0} следует уточнить A, используя Q_{hk0} с большими hk. Это же относится и к определению величины C. Лучше всего использовать для этой цели метод наименьших квадратов.

Аналогично проводится индицирование в случае гексагональной сингонии. В табл. 14 приведены данные для UV_2O_6. К зоне Q_{hk0} относятся Q_2, Q_4, Q_7, Q_{11} и Q_{15}, т. е. для Q_1 индекс $l \neq 0$. Ряд N в $Q_n = Q_1 + NQ_2$ также соответствует ряду h^2+k^2+hk, т. е. Q_1 следует приписать индекс $00l$, начиная с $l=1$. И в этом случае

Таблица 14

Индицирование дебаеграммы UV_2O_6

№	$Q_э$	Зона Q_{hk0}	Зона Q_{hkl_1}	Зона Q_{hkl_2}	hkl	$Q_в$
1	448	—	Q_1	—	001	440
2	543	Q_2	—	—	100	536
3	981	—	Q_1+Q_2	—	101	976
4	1612	$3Q_2$	—	—	110	1608
5	1762	—	—	$Q_5 \approx 4Q_1$	002	1760
6	2064	—	Q_1+3Q_2	—	111	2048
7	2151	$4Q_2$	—	—	200	2144
8	2321	—	—	Q_5+Q_2	102	2296
9	2595	—	Q_1+4Q_2	—	201	2584
10	3384	—	—	Q_5+3Q_2	112	3368
11	3754	$7Q_2$	—	—	210	3752
12	3918	—	—	Q_5+4Q_2	202	3904
13	4195	—	Q_1+7Q_2		211	4192
14	4516	—	—	—	103	4496
15	4831	$9Q_2$	—	—	300	4824
16	5261	—	Q_1+9Q_2	—	301	5264

индицирование не представляет труда. Рассмотренная методика индицирования приносит успех, если удается однозначно выделить зону $hk0$. Индицирование усложняется при $c/a \gg 1$. В этом случае к зоне $hk0$ относится сравнительно небольшое число линий и первых линий среди них обычно нет. Это же относится и к зонам с постоянными l. Аналитический способ индицирования и здесь имеет преимущества перед графическими.

В качестве примера индицирования рентгенограммы вещества с большим c/a рассмотрим случай $Ba_3Tm_4O_9$. Величины $Q_э$ приведены в табл. 15. Для Q_1 и Q_2 не удается найти соотношений, характерных для тетрагональной и гексагональной сингоний, если не считать случайного $Q_5 : Q_1 \approx 3 : 1$ (других членов ряда

Таблица 15

Индицирование рентгенограммы $Ba_3Tm_4O_9$

№	$Q_э$	Q_{hk0}	Q_{hkl_1}	Q_{hkl_2}	hkl	$Q_в$
1	428	—	Q_1	—	102	427
2	764	—	—	Q_2	105	764
3	1090	Q_3	—	—	110	1090
4	1148	—	—	—	$10\bar{7}$	1149
5	1290	—	—	—	009	1299
6	1855	—	—	Q_2+Q_3	$20\bar{5}$	1853
7	2244	—	—	—	207	2239
8	2312	—	—	—	0012, 1011	2310, 2304
9	2392	—	—	—	119	2389
10	2611	—	Q_1+2Q_3	—	212	2607
11	2945	—	—	Q_2+2Q_3	215	2943
12	3269	$3Q_3$	—	—	300	3269
13	3335	—	—	—	$21\bar{7}$	3328
14	3398	—	—	—	1112	3400
15	3507	—	—	—	1014	3507
16	4363	$4Q_3$	—	—	220	4358
17	4474	—	—	—	$10\bar{16}$	4464
18	4593	—	—	—	$20\bar{14}$	4597
19	4776	—	Q_1+4Q_3	—	$31\bar{2}$	4786
20	4980	—	—	—	314	4978
21	5124	—	—	Q_2+4Q_3	$31\bar{5}$	5123
22	5255	—	—	—	$21\bar{13}$	5253
23	5511	—	—	—	317	5508
24	5577	—	—	—	3012	5579
25	5687	—	—	—	2114	5686
26	6146	—	—	—	$10\bar{19}$	6154
27	6289	—	—	—	1118	6280
28	6599	—	—	—	$40\bar{7}$	6597
29	6664	—	—	—	2212	6668

нет). Для Q_3 в качестве начального члена ряда находим $Q_3 : Q_{12} : Q_{16} \approx 1 : 3 : 4$ (что характерно для гексагональной сингонии), $7Q_3 > Q_{макс}$, чем объясняется отсутствие остальных членов ряда. Рассмотрим ряды Q_1+NQ_3 и Q_2+NQ_3 (отвечающие отражениям типа hkl_1 и hkl_2). В первом случае N принимает значения 2 и 4,

во втором—1, 2 и 4, что характерно для ряда $(h^2+k^2+hk-1)/3$ (табл. 12). Это дает основания не принимать во внимание соотношение $Q_1 : Q_2 \approx 9 : 16$, что соответствовало бы индексам 003 и 004, и приписать обоим линиям индексы $10l$, а Q_3 — индекс 110.

Таким образом,

$$A = \frac{1090}{3} = 363{,}3.$$

Следовательно,

$$Q_{00l_1} = Q_1 - A = 65; \quad Q_{00l_2} = Q_2 - A = 401; \quad Q_{00l_1} : Q_{00l_2} \approx 4 : 25.$$

Поскольку Q_{00l_1} и Q_{00l_2} должны относиться друг к другу, как квадраты целых чисел, простейшие индексы, которые можно им приписать — 002 и 005, т. е. линии Q_1 следует приписать индекс 102, а Q_2—105; $C \approx \frac{1}{25}(Q_2 - A) \approx 16$. Прежде всего интересно посмотреть, присутствуют ли отражения типа $00l$, для которых $Q = Cl^2$ (при этом следует иметь в виду, что из-за неблагоприятного фактора повторяемости их интенсивность обычно невелика). Удается найти только $Q_5 = Q_{009}$ и $Q_8 = Q_{0012}$. Представляет интерес также ряд Q_{10l}, так как при $A \gg C$ он должен включать большое число членов. Расчет показывает, что индексы типа $10l$ могут быть приписаны Q_4, Q_8, Q_{15}, Q_{17}, Q_{26}. Зная ориентировочные значения A и C, нетрудно провести индицирование остальных линий рентгенограммы (табл. 15). При этом уже в самом начале обращало на себя внимание, что среди отражений $hk0$ присутствовали только линии с $h-k=3n$, среди $10l$—с $l \neq 3n$ и среди $00l$ — с $l=3n$. Эти запреты характерны для ромбоэдрической ячейки, для которой (при индицировании в гексагональной установке) возможны только индексы, удовлетворяющие условию $h-k+l=3n$. Поскольку линии с индексами $h0l$ и $0kl$ на рентгенограммах порошка совпадают, а может присутствовать (при $h \neq 3n$) только одна из них (точнее или $h0l$ и $0k\bar{l}$ или $h0\bar{l}$ и $0kl$), то это следует учесть при написании индексов. Коэффициент m (отношение числа возможных линий к числу найденных) равен 2, т. е. довольно сильно отличается от 1, отсутствуют линии с индексами определенного типа (с $l=1$, 2, 3, 4, 6, 10, 11 и т. д.). Параметр $M_{20}=16$.

В некоторых случаях малая химическая стойкость соединений делает невозможным точное экспериментальное определение плотности. Приблизительно объем, приходящийся на формульную единицу, может быть вычислен по аддитивной схеме: $V_{AB} = V_A + V_B$, где V_{AB}, V_A и V_B — объемы, приходящиеся на формульную единицу. Может быть использован и расчет по ионным инкрементам, предложенный Бильцем. Если не происходит резких изменений координационных чисел, то объем сложных окисных соединений равен сумме объемов исходных окислов, например, $V_{Ba_3Tm_4O_9} \approx 3V_{BaO} + 2V_{Tm_2O_3} = 270{,}5$ Å^3; $Z = V_{ячейки}/V_{Ba_3Tm_4O_9} = 793{,}2/270{,}5 = 2{,}93 \approx 3$. Для ромбоэдрической ячейки в гексагональной установке минимальная кратность правильных систем точек равна 3, т. е. найденная ячейка имеет минимальный возможный объем.

К сожалению, далеко не всегда отмеченные критерии правильности индицирования используются авторами работ, в которых параметры решетки определяются индицированием рентгенограмм порошка.

Рассмотрим несколько наиболее характерных примеров. В табл. 16 приведены данные для β-$RbYb(MoO_4)_2$[1]. Рентгенограмма проиндицирована в тетрагональной сингонии с $a=17{,}74$ Å; $c=13{,}34$ Å. Совпадение вычисленных и экспериментальных значений Q удовлетворительное, но из примерно 140 линий, присутствие которых теоретически возможно, обнаружено (при $Q_э \leqslant 2841$) только 23, т. е. $m \approx 6$; $M_{20} \approx 2{,}5$. Уже одно это позволяет сделать вывод, что индицирование выполнено неверно. Проверка этих данных В. К. Рыбаковым показала, кроме того, что образец является двухфазным и содержит наряду с безводным двойным молибдатом его гидрат (табл. 16). Та же ошибка допущена при

Таблица 16

Результаты индицирования «β-$RbYb(MoO_4)_2$»

Данные Мохосоева и сотр.				$RbYb(MoO_4)_2 \cdot H_2O$		α-$RbYb(MoO_4)_2$*	
I	$10^4/d^2_э$	hkl	$10^4/d^2_в$	I	$10^4/d^2$		
30	93	001	94	100	92	—	—
12	373	002, 300	374, 381	5	366	40	384
48	548	310, 202	551, 543	5	531	100	551
7	596	221	602	15	597	—	—
22	970	113	969	60	967	—	—
100	1056	500, 402	1059, 1052	50	1056	85	1058
30	1144	300, 501, 213	1144, 1153, 1138	40	1104	90	1149
5	1493	004	1497	15	1488	—	—
				15	1518		
5	1565	422	1560	20	1573	—	—
5	1695	512	1687	5	1663	20	1700
12	1901	503, 602	1901, 1899	5	1879	20	1904
10	2072	700	2075	2	2083	—	—
				5	2128		
25	2202	620, 612	2206, 2196	5	2231	45	2206
20	2701	800	2711	25	2657	—	—
				10	2747		
12	2841	720, 225	2838, 2848	—	—	35	2851

* В. К. Рыбаков, В. К. Трунов. ЖНХ, 14, 1320, 1971.

[1] М. В. Мохосоев, Е. И. Гетьман, Ф. П. Алексеев. ЖНХ, 14, 3205, 1969.

индицировании рентгенограммы $Rb_5La(MoO_4)_4$ [1]. Число возможных линий ($Q \leqslant 7984$) примерно в 10 раз больше обнаруживаемых экспериментально, причем величина m мало меняется для различных $Q_{макс}$. Если взять интервал $Q \leqslant 2038$, то $m=8$; таким образом, и в этом случае ошибочность индицирования очевидна. Публикация подобных заведомо ошибочных результатов объясняется исключительно некритическим отношением авторов к полученным данным.

§ 4. АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИНДИЦИРОВАНИЯ ДЕБАЕГРАММ РОМБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ (МЕТОД ХЕССА—ЛИПСОНА)

Квадратичная формула для ромбической сингонии имеет вид (19)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (27)$$

или

$$\sin^2\theta_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2; \quad \left(A = \frac{\lambda}{4} \cdot \frac{1}{a^2} \text{ и т. д.}\right).$$

Нетрудно видеть, что

$$\sin^2\theta_{h00} = Ah^2; \ \sin^2\theta_{0k0} = Bk^2;$$

$$\sin^2\theta_{00l} = Cl^2; \quad \sin^2\theta_{hkl} = \sin^2\theta_{h00} + \sin^2\theta_{0k0} + \sin^2\theta_{00l}.$$

Отсюда следует, например,

$$\sin^2\theta_{00l} = \sin^2\theta_{hkl} - \sin^2\theta_{hk0}. \qquad (28)$$

В основе метода Хесса — Липсона лежит предположение, что среди разностей $\Delta\sin^2\theta$ наиболее часто будут встречаться разности, соответствующие Ah^2; Bk^2; Cl^2. Таким образом, если мы найдем $\Delta\sin^2\theta$ (при этом можно будет ограничиться значениями $\Delta\sin^2\theta$, меньшими какой-то определенной величины, например, 0,10—0,20) и выберем из них повторяющиеся наиболее часто, то, вероятно, эти значения $\Delta\sin^2\theta$ будут соответствовать A, B, C, возможно, увеличенным в n^2 раз. Величины $\Delta\sin^2\theta$ удобно представлять в виде графика, на котором по оси абсцисс отложены значения $\Delta\sin^2\theta$ (масштаб зависит от точности определения этих величин). На график наносят вертикальные отрезки, соответствующие $\Delta\sin^2\theta$; если разности встречаются повторно, высота отрезков соответственно увеличивается.

Рассмотрим конкретный пример применения метода Хесса—Липсона — индицирование рентгенограммы безводной буры $Na_2B_4O_7$ [2]. В табл. 17 приведены значения $\sin^2\theta$ и интенсивностей для $Na_2B_4O_7$.

[1] Ф. П. Алексеев, Е. И. Гетьман, М. В. Мохосоев, Т. А. Угниенко. ЖНХ, **16**, 163, 1971.

[2] D. R. Dasgupta, B. K. Banerjee. «Proc. Nat. Inst. Sci. India», **22A**, 140, 1956.

Таблица 17

Индицирование рентгенограммы $Na_2B_4O_7$ (излучение CuK_α)

№	I	$\sin^2\theta_э \cdot 10^4$	hkl	$\sin^2\theta_в \cdot 10^4$
1	50	78	010	78
2	100	138	100	138
3	10	178	002	178
4	100	216	110	216
5	10	256	012	256
6	100	316	102	316
			020	312
7	100	392	112	394
8	50	494	121	494
			022	490
9	20	554	200	552
10	20	630	210	630
			122	630
11	20	678	211	674
12	50	747	031	746
13	50	840	130	840
14	20	908	221	908
15	30	1018	132	1018
16	50	1293	041	1293
17	50	1432	141	1431
			321	1598
18	50	1598	006	1598
19	20	1680	016	1680
20	20	1813	035	1814
21	20	1986	331	1988

Составляем таблицу разностей $Q_n - Q_m = \Delta Q$ (табл. 18). При составлении таблицы можно ограничиться разностями, не превышающими $\Delta Q = 0{,}90\theta$ или даже 0,400. При этом, конечно, следует вычислить возможно большее число ΔQ (в таблице приведена только часть значений).

Представленный на рис. 29 график построен по всем значениям $\Delta Q < 0{,}40\theta$. С наибольшей частотой повторяются ΔQ, равные 76—78, 136—138 и 176—180. Такие значения Q есть и среди исходных $Q_э$. Среди значений $\Delta Q < 78$ есть $\Delta Q = 40$ и $\Delta Q = 60$. Они также повторяются довольно часто и равны разностям между 178 и 138, а также 138 и 78. Этих ΔQ в списке $Q_э$ нет.

Между количеством линий на рентгенограммах ромбических веществ и параметрами A, B, C обратной решетки (в единицах $\sin^2\theta$) имеет место следующее приближенное соотношение:

$$A \sim B \sim C \sim 0{,}4\,\frac{\sin^2\theta_{макс}}{\sqrt[3]{M^2}} \quad \text{или} \quad V \approx 4Md_{мин}^3,$$

где M — число линий на рентгенограмме в интервале углов от 0 до $\theta_{макс}$ (или с $d > d_{мин}$), V — объем ячейки.

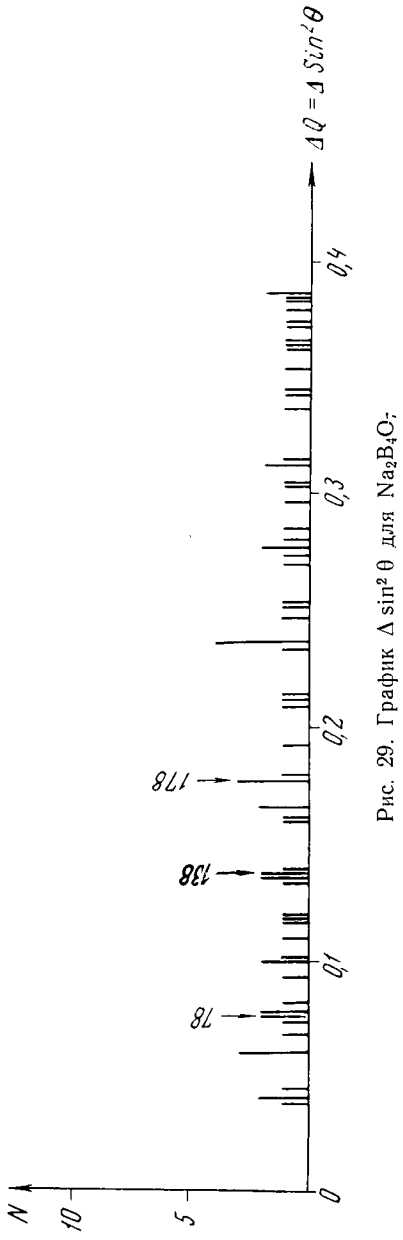


Рис. 29. График $\Delta \sin^2\theta$ для $Na_2B_4O_7$.

Таблица 18

Значения ΔQ для $Na_2B_4O_7$

n	m							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2	60							
3	100	40						
4	138	78	38					
5	178	118	78	40				
6	238	178	138	100	60			
7	314	254	214	176	136	76		
8	416	356	316	278	238	178	102	
9	476	416	376	338	298	238	162	60
10	552	492	452	414	374	314	238	136
11	596	536	496	458	418	358	282	180
12	669	609	569	531	491	431	355	253
13	762	702	662	624	584	524	448	346
14	830	770	730	692	652	592	516	414
15	940	880	840	802	762	702	626	524

Подставляя в это уравнение $\sin^2\theta_{макс}=0{,}2$ и $M=21$, находим $A\sim B\sim C\sim 0{,}0105$, т. е. порядок величины близок к выбранным ΔQ, которые мы используем как квадраты периодов обратной решетки (в единицах $\sin^2\theta$). Приняв $A=0{,}0138$, $B=0{,}0078$ и $C=0{,}0178$, мы можем проиндицировать большую часть линий (за исключением 11, 12, 14, 15, 21).

То что часть линий не индицируется, свидетельствует о не совсем правильном выборе параметров ячейки; по крайней мере один из них должен быть увеличен. Посмотрим, встречаются ли среди ΔQ величины, близкие к 19,5; 34,5; 44,5 (A, B, C, деленные на 4). Как нетрудно видеть, только 44 встречается один раз, а остальные величины и вовсе не встречаются. Это, возможно, свидетельствует о необходимости увеличения периода C в 2 раза. Если принять $A=0{,}0138$, $B=0{,}0078$, а $C=0{,}00445$, то индицируются все линии, причем те из них, которые индицировались с $C=0{,}0178$, имеют четный индекс l. Из таблицы индицирования видно, что возможны любые комбинации индексов hkl, исключая $00l$ с $l\neq 2n$ (это соответствует пространственной группе $P222_1$).

Если взять параметры $a=6{,}533$ Å, $b=8{,}730$ Å, $c=11{,}54$ Å, рассчитанные из A, B, C, то получаем $\rho_в=2{,}05$ при $Z=4$, что достаточно близко к $\rho_э=2{,}1$ г/см^3.

В данном случае индицирование по методу Липсона облегчалось тем, что, как оказалось, безводная бура имеет примитивную

ячейку, т. е. систематических погасаний почти нет. Для непримитивных ячеек ΔQ, равные A, B, C, полностью или частично отсутствуют, тем более, что величины $4A$, $4B$ и $4C$, которые могут присутствовать и встречаться довольно часто, будут значительно больше минимальных Q. Это затрудняет применение метода Липсона для непримитивных ромбических ячеек.

Предложены и другие методы индицирования дебаеграмм ромбических кристаллов, но они не нашли широкого применения, и мы их рассматривать не будем.

§ 5. ИНДИЦИРОВАНИЕ ДЕБАЕГРАММ МЕТОДОМ ИТО

Как уже указывалось, совокупность векторов, направления которых совпадают с нормалями к плоскостям в кристаллической решетке, а величина обратно пропорциональна межплоскостным расстояниям, образуют обратную решетку. При исследовании монокристаллов удается определить пространственное расположение узлов обратной решетки, из рентгенограмм порошка — только набор расстояний до узлов обратной решетки. Зная параметры прямой решетки, можно рассчитать параметры обратной решетки, и наоборот. Для этого могут быть использованы следующие соотношения (звездочкой отмечены параметры обратной решетки):

$$\cos\alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}; \qquad \cos\alpha = \frac{\cos\beta^*\cos\gamma^* - \cos\alpha^*}{\sin\beta^*\sin\gamma^*};$$

$$\cos\beta^* = \frac{\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta}{\sin\gamma\sin\alpha}; \qquad \cos\beta = \frac{\cos\gamma^*\cos\alpha^* - \cos\beta^*}{\sin\gamma^*\sin\alpha^*}; \quad (29)$$

$$\cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}; \qquad \cos\gamma = \frac{\cos\alpha^*\cos\beta^* - \cos\gamma^*}{\sin\alpha^*\sin\beta^*};$$

$$a^* = \frac{bc\sin\alpha}{V}; \qquad a = \frac{b^*c^*\sin\alpha^*}{V^*};$$

$$b^* = \frac{ca\sin\beta}{V}; \qquad b = \frac{c^*a^*\sin\beta^*}{V^*}; \quad (30)$$

$$c^* = \frac{ab\sin\gamma}{V}; \qquad c = \frac{a^*b^*\sin\gamma^*}{V^*};$$

$$V^* = a^*b^*c^*(1 - \cos^2\alpha^* - \cos^2\beta^* - \cos^2\gamma^* + 2\cos\alpha^*\cos\beta^*\cos\gamma^*)^{1/2};$$

$$V = abc(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}. \quad (31)$$

Приведенные соотношения даны для триклинной решетки и при повышении симметрии значительно упрощаются. Задача индицирования дебаеграммы для кристаллов любой сингонии сводится к нахождению параметров a^*, b^*, c^*, α^*, β^*, γ^* в уравнении

$$1/d^2 = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2kl\cos\alpha^* + 2hla^*c^*\cos\beta^*. \quad (32)$$

Введя соответствующие обозначения, получим

$$Q_{hkl} = h^2A + k^2B + l^2C + hkD_1 + klD_2 + hlD_3 \quad (33)$$

(Q_{hkl} может быть выражено как в $1/d^2$, так и в $\sin^2\theta$).

Каждое значение $1/d^2$, находимое из порошкограммы, соответствует величине одного из векторов обратной решетки. Если мы правильно зададим три вектора обратной решетки, их величину и направление, то сможем найти все узлы обратной решетки, в том случае, если она является примитивной. Ито был предложен метод выбора шести линий на рентгенограмме, определяющих длину и направление трех некомпланарных векторов обратной решетки. В качестве векторов обратной элементарной ячейки можно выбрать три любых некомпланарных вектора, однако такая элементарная ячейка может не быть примитивной.

Для двумерной обратной решетки, построенной, например, на векторах a^* и b^*, справедливо следующее соотношение:

$$Q_{hk0} = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* \quad (34)$$

или

$$Q_{hk0} = h^2A + k^2B + hkD_1, \quad (35)$$

$$Q_{hk0} + Q_{\bar{h}\bar{k}0} = 2(Q_{h00} + Q_{0k0}), \quad (36)$$

а также

$$Q_{hk0} - Q_{\bar{h}\bar{k}0} = 2hkD_1. \quad (37)$$

Задав два небольших значения Q в качестве $Q_{100}=A$ и $Q_{010}=B$, мы затем можем, используя соотношение (37), определить величину D_1, если только выбрать пары значений Q, удовлетворяющих условиям (36). Если полученная двумерная ячейка примитивная, то любое значение Q, не принадлежащее к группе Q_{hk0}, будет совместно с Q_{100} и Q_{010} образовывать тройку некомпланарных векторов. Из этой совокупности векторов выбирают Q_{001} и аналогичным образом определяют углы между векторами α^* и β^*, точнее, зависящие от них D_2 и D_3. Если заданная таким образом обратная решетка примитивна, то, рассчитав значения Q_{hkl}, мы проиндицируем всю рентгенограмму. Если же она не примитивна, то проиндицируется только часть линий — $1/n$ от их числа, где n — число узлов на ячейку. В этом случае индицирование должно быть проведено заново.

Найденная таким образом элементарная примитивная обратная ячейка задает все узлы обратной решетки, но может и не обладать ее симметрией, однако, построив трехмерную обратную решетку, можно выбрать решетку, учитывающую симметрию.

Рассмотрим конкретный случай индицирования рентгенограммы порошка методом Ито — индицирование $KBO_3 \cdot H_2O_2$ [1].

В таблице 19 приведены значения $Q = \sin^2\theta \cdot 10^4$ для этого соединения. Линии на рентгенограмме были несколько размыты; но часть из них выделялась своей резкостью, на основании чего было предположено, что они относятся к одной зоне Q_{hk0} (в таблице они выделены). Это не является обязательным приемом, но выделение линий, отличающихся резкостью или текстурованных, очень часто помогает выделению зоны Q_{h00} или Q_{hk0}.

Таблица 19

Индицирование рентгенограммы $KBO_3 \cdot H_2O_2$

№	$Q_э$	hkl	$Q_в$	№	$Q_э$	hkl	$Q_в$
1	165,9	100	166,1	17	935,8	020	936,0
2	175,1	001	175,5	18	1005,5	$02\bar{1}$	1005,1
3	261,2	$1\bar{1}0$	261,1	19	1045,2	$2\bar{2}0$	1044,1
4	356,0	101	356,6	20	1092,4	$\bar{1}21$	1091,0
		$01\bar{1}$	356,3	21	1103,3	$1\bar{1}2$	1104,7
5	463,9	011	462,7	22	1147,7	$2\bar{2}1$	1143,5
6	474,0	$\bar{1}11$	474,8	23	1178,2	210	1176,4
7	539,0	110	539,1	24	1217,9	021	1217,9
8	620,6	$2\bar{1}0$	620,4	25	1277,0	$2\bar{1}2$	1276,0
9	643,9	$11\bar{1}$	646,4	26	1312,1	$3\bar{1}0$	1313,2
10	665,5	200	664,4	27	1367,1	$\bar{2}12$	1368,8
11	701,9	002	702,0	28	1380,6	120	1380,1
12	773,7	$2\bar{1}1$	772,5	29	1436,8	$12\bar{1}$	1434,2
13	823,4	120	824,1			211	1435,1
14	835,4	$10\bar{2}$	838,1	30	1479,9	$3\bar{1}1$	1479,2
15	869,5	201	869,9	31	1497,0	300	1494,9
16	899,2	102	898,1			$\bar{3}11$	1494,6

Среди этого набора Q_1 и Q_3 имеют наименьшие значения, они принимаются за Q_{100} и Q_{010}. Находим соотношения типа

$$m^2 Q_{hkl} = n^2 Q_{h_1 k_1 l_1}; \qquad 4Q_1 \approx Q_{10};$$

$$9Q_1 \approx Q_{31}; \qquad 4Q_3 \approx Q_{19}.$$

Отыскание таких соотношений, соответствующих отражениям разных порядков от одного семейства плоскостей, позволяет уточнить значения Q первых линий.

[1] P. M. De Wolff. «Acta Cryst.», **10**, No. 9, 590, 1957.

Итак,

$$Q_{100} = 166{,}1, \qquad Q_{010} = 261{,}1$$
$$Q_{200} = 664{,}4, \qquad Q_{020} = 1044{,}1,$$
$$Q_{300} = 1494{,}9.$$

Переходим к отысканию Q, удовлетворяющих уравнениям (36):

$$Q_{hk0} - Q_{h\bar{k}0} = 2(Q_{h00} + Q_{0k0}),$$

и прежде всего с $hk0$, равными 110, 120, 210, т. е. с небольшими hk:

$$2(Q_{100} + Q_{010}) = 854{,}4.$$

Линиями Q_{110} могут быть только $Q < 427{,}2$, т. е. 175,1 и 356,0 — обе не относятся к зоне, выделенной по резкости линий. Отражения с $Q = 854 - 175 = 679$ и $854 - 356 = 498$ в списке отсутствуют, т. е. по крайней мере одной из линий $1\bar{1}0$ и 110 на рентгенограмме нет.

Так же проверяем линии $1\bar{2}0$ и 120, $2\bar{1}0$ и 210. Находим, что

$$2(4Q_{100} + Q_{010}) \approx Q_7 + Q_{26}.$$

Это позволяет вычислить в уравнении (35)

$$Q_{hk0} = Ah^2 + Bk^2 + D_1 hk$$

величину D_1 в дополнение к известным $A = Q_{100}$ и $B = Q_{010}$, так как

$$D_1 = \frac{Q_{hk0} - Q_{\bar{h}\bar{k}0}}{2hk} = \frac{Q_{26} - Q_7}{4} = 193{,}5.$$

Находим все возможные значения Q зоны $hk0$ [1]:

1044,4	**824,1**	**936,0**	**1380,1**			
1313,2	**620,4**	**261,1**	234,0	**539,1**	**1176,4**	
			0	**166,1**	**664,4**	**1494,9.**

Затем аналогичным образом комбинируем линию $Q_1 = Q_{100}$ с оставшимися линиями (в первую очередь с небольшими Q) и находим еще одну зону (Q_{h0l}) [1]:

1426,4	**898,1**	**702,0**	**838,1**	**1306,4**	
869,9	**356,6**	**175,5**	326,6	809,9	
		0	**166,1**	**664,4**	**1494,9.**

Вообще говоря, в качестве единичных векторов A, B и C могут быть выбраны в каждой зоне любые две пары, ближайшие к

[1] Выделены Q, присутствующие на рентгенограмме.

началу отсчета. В первой зоне это могут быть, например, 166,1; 539,1; 234,0; 261,1 и т. д. Однако при выборе наименьших значений A, B и C мы выбираем между ними углы, более близкие к 90°.

Для поисков третьей зоны могут быть использованы значения Q_{010}, равные 234,0 и 261,1 (тем самым мы одновременно меняем и D_1). Так удается найти следующую зону Q_{0kl} :

	1042,4	702,0	829,6	1425,2
1217,9	462,7	175,5	356,3	1005,1
		0	234,0	936,0.

Таким образом, мы имеем 3 зоны: Q_{hk0}, Q_{h0l}, Q_{0kl}, т. е. нам известны величины $A=166{,}1$; $B=234{,}0$; $C=175{,}5$ и D_1, D_2, D_3, определяющие углы между ними:

$$D_1 = \frac{539{,}1 - 261{,}1}{2} = 139{,}0; \qquad D_2 = \frac{356{,}6 - 326{,}0}{2} = 15{,}0;$$

$$D_3 = \frac{462{,}7 - 356{,}3}{2} = 53{,}2.$$

Для проверки правильности найденных параметров решетки и подтверждения, что выбранная ячейка является примитивной, следует провести индицирование всех линий рентгенограммы. При этом для двумерных зон индицирование уже приведено. Так, для зоны

k \ h	−3	−2	−1	0	1	2	3
2	—	1044,4	824,1	936	1380,1	—	—
1	1313,2	620,4	261,1	234,1	539,1	1176,4	—
0	1494,9	664,1	166,1	0	166,1	664,1	1494,9

т. е. для $Q=620{,}4$, индексами $hk0$ будут $2\bar{1}0$ или $\bar{2}10$. Это позволяет сразу внести в таблицу индексы двумерных зон. Для расчета трехмерных значений Q_{hkl} следует воспользоваться формулой (33):

$$Q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + D_1hk + D_2hl + D_3kl.$$

Вычислим, например, значения Q_{111}, $Q_{\bar{1}11}$, $Q_{1\bar{1}1}$ и $Q_{11\bar{1}}$. Для всех четырех линий сумма первых трех слагаемых будет одинакова: $\Sigma=576{,}6$. Из предыдущего уравнения следует

$$Q_{111} = \Sigma + D_1 + D_2 + D_3 = 782{,}8;$$

$$Q_{\bar{1}11} = \Sigma - D_1 - D_2 + D_3 = 474{,}8 = Q_6;$$

$$Q_{1\bar{1}1} = \Sigma - D_1 + D_2 - D_3 = 398{,}4;$$

$$Q_{11\bar{1}} = \Sigma + D_1 - D_2 - D_3 = 646{,}4 = Q_9.$$

Аналогично рассчитываются значения Q и с другими индексами[1].

В заключение следует подчеркнуть, что для успеха в случае применения способа Ито следует иметь возможно точные значения $\sin^2\theta$ — с точностью до пятого или, по крайней мере, четвертого знака после запятой. Кроме того, необходимо иметь значения $\sin^2\theta$ для возможно малых θ. Оба требования выполняются только при использовании фокусирующих камер-монохроматоров.

Построив трехмерную обратную решетку, мы можем выявить и возможное повышение симметрии. Одним из указаний на более высокую симметрию является совпадение значительного числа линий с разными индексами.

По найденным значениям $A=ka^{*2}$, $B=kb^{*2}$,

$$C = kc^{*2}, \quad D_1 = 2ka^*b^*\cos\gamma^*, \quad D_2 = 2kb^*c^*\cos\alpha^*,$$

$$D_3 = 2ka^*c^*\cos\beta^*, \quad k = \frac{\lambda^2}{4}$$

рассчитываем a^*, b^*, c^*, $\cos\alpha^*$, $\cos\beta^*$, $\cos\gamma^*$; а затем по формулам (31) вычисляем параметры a, b, c, α, β, γ прямой решетки. Контролем правильности определения параметров может служить расчет плотности и сравнение ее с экспериментальной:

$$a = 5{,}86\text{Å}, \quad b = 6{,}39\text{Å}, \quad c = 5{,}43\text{Å},$$

$$\alpha = 110{,}55°, \quad \beta = 97{,}11°, \quad \gamma = 89{,}90°.$$

Представляется, что метод Ито принципиально может быть использован для индицирования рентгенограммы порошка любого вещества. Тем не менее он применяется сравнительно редко и не всегда приводит к успеху.

Можно указать три причины, препятствующие широкому использованию метода Ито:

1. Экспериментально определяются не все возможные значения межплоскостных расстояний (d) для интервала $d \geqslant d_{\text{мин}}$. Очень часто отсутствуют данные, относящиеся к небольшим значениям углов θ (большим d), и не могут быть зафиксированы значения d, которым отвечает интенсивность ниже определенного предела.

2. Часть величин d_{hkl} может иметь очень близкие значения, и на рентгенограммах соответствующие им линии совпадают.

3. Значительные вычислительные трудности при воссоздании трехмерной обратной решетки (на базе элементарной ячейки с минимальным объемом, но возможно заниженной симметрией) и последующем переходе к ячейке с более высокой симметрией.

---

[1] Знаки D, рассчитанных из двумерных зон, не определены, поэтому при расчете Q_{111} необходимо проверить два варианта: все $D>0$ или все $D<0$.

§ 6. МЕТОД ПОДБОРА ИЗОСТРУКТУРНОГО СОЕДИНЕНИЯ

Этот метод обычно дает надежные результаты. Основное затруднение — подбор изоструктурного соединения, для которого имелись бы надежные данные. Первоначально производится сопоставление расположения линий при небольших углах. В том слу-

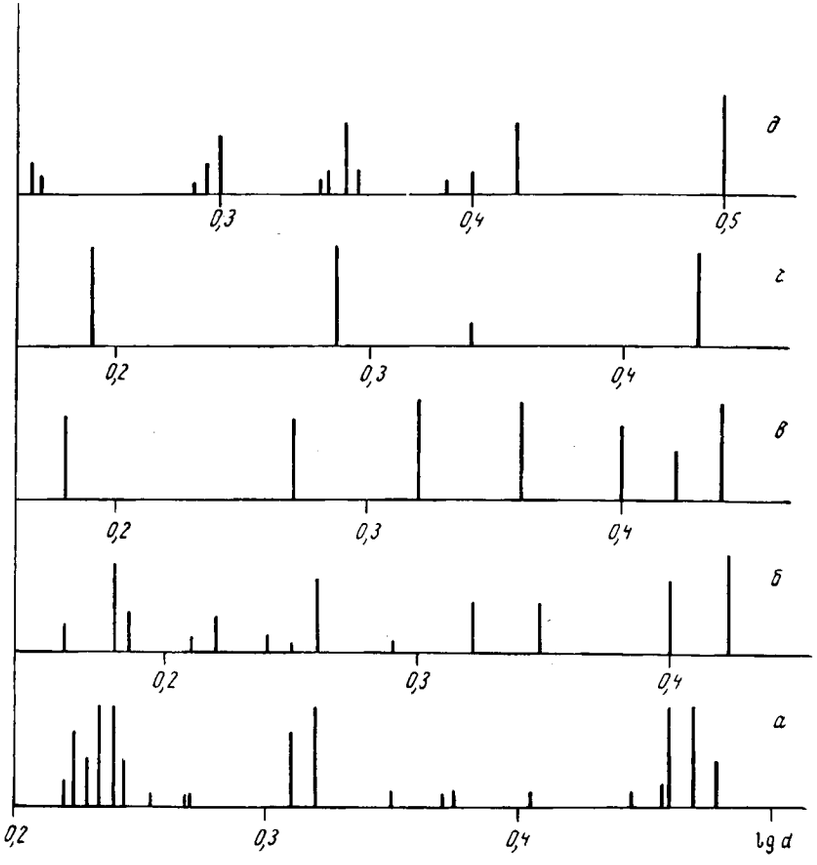


Рис. 30. Штрихдиаграммы соединений типа:
а — $SrSm_2O_4$; *б* — $CaFe_2O_4$; *в* — α—$CaCr_2O_4$; *г* — SrV_2O_4; *д* — $BaAl_2O_4$

чае, когда удается подобрать такое соединение, используется совпадение индексов линий с близкими значениями *d*. Изоструктурные соединения подбираются среди веществ аналогичного состава с примерно теми же соотношениями ионных радиусов.

Рассмотрим индицирование дебаеграммы $SrSm_2O_4$ методом подбора изоструктурного соединения. Такое соединение следует искать среди соединений типа AB_2O_4 и AB_2F_4:

$A^{II}B^{III}_2O_4$, $A^{IV}B^{I}_2O_4$, $A^{IV}B^{II}_2O_4$, $A^{II}B^{I}_2O_4$.

У трех последних соединений размеры атома А обычно меньше размеров атома В. Поэтому в первую очередь ограничимся соединениями типа $A^{II}B^{III}_2O_4$ (т. е. такими, у которых $r_A > r_B$).

На рис. 30 приведены штрихдиаграммы $SrSm_2O_4$ и ряда типичных соединений AB_2O_4 ($CaCr_2O_4$, $CaFe_2O_4$, SrV_2O_4, $BaAl_2O_4$).

Как видно из рисунка, наибольшее сходство наблюдается между штрихдиаграммами $CaFe_2O_4$ и $SrSm_2O_4$, особенно если учесть изменение объема, которое должно было привести к сдвигу линий $SrSm_2O_4$ вправо.

Сопоставим рентгенометрические данные для этих соединений (табл. 20). Из таблицы видно, что первым ярким линиям на рентгенограмме $CaFe_2O_4$ соответствуют яркие двойные линии в случае $SrSm_2O_4$. У феррита кальция, имеющего ромбическую решетку, каждая из этих линий является суммарной линией, соответствующей отражению от двух плоскостей. Следующим трем линиям феррита кальция с индексами 131, 311+420 и 141 соот-

Таблица 20

Рентгенометрические данные для $CaFe_2O_4$ и $SrSm_2O_4$

$CaFe_2O_4$		$SrSm_2O_4$			
I	*hkl*	*I*	$Q^*_э$	*hkl*	$Q_в$*
100	040	40	0,1110	040	0,1096
	320	100	0,1162	320	0,1158
65	121	100	0,1192	121	0,1188
	201	20	0,1207	201	0,1208
—	211	5	0,1285	211	0,1277
20	131	10	0,1545	131	0,1530
25	311	5	0,1760	311	0,1768
	420	5	0,1820	420	0,1846
15	141	5	0,2010	141	0,2010
40	241	100	0,2316	241	0,2304
	401	70	0,2387	401	0,2388
20	260	5	0,2883	260	0,2859
—	251	5	0,2906	251	0,2921
—	530	5	0,3100	530	0,3072
20	360	40	0,3262	002	0,3262
20	600	100	0,3355	360	0,3350
	161	100	0,3393	161	0,3380
	441	40	0,3479	441	0,3483
25	002	70	0,3539	600	0,3536
	521			521	0,3545
15	261	20	0,3671	261	0,3674

* В $кX^{-2}$.

ветствуют линии $SrSm_2O_4$ со значениями Q: 0,1545 (131), 0,1760 и 0,1820 (311 и 420), 0,2010 (141). Из Q_{131} и Q_{141} можно вычислить (хотя и не очень точно) величину Q_{010}:

$$Q_{010} = \frac{Q_{141} - Q_{131}}{7} = 0{,}00665.$$

Зная Q_{010}, находим $Q_{040}=0{,}1063$. Точность вычисления невелика, так как экспериментальные ошибки в определении Q_{131} и Q_{141} могут суммироваться и затем примерно удваиваются. Ближайшая к 0,1063 экспериментальная величина равна 0,1110; ей и приписывается индекс 040. В таком случае следующей линии $Q=0{,}1162$ следует приписать индекс 320 (на дебаеграмме феррита кальция эти две линии сливаются). Теперь мы можем уточнить величину Q_{010} и вычислить Q_{100}:

$$Q_{010} = 0{,}00695,$$

$$Q_{100} = \frac{Q_{320} - Q_{020}}{9} = 0{,}0098.$$

В свою очередь это позволяет проиндицировать $Q=0{,}1760$ и $Q=0{,}1820$. У феррита кальция эти линии сливаются и им соответствуют индексы 311 и 420:

$$Q_{420} = 16Q_{100} + 4Q_{010} = 0{,}1846, \text{ т. е. } Q_{311} = 0{,}1760.$$

Поскольку $Q_{120}=0{,}0376$ меньше $Q_{200}=0{,}0392$, то

$$Q_{121} = 0{,}1192, \text{ а } Q_{201} = 0{,}1207.$$

Из Q_{131}, Q_{311}, Q_{141}, Q_{201} и Q_{121} мы теперь можем вычислить Q_{001} (приблизительно). Опуская промежуточные выкладки, получаем $Q_{001}=C_{ср}=0{,}0813$ (из $Q_{121}-0{,}0815$; $Q_{311}-0{,}0808$; $Q_{201}-0{,}0816$; $Q_{141}-0{,}0802$ и $Q_{131}-0{,}0822$). Разброс достаточно велик, но для последующего индицирования эта точность достаточна. Расщепление линий на рентгенограмме $SrSm_2O_4$ по сравнению с ферритом кальция свидетельствует о значительном изменении отношения параметров. Поэтому непосредственное сопоставление d затрудняется. Однако группе линий феррита кальция с индексами 360, 600, 161, 441, 002, 521, 261 соответствуют линии $SrSm_2O_4$ с Q, равными 0,3262—0,3671. Используя найденные ранее значения A, B и C, производим индицирование до $Q=0{,}3671$, в основном пользуясь индексами линий феррита кальция. По вновь проиндицированным линиям уточняем значения параметров, используя которые, индицируем оставшуюся часть дебаеграммы $SrSm_2O_4$. Конечно, при этом можно не ограничиваться теми индексами, которые указаны для $CaFe_2O_4$, но необходимо соблюдать правила запрета для пространственной группы *Pnam*, найденной для $CaFe_2O_4$. Конечные значения параметров решетки $SrSm_2O_4$: $a=10{,}11$ Å; $b=12{,}11$ Å; $c=3{,}510$ Å.

На приведенном примере видны основные трудности индицирования с использованием изоструктурного соединения: трудность подбора такого соединения, наложение линий с разными индексами, изменение взаимного расположения линий при сравнительно небольшом изменении отношения параметров и, наконец, изменение относительной интенсивности линий вследствие разной рассеивающей способности атомов в обоих соединениях; разница в координатах практически не скажется на интенсивностях первых линий. Однако несмотря на все эти трудности, проведенное достаточно тщательно индицирование по дебаеграмме изоструктурного соединения дает надежные результаты.

Некоторую помощь при этом могут оказать соответствующие таблицы в справочнике Л. И. Миркина, хотя они и охватывают только вещества, кристаллизующиеся в кубической, тетрагональной и гексагональной сингониях. Еще раз напомним, что можно пытаться индицировать только дебаеграммы однофазных препаратов (или, по крайней мере, дебаеграммы многофазных препаратов, но только после предварительного рентгенофазового анализа).

§ 7. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГОМОЛОГИИ ПРИ ИНДИЦИРОВАНИИ ДЕБАЕГРАММ

Многие сложные структуры можно рассматривать как искажение более простых структур с высокой симметрией. Иногда при этом следует изменить направление и величину векторов решетки, что приводит к изменению индексов линий на дебаеграмме. Такая же задача возникает и при описании одной и той же ячейки в разных установках. Допустим, что векторы новой ячейки $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ связаны с векторами исходной ячейки $\mathbf{a}_0$, $\mathbf{b}_0$, $\mathbf{c}_0$ следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= m_1\mathbf{a}_0 + n_1\mathbf{b}_0 + p_1\mathbf{c}_0, \\ \mathbf{b} &= m_2\mathbf{a}_0 + n_2\mathbf{b}_0 + p_2\mathbf{c}_0, \\ \mathbf{c} &= m_3\mathbf{a}_0 + n_3\mathbf{b}_0 + p_3\mathbf{c}_0. \end{aligned} \qquad (38)$$

Тогда плоскости с индексами $h_0k_0l_0$ в первой ячейке будут в новой ячейке соответствовать индексы hkl, вычисляемые по соотношениям

$$\begin{aligned} h &= m_1h_0 + n_1k_0 + p_1l_0, \\ k &= m_2h_0 + n_2k_0 + p_2l_0, \\ l &= m_3h_0 + n_3k_0 + p_3l_0, \end{aligned} \qquad (39)$$

что сокращенно можно записать, используя матрицу:

$$\begin{array}{c} \\ h = \\ k = \\ l = \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} h_0 & k_0 & l_0 \\ \times & \times & \times \end{array} \\ \left\| \begin{array}{ccc} m_1 & n_1 & p_1 \\ m_2 & n_2 & p_2 \\ m_3 & n_3 & p_3 \end{array} \right\| \end{array}.$$

Величина определителя D матрицы показывает, во сколько раз меняется объем ячейки при выборе новых векторов.

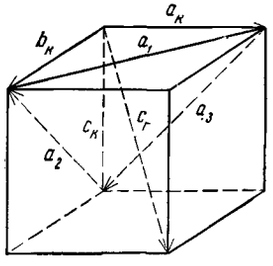


Рис. 31. Переход от кубической ячейки к гексагональной

Рассмотрим сначала переход от кубической ячейки к соответствующей ей гексагональной. Такой переход возможен, поскольку в кубической ячейке имеются оси 3-го порядка. Их направления совпадают с направлениями объемных диагоналей. Кратчайшими, перпендикулярными к оси 3, трансляциями будут трансляции по диагоналям граней кубической ячейки. Так как три направления в гексагональной ячейке равноценны, обозначим их a_1, a_2, a_3. Из рис. 31 видно:

$$\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_k - \mathbf{b}_k; \quad \mathbf{a}_2 = \mathbf{b}_k - \mathbf{c}_k;$$

$$\mathbf{a}_3 = \mathbf{c}_k - \mathbf{a}_k; \quad \mathbf{c} = \mathbf{a}_k + \mathbf{b}_k + \mathbf{c}_k.$$

Как известно, иногда в гексагональной ячейке положение плоскости задается четырьмя индексами $hkil$, причем $i = -(h+k)$. Нетрудно видеть, что $\mathbf{a}_3 = -(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$. Для вычисления индексов плоскостей в гексагональной установке записываем матрицу перехода:

$$\begin{array}{c} \\ h = \\ k = \\ i = \\ l = \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} h_0 & k_0 & l_0 \\ \times & \times & \times \end{array} \\ \left\| \begin{array}{ccc} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{array} \right\| \end{array}.$$

Линия с индексами $hk0$ (в кубической ячейке) на дебаеграмме является суммой линий с индексами $hk0$, $h0l$, $0kl$ и т. д., различающихся порядком и знаками индексов, что нужно иметь в виду при определении индексов той же линии в гексагональной установке. При этом плоскости, отличающиеся только порядком индексов и знаком l, будут иметь одно и то же межплоскостное расстояние и отражения от семейств этих плоскостей на дебаеграмме будут сливаться (это, конечно, относится и к плоскостям с индексами $hkil$ и $\bar{h}\bar{k}\bar{i}\bar{l}$).

Рассмотрим пример перехода от одной ячейки к другой в том случае, когда коэффициенты m, n, p или часть их не являются целыми числами. Это имеет место, например, при сопоставлении ячейки Ti_5O_9 с ячейкой рутила TiO_2. Соединение Ti_5O_9 — член гомологического ряда Ti_nO_{2n-1} — имеет структуру, производную от структуры рутила. Так как избыточный (по сравнению с TiO_2) атом титана внедряется в одну из октаэдрических пустот (центр которой в ячейке рутила имеет координаты 0, 1/2, 1/2), коэффициенты в одном из уравнений не являются целыми числами:

$$\mathbf{a} = -\mathbf{a}_0 + \mathbf{c}_0; \quad \mathbf{b} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0 + \mathbf{c}_0; \quad \mathbf{c} = \mathbf{a}_0 - \frac{3}{2}\mathbf{b}_0 + \frac{1}{2}\mathbf{c}_0.$$

Наиболее яркие линии дебаеграммы Ti_5O_9 соответствуют линиям рутила; поэтому целесообразно рассчитать, какие же они будут иметь индексы в новой ячейке. Матрица перехода:

$$\begin{array}{c} \\ h = \\ k = \\ l = \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} TiO_2 \text{ рутил} & & \\ h_0 & k_0 & l_0 \\ \times & \times & \times \end{array} \\ \left\| \begin{array}{ccc} \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & -\frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right\| \end{array} \quad \text{для } Ti_5O_9.$$

Линии с индексами 101 (одной из ярких линий на дебаеграмме рутила) будут в случае Ti_5O_9 соответствовать следующие линии:

рутил	Ti_5O_9
hkl	hkl
1 0 1	0 2 3/2 (0 2 1 и 0 2 2)
1 0 $\bar{1}$	$\bar{2}$ 0 1/2 ($\bar{2}$ 0 1 и 2 0 0)
0 1 1	1 2 $\bar{1}$
0 $\bar{1}$ 1	1 0 2.

В тех случаях, когда получаются дробные значения индексов (023/2), на рентгенограмме возможно присутствие линий с ближайшими целочленными индексами (022 и 021). Все члены гомологического ряда Me_nO_{2n-1} имеют однотипные матрицы перехода (n входит в состав некоторых коэффициентов). Это позволяет сразу рассчитать параметры решетки всех членов гомологического ряда и проиндицировать дебаеграммы этих соединений.

Когда исходная ячейка не искажена, переход к другой установке сопровождается увеличением количества индексов, которые

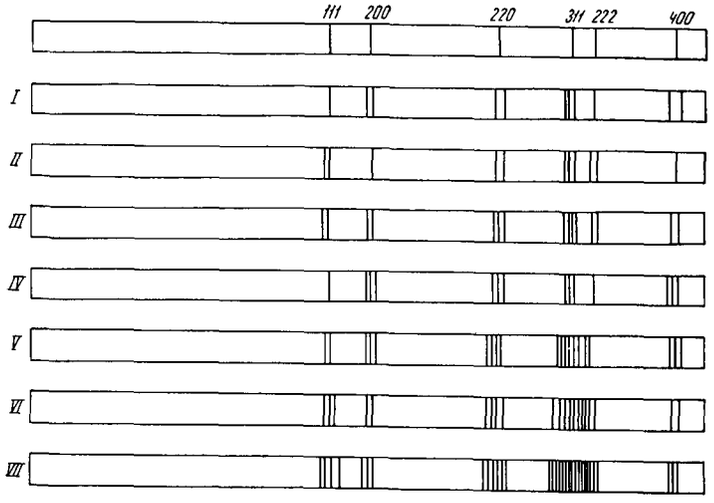


Рис. 32. Расщепление линий на дебаеграммах при искажении кубической гранецентрированной решетки

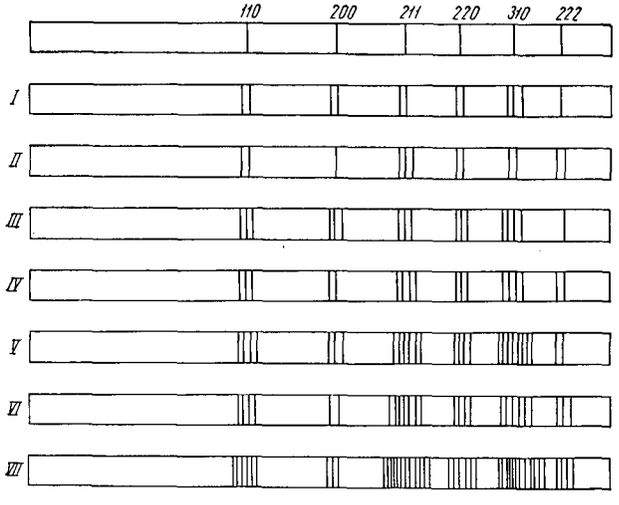


Рис. 33. Расщепление линий на дебаеграммах при искажении кубической объемно-центрированной решетки

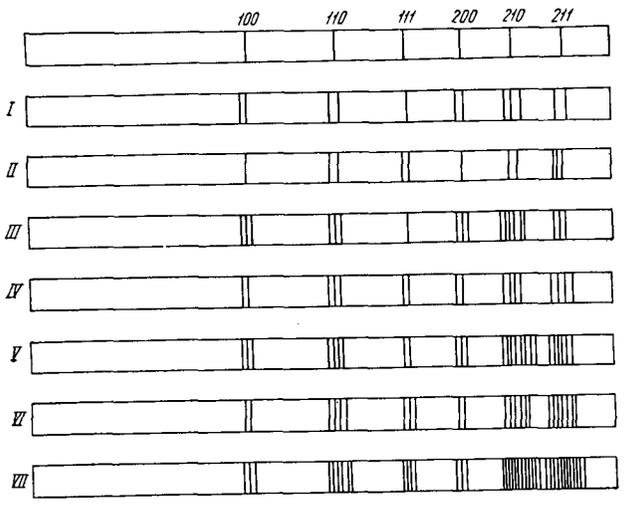


Рис. 34. Расщепление линий на дебаеграммах при искажении кубической примитивной решетки

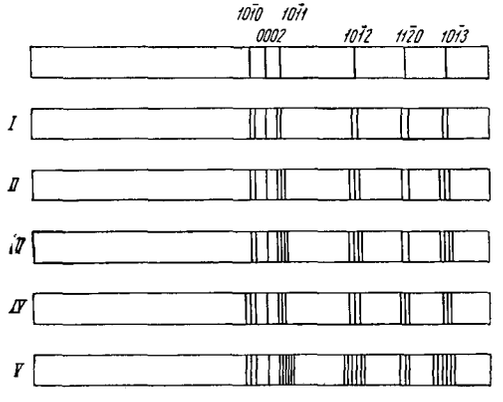


Рис. 35. Расщепление линий на дебаеграммах при искажении гексагональной решетки, соответствующей двухслойной плотнейшей упаковке

могут быть приписаны линиям дебаеграммы. При искажении решетки эти линии могут иметь различные значения d и вместо одиночных линий, присутствовавших на рентгенограмме вещества с неискаженной структурой, появляется группа линий. В зависимости от типа искажения решетки и индексов исходной линии число этих линий может быть различным, что позволяет решить и обратную задачу: установить тип искажения решетки по числу линий, образующихся вместо одиночных линий исходного вещества.

Этот вопрос был подробно рассмотрен В. И. Михеевым для исходных кубических ячеек (гранецентрированной, объемно-центрированной и примитивной) и гексагональной, соответствующей гексагональной плотнейшей упаковке (двухслойной). Таблицы, составленные В. И. Михеевым, значительно облегчают применение принципа гомологии. Эти таблицы приводятся ниже с небольшими изменениями.

На рис. 32—35 и в табл. 21—24 указано число линий, на которые расщепляются линии исходной ячейки (причем различной интенсивностью линий на этой стадии пренебрегают). В действительности возможно случайное совпадение линий, и число их может быть поэтому меньше. Для каждого типа расщепления указан номер, под которым в табл. 25—28 даются матрицы перехода к новой ячейке, индексы линий в новой установке и их относительная интенсивность (соотношение множителей повторяемости).

В большинстве случаев даны матрицы перехода к ячейке с наименьшим объемом и в стандартной установке, за исключением нескольких случаев, когда моноклинная базоцентрированная решетка приводится также в объемно-центрированном и гранецентрированном аспекте, так как для этих нестандартных установок наблюдается меньшее отклонение от ортогональности, что облегчает индицирование. В других случаях дается переход к новой решетке только в одной установке.

Таблица 21

Кубическая гранецентрированная решетка

№ типа искажения	Сингония	Число линий на дебаеграмме					
		111	200	220	311	222	400
1	тетрагон.	1	2	2	2	1	2
2	тригон.	2	1	2	3	2	1
3	ромбич.	2	2	3	4	3	2
4	ромбич.	1	3	3	3	1	3
5	монокл.	2	3	4	6	2	3
6	монокл.	3	2	4	7	3	2
7	трикл.	4	3	6	12	4	3

Таблица 22

Кубическая объемно-центрированная решетка

№ типа искажения	Сингония	Число линий на дебаеграмме					
		110	200	211	220	310	222
1	тетрагон.	2	2	2	2	3	1
2	тригон.	2	1	3	2	2	2
3	ромбич.	3	3	3	3	4	1
4	ромбич.	3	2	4	3	4	2
5	монокл.	4	3	6	4	8	2
6	монокл.	4	2	7	4	6	3
7	трикл.	6	3	12	6	12	4

Таблица 23

Кубическая примитивная решетка

№ типа искажения	Сингония	Число линий на дебаеграмме					
		100	110	111	200	210	211
1	тетрагон.	2	2	1	2	3	2
2	тригон.	1	2	2	1	2	3
3	ромбич.	3	3	1	3	6	3
4	ромбич.	2	3	2	2	4	4
5	монокл.	3	4	2	3	8	6
6	монокл.	2	4	3	2	6	7
7	трикл.	3	6	4	3	12	12

Таблица 24

Гексагональная решетка (двухслойная плотнейшая упаковка)

№ типа искажения	Сингония	Число на дебаеграмме							
		$10\bar{1}0$	0002	$10\bar{1}1$	1012	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}3$	$20\bar{2}0$	$11\bar{2}1$
1	ромбич.	2	1	2	2	2	2	2	2
2	монокл.	2	1	3	3	2	3	2	4
3	монокл.	2	1	4	4	2	4	2	3
4	монокл.	3	1	3	3	3	3	3	3
5	трикл.	3	1	6	6	3	6	3	6

Принцип построения гомологических таблиц рассмотрим на примере кубической гранецентрированной решетки. В табл. 25 приведены семь типов искажения решетки. Тетрагонально искаженную решетку следует привести только в объемно-центрированном аспекте, для тригональной (ромбоэдрической) ячейки дан

Таблица 25

Кубическая гранецентрированная решетка

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			111	200	220	311	222	400
	кубическая *F*	100 010 001	111 4	200 3	220 6	311 12	222 4	400 3
1	тетрагональная *I*	1/2 1/2 0 1/2 −1/2 0 0 0 1	101 4	110 002 2 1	200 112 2 4	211 103 8 4	202 4	220 004 2 1
2	тригональная *R*	1/2 −1/2 0 0 1/2 −1/2 −1/2 0 1/2 1 1 1	0003 1 01$\bar{1}$1 3	10$\bar{1}$2 3	01$\bar{1}$4 3 11$\bar{2}$0 3	10$\bar{1}$5 11$\bar{2}$3 3 6 20$\bar{2}$1 3	0006 1 02$\bar{2}$2 3	20$\bar{2}$4 3
3	ромбическая *I*	1/2 −1/2 0 1/2 1/2 0 0 0 1	011 101 2 2	110 002 2 1	200 020 1 1 112 4	211 121 4 4 103 013 2 2	202 2 022 2	220 2 004 1
4	ромбическая *F*	100 010 001	111 4	200 020 1 1 002 1	220 202 2 2 022 2	311 131 4 4 113 4	222 4	400 040 1 1 004 1
5	моноклинная *I*	1/2 0 1/2 0 1 0 1/2 0 −1/2	011 110 2 2	10$\bar{1}$ 101 1 1 020 1	200 002 1 1 12$\bar{1}$ 121 2 2	21$\bar{1}$ 211 11$\bar{2}$ 2 2 2 112 130 031 2 2 2	220 022 2 2	20$\bar{2}$ 202 1 1 040 1
	моноклинная *C*	1 0 0 0 1 0 −1/2 0 −1/2	110 11$\bar{1}$ 2 2	20$\bar{1}$ 020 1 1 001 1	20$\bar{2}$ 200 1 1 021 22$\bar{1}$ 2 2	31$\bar{2}$ 31$\bar{1}$ 13$\bar{1}$ 2 2 2 130 11$\bar{2}$ 111 2 2 2	22$\bar{2}$ 220 2 2	40$\bar{2}$ 040 1 1 002 1

1—91

Продолжение табл. 25

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			111	200	220	311	222	400
6	моноклинная *I*	1/2 −1/2 0 1/2 1/2 0 0 0 1	10$\bar{1}$ 101 1 1 011 2	110 002 2 1	200 020 1 1 11$\bar{2}$ 112 2 2	211 21$\bar{1}$ 12$\bar{1}$ 2 2 2 121 10$\bar{3}$ 103 2 1 1 013 2	20$\bar{2}$ 202 1 1 022 2	220 2 004 1
	моноклинная *C*	−1/2 1/2 1 1/2 1/2 0 1/2 −1/2 0	001 110 1 2 20$\bar{1}$ 1	11$\bar{1}$ 200 2 1	020 20$\bar{2}$ 1 1 111 31$\bar{1}$ 2 2	11$\bar{2}$ 021 22$\bar{1}$ 2 2 2 31$\bar{2}$ 310 201 2 2 1 40$\bar{1}$ 1	002 40$\bar{2}$ 1 1 220 2	22$\bar{2}$ 400 2 1
7	триклинная *P**	1/2 1/2 0 0 1/2 1/2 1/2 0 1/2	010 001 100 111	101 110 011	211 0$\bar{1}$1 121 10$\bar{1}$ 112 $\bar{1}$10	221 102 212 021 122 210 1$\bar{1}$1 201 $\bar{1}$11 120 11$\bar{1}$ 012	020 002 200 222	202 220 022

* Факторы повторяемости для всех линий одинаковы.

Таблица 26

Кубическая объемно-центрированная решетка

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			110	200	211	220	310	222
	кубическая *I*	100 010 001	110 6	200 3	211 12	220 6	310 12	222 4
1	тетрагональная *I*	100 010 001	101 110 4 2	200 002 2 1	211 112 8 4	220 202 2 4	310 301 103 4 4 4	222 4
2	тригональная *R*	$1\bar{1}0$ $01\bar{1}$ $\bar{1}01$ 1/2 1/2 1/2	$01\bar{1}1$ 3 $11\bar{2}0$ 3	$20\bar{2}1$ 3	$10\bar{1}2$ $12\bar{3}1$ 3 6 $03\bar{3}0$ 3	$02\bar{2}2$ 3 $22\bar{4}0$ 3	$21\bar{3}2$ 6 $31\bar{4}1$ 6	$04\bar{4}1$ 3 0003 1
3	ромбическая *I*	100 010 001	101 110 2 2 011 2	200 020 1 1 002 1	211 121 4 4 112 4	202 022 2 2 220 2	310 130 301 2 2 2 031 103 013 2 2 2	222 4
4	ромбическая *F*	110 $1\bar{1}0$ 001	020 200 1 1 111 4	220 002 2 1	202 022 2 2 311 131 4 4	400 040 1 1 222 4	113 331 4 4 420 240 2 2	402 2 042 2
5	моноклинная *I*	100 010 001	$10\bar{1}$ 101 1 1 110 011 2 2	200 020 1 1 002 1	211 $21\bar{1}$ $12\bar{1}$ 2 2 2 121 112 $11\bar{2}$ 2 2 2	022 220 2 2 $20\bar{2}$ 202 1 1	310 130 $30\bar{1}$ 2 2 1 301 $10\bar{3}$ 103 1 1 1 031 013 2 2	$22\bar{2}$ 2 222 2

Продолжение табл. 26

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			110	200	211	220	310	222
5	моноклинная *C*	101 010 $00\bar{1}$	110 $11\bar{1}$ 2 2 $20\bar{1}$ $00\bar{1}$ 1 1	200 1 $20\bar{2}$ 020 1 1	111 $31\bar{1}$ $22\bar{1}$ 2 2 2 021 $31\bar{2}$ $11\bar{2}$ 2 2 2	220 $22\bar{2}$ 2 2 $40\bar{2}$ 002 1 1	310 130 $13\bar{1}$ 2 2 2 $31\bar{3}$ $40\bar{1}$ 201 2 1 1 $40\bar{3}$ $20\bar{3}$ 1 1	$42\bar{2}$ 2 022 2
6	моноклинная *F*	110 $1\bar{1}0$ 001	020 200 1 1 $11\bar{1}$ 111 2 2	220 002 2 1	$20\bar{2}$ 202 022 1 1 2 $31\bar{1}$ 311 $13\bar{1}$ 2 2 2 131 2	400 040 1 1 $22\bar{2}$ 222 2 2	$11\bar{3}$ 113 $33\bar{1}$ 2 2 2 331 420 240 2 2 2	$40\bar{2}$ 402 1 1 042 2
	моноклинная *C*	$00\bar{1}$ $1\bar{1}0$ 1/2 1/2 1/2	001 020 1 1 110 $11\bar{1}$ 2 2	021 $20\bar{1}$ 2 1	$11\bar{2}$ 111 $13\bar{1}$ 2 2 2 130 $22\bar{1}$ 200 2 2 1 $20\bar{2}$ 1	002 040 1 1 220 $22\bar{2}$ 2 2	022 041 $13\bar{2}$ 2 2 2 131 $31\bar{1}$ $31\bar{2}$ 2 2 2	$20\bar{3}$ 201 1 1 $24\bar{1}$ 2
7	триклинная *P**	100 010 —1/2 —1/2 —1/2	100 010 $1\bar{1}0$ $10\bar{1}$ $01\bar{1}$ $11\bar{1}$	001 $20\bar{1}$ $02\bar{1}$	110 $1\bar{1}1$ $\bar{1}11$ $\bar{2}10$ $1\bar{2}0$ $11\bar{2}$ $\bar{1}2\bar{1}$ $12\bar{1}$ $\bar{2}11$ $21\bar{1}$ $12\bar{2}$ $21\bar{2}$	200 020 $2\bar{2}0$ $20\bar{2}$ $02\bar{2}$ $22\bar{2}$	011 $01\bar{2}$ 101 $10\bar{2}$ $03\bar{1}$ $03\bar{2}$ $1\bar{3}1$ $13\bar{2}$ $30\bar{1}$ $30\bar{2}$ $\bar{3}11$ $31\bar{2}$	$\bar{2}21$ $2\bar{2}1$ $22\bar{1}$ $22\bar{3}$

* Факторы повторяемости для всех линий одинаковы.

Таблица 27

Кубическая примитивная решетка

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			100	110	111	200	210	211
	кубическая *P*	100 010 001	100 3	110 6	111 4	200 3	210 12	211 12
1	тетрагональная *P*	100 010 001	100 001 2 1	110 101 2 4	111 4	200 002 2 1	210 201 102 4 4 4	211 112 8 4
2	тригональная *R*	$1\bar{1}0$ $01\bar{1}$ $\bar{1}01$ 111	$10\bar{1}1$ 3	$01\bar{1}2$ $11\bar{2}0$ 3 3	$02\bar{2}1$ 0003 3 1	$20\bar{2}2$ 3	$21\bar{3}1$ $11\bar{2}3$ 6 6	$10\bar{1}4$ $12\bar{3}2$ $03\bar{3}0$ 3 6 3
3	ромбическая *P*	100 010 001	100 010 1 1 001 1	110 101 2 2 011 2	111 4	200 020 1 1 002 1	210 120 201 2 2 2 021 102 012 2 2 2	211 121 112 4 4 4
4	ромбическая *C*	110 $1\bar{1}0$ 001	110 001 2 1	200 020 1 1 111 4	201 021 2 2	220 002 2 1	310 130 2 2 221 112 4 4	311 131 4 4 202 022 2 2

Продолжение табл. 27

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы					
			100	110	111	200	210	211
5	моноклинная *P*	100 010 001	100 010 1 1 001 1	110 011 2 2 $10\bar{1}$ 101 1 1	$1\bar{1}1$ 111 2 2	200 020 1 1 002 1	210 120 021 2 2 2 012 $20\bar{1}$ 201 2 1 1 $10\bar{2}$ 102 1 1	$21\bar{1}$ 211 $12\bar{1}$ 2 2 2 121 $1\bar{1}2$ 112 2 2 2
6	моноклинная *C*	110 $1\bar{1}0$ 001	110 001 2 1	200 020 1 1 $\bar{1}11$ 111 2 2	$20\bar{1}$ 201 1 1 021 2	220 002 2 1	310 130 $22\bar{1}$ 2 2 2 221 $11\bar{2}$ 112 2 2 2	$31\bar{1}$ 311 $13\bar{1}$ 2 2 2 131 $20\bar{2}$ 202 2 1 1 022 2
7	триклинная *P**	100 010 001	100 010 001	$1\bar{1}0$ 110 $01\bar{1}$ 011 $10\bar{1}$ 101	111 $1\bar{1}1$ $\bar{1}11$ $11\bar{1}$	200 020 002	$2\bar{1}0$ 210 $1\bar{2}0$ 120 $02\bar{1}$ 021 $01\bar{2}$ 012 $20\bar{1}$ 201 $10\bar{2}$ 102	$\bar{2}11$ $2\bar{1}1$ $21\bar{1}$ 121 $12\bar{1}$ $1\bar{2}1$ $\bar{1}21$ 112 $11\bar{2}$ $1\bar{1}2$ $\bar{1}12$ 211

* Факторы повторяемости для всех линий одинаковы.

Таблица 28

Гексагональная решетка (двухслойная плотнейшая упаковка)

№ типа искажения	Сингония, тип решетки	Матрица	Индексы		Индексы						
			$10\bar{1}0$	0002	$10\bar{1}1$	$10\bar{1}2$	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}3$	$20\bar{2}0$	$11\bar{2}2$
	гексагональная P	100 010 $\bar{1}\bar{1}0$ 001	1010 3	0002 1	$10\bar{1}1$ 6	$10\bar{1}2$ 6	$11\bar{2}0$ 3	$10\bar{1}3$ 6	$20\bar{2}0$ 3	$11\bar{2}2$ 6
1	ромбическая C	$1\bar{1}0$ 110 001	110 200 2 1	002 2	111 201 4 2	112 202 4 2	310 020 2 1	113 203 4 2	220 400 2 1	312 022 4 2
2	моноклинная C	$1\bar{1}0$ $1\bar{1}0$ 001	110 020 2 1	002 1	$11\bar{1}$ 111 021 2 2 2	022 $11\bar{2}$ 2 2 112 2	130 200 2 1	$11\bar{3}$ 113 2 2 023 2	040 220 1 2	$20\bar{2}$ 202 1 1 $13\bar{2}$ 132 2 2
3	моноклинная C	110 110 001	110 200 2 1	002 1	$11\bar{1}$ 111 $20\bar{1}$ 2 2 1 $20\bar{1}$ 1	$11\bar{2}$ 112 2 2 $20\bar{2}$ 202 1 1	310 020 2 1	$11\bar{3}$ 113 2 2 $20\bar{3}$ 203 1 1	220 400 2 1	$31\bar{2}$ 312 2 2 022 2
4	моноклинная P	100 001 010	100 001 1 1 $10\bar{1}$ 1	020 1	110 011 2 2 $11\bar{1}$ 2	120 021 2 2 $12\bar{1}$ 2	101 $10\bar{2}$ 1 1 $20\bar{1}$ 1	130 031 2 2 $13\bar{1}$ 2	200 002 1 1 $20\bar{2}$ 1	121 $12\bar{2}$ 2 2 $21\bar{1}$ 2
5	триклинная P^*	100 001 010	100 001 $10\bar{1}$	020	$1\bar{1}0$ 110 $01\bar{1}$ 011 $11\bar{1}$ $\bar{1}11$	$1\bar{2}0$ 120 $02\bar{1}$ 021 $12\bar{1}$ $\bar{1}21$	101 $10\bar{2}$ $20\bar{1}$	$1\bar{3}0$ 130 $03\bar{1}$ 031 $13\bar{1}$ $\bar{1}31$	200 002 $20\bar{2}$	121 $1\bar{2}1$ $12\bar{2}$ $\bar{1}22$ $\bar{2}21$ $22\bar{1}$

* Факторы повторяемости для всех линий одинаковы.

переход к гексагональной ячейке, соответствующей примитивной ромбоэдрической. Ромбических и моноклинных ячеек, производных от кубической гранецентрированной, будет по две. Моноклинной ячейки, производной от тригональной (с осью b, соответствующей оси c тригональной ячейки) в данном случае не будет, так как в исходной ромбоэдрической ячейке перпендикулярно соответствующему направлению нет плоскости симметрии или параллельно ему нет четной оси симметрии.

Триклинная ячейка приводится только одна, с наименьшими трансляциями. На основе приведенных ячеек зачастую индицируются только наиболее яркие линии рентгенограммы, т. е. эти ячейки соответствуют субъячейкам. Увеличение параметров происходит либо из-за смещений атомов из идеальных позиций, либо из-за упорядоченного расположения атомов разного сорта по правильной системе точек, занимаемой в исходной структуре атомами одного сорта. Поэтому очень часто бывает необходимо найти параметры полной ячейки, при этом следует иметь в виду, что оси новой ячейки (исключая ромбические ячейки) могут иметь иные направления, нежели в субъячейке. Так, в гексагональной ячейке Tb_7O_{12}, производной от кубической гранецентрированной, оси истинной ячейки направлены по направлениям 310, $\bar{1}20$, $\bar{2}30$ и 001 исходной субъячейки.

Конечно, применение метода гомологии не ограничивается этими четырьмя исходными ячейками, он может быть применен и к другим случаям. Индексы линий в таких случаях рассчитываются по матрице перехода.

Индицирование методом гомологии можно разбить на несколько этапов:

1) подбор исходной решетки;
2) определение типа искажения исходной решетки;
3) проверка типа искажения и индицирование основных линий дебаеграммы;
4) поиски сверхструктуры.

При подборе исходной решетки, особенно для иных случаев, чем рассмотренные, целесообразно воспользоваться правилами подбора изоструктурного соединения.

Если искажение невелико, то определение типа исходной решетки достаточно однозначно. В противном случае возникают трудности при отнесении линий к той или иной группе (в особенности, если исходная ячейка гексагональная или кубическая гранецентрированная). Как уже указывалось, искажение структуры может сопровождаться (вследствие смещения атомов) появлением слабых дополнительных линий, отсутствующих на дебаеграмме вещества с исходной структурой. На первой стадии индицирования их не принимают во внимание. Только после определения параметров ячейки по основным линиям делается попытка индицирования слабых линий с увеличением одного или нескольких

параметров решетки в целое число раз, а иногда и с выбором новой ориентации осей.

Рассмотрим примеры индицирования методом гомологии дебаеграмм $LiUO_3$, ε—UO_3 и $Ce_2(WO_4)_3$.

Таблица 29

Индицирование дебаеграммы $LiUO_3$

№	I	$Q_э$	$Q_{ср}$	$h_0k_0l_0$	hkl	$Q_в$
1	100	633	633	100	101	634
2	80	1166	1271	110	012	1166
3	80	1376			110	1369
4	20	1605	1805	111	003	1597
5	60	2005			021	2001
6	60	2535	2535	200	202	2522
7	80	2976			113	2966
8	30	3311			104	3296
9	60	3364	—	—	211	3370
10	60	3901	—	—	122	3902
11	40	4104	—	—	300	4104
12	40	4883	—	—	015	4898
13	40	5463	—	—	220	5472
14	60	5696	—	—	303	5702
15	80	6066	—	—	214	6034
16	80	6104	—	—	131	6106
17	60	6249	—	—	205	6267
18	30	6380	—	—	006	6389
19	60	6642	—	—	312	6638
20	80	7074	—	—	223	7070
21	40	7483	—	—	401	7474
22	60	7641	—	—	125	7636
23	60	7763	—	—	116	7758
24	40	8000	—	—	042	8006
25	80	8784	—	—	134	8768
26	80	8850	—	—	321	8842
27	60	9160	—	—	107	9153
28	100	9371	—	—	232	9374
29	80	9574	—	—	410	9576

В таблице 29 приведены значения $Q=10^4/d^2$ ураната (V) лития. Первые линии (Q_1—Q_6) можно объединить в группы.

Средние значения $Q_{ср}$ образуют ряд

$$Q_1 : \frac{Q_2+Q_3}{2} : \frac{Q_4+Q_5}{2} : Q_6 = 1:2:2{,}85:4,$$

что близко к ряду 1:2:3:4, характерному для кубической примитивной и кубической объемно-центрированной решеток. Сделать однозначный выбор между двумя этими решетками в данном случае нельзя, так как значительное искажение решетки не позволяет сгруппировать $Q>Q_6$. Однако более вероятна примитивная ячейка, так как отсутствуют линии в районе $7Q_1=4400$.

В этом случае индексы линий в исходной ячейке будут 100(1), 110(2), 111(2), 200(1) (в скобках указано число линий после искажения). Небольшое число линий, на которые расщепляются линии исходной ячейки, позволяет ограничить возможные типы искажений тетрагональным, тригональным и ромбическим. Из табл. 17 видно, что тетрагональное и ромбическое искажение маловероятно (во всех случаях должны расщепляться линии с индексами 100 и 200 и не должна расщепляться линия 111). Тригональная решетка является единственно возможной.

Из таблицы 27 выписываем индексы первых линий:

Индексы исходной ячейки	*Индексы тригональной ячейки*		
100	$10\bar{1}1$	(3) 100	633
	$01\bar{1}2$	(3) 80	1166
110	$11\bar{2}0$	(3) 80	1376
	0003	(1) 20	1605
111	$02\bar{2}1$	(3) 60	2005
200	$20\bar{2}2$	(3) 60	2530

Большая разница в интенсивностях линий 0003 и $02\bar{2}1$, обусловленная разными значениями множителя повторяемости, позволяет приписать менее яркой линии (Q_4) индекс 0003, а яркой (Q_5)—$02\bar{2}1$. Из этих линий можно приближенно вычислить Q_{001} и Q_{100} (178 и 457).

Из уравнения

$$Q_{hkl} = Q_{100}(h^2+k^2+hk) + Q_{001}l^2$$

находим индексы остальных линий (периодически уточняя Q_{100} и Q_{001}). Возможные комбинации индексов, соответствующих индексам примитивной кубической ячейки, находим с помощью матрицы перехода

	h_0 ×	k_0 ×	l_0 ×
$h =$	1	$\bar{1}$	0
$k =$	0	1	$\bar{1}$
$i =$	$\bar{1}$	0	1
$l =$	1	1	1

Например, линии с исходными индексами 311 в тригональной ячейке будут соответствовать линии с индексами: $311 \to 20\bar{2}5$, $31\bar{1} \to 22\bar{4}3$, $\bar{3}11 \to \bar{4}041 = 40\bar{4}1$. Остальные комбинации порядка и знаков индексов исходной ячейки приводят к одной из этих трех линий (так как возможные значения l: 3+1+1, 3+1—1 и 3—1—1;

а при одинаковых l будут равноценны hk). Этим трем комбинациям индексов будут соответствовать Q_{17}, Q_{20} и Q_{21} (табл. 29). Наиболее точные значения Q_{100} и Q_{001} находим из последних линий дебаеграммы и рассчитываем величины параметров решетки

$$a = 5{,}406 \pm 0{,}001k\text{X}, \qquad c = 7{,}506 \pm 0{,}004k\text{X}.$$

Мы рассмотрим еще один пример — индицирование методом гомологии ε-UO_3 (исходная решетка для этого случая не рассматривается в приводимых гомологических таблицах). Фаза

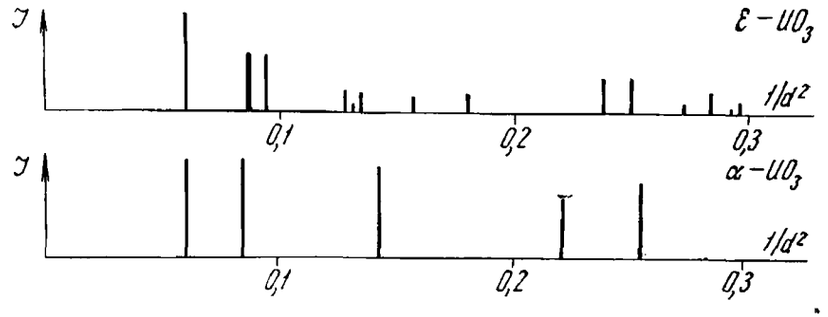


Рис. 36. Штрихдиаграммы α-UO_3 и ε-UO_3

ε-UO_3 получается окислением закиси-окиси урана при сравнительно низких температурах, и ее рентгенограмма обнаруживает некоторое сходство (рис. 36) с дебаеграммами исходной закиси-окиси урана и α-UO_3 (для последней характерна тригональная решетка с одним тяжелым атомом на ячейку).

Рассмотрим возможные типы искажения решетки α-UO_3 (ограничившись тремя первыми линиями 001, 100 и 101):

Тип искажения	*Число линий при искажении*		
	001	100	101
1) ромбический	1	2	2
2) моноклинный	1	2	3
3) »	1	2	4
4) »	1	3	3
5) триклинный	1	3	6
6) в случае ε-UO_3	1	2(3)	5(6)

При этом можно воспользоваться табл. 24 для гексагональной плотнейшей упаковки, имея в виду, что при искажении гексагональной решетки линии с индексами 002 и 001 не расщепляются, а индексы 100 и 101 возможны в случае гексагональной плотнейшей упаковки.

На рентгенограмме ε-UO_3 линия 100 расщепляется на две или три линии (одна из линий широкая), 101 — на 5 или 6 линий (одна широкая), что отвечает триклинному искажению. Возможные индексы этих линий находим в табл. 22: Q_2 и Q_3 отвечают

индексы 100, $1\bar{1}0$ и 010 (причем Q_2 — наложение двух линий). Расчет триклинной решетки проводится по формуле (33):

$$Q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + D_1hk + D_2kl + D_3hl$$

или (35):

$$Q_{hk0} = Ah^2 + Bk^2 + D_1hk.$$

Таблица 30

Индицирование дебаеграммы ε-UO_3

№ линии	*I*	$Q_э$**	*hkl*	$Q_в$ **
1	100	600	001	595
2	50*	863	100	849
			$1\bar{1}0$	871
3	50	943	010	941
4	20	1279	$01\bar{1}$	1277
5	10	1309	$10\bar{1}$	1306
6	20	1343	$1\bar{1}1$	1345
7	20	1585	$\bar{1}11$	1587
			101	1582
8	20	1797	011	1795
9	50	2382	002	2380
10	50	2500	$\bar{2}10$	2499
11	10	2716	110	2709
12	20*	2814	$1\bar{2}0$	2775
			$01\bar{2}$	2803
13	10	2960	$10\bar{2}$	2953
14	10	2989	$1\bar{2}1$	2990
15	10	3012	$1\bar{1}2$	3009

* Широкая линия.
** Даны значения $10^4/d^2$.

Приписываем Q_2 (табл. 30) индексы 100 и $1\bar{1}0$, а Q_3—010: $A=863$, $B=943$, $D=A+B-Q_2=943$. Отсюда $Q_{110}=A+B+D_1=2749\approx Q_{11}=2716$, а это сразу позволяет уточнить D_1, равное $(Q_{11}-Q_2)/2$, и A: $D_1=919$, $A=849$.

Находим значения Q, отвечающие индексам $10\bar{1}$, 101, $01\bar{1}$, 011, $\bar{1}1\bar{1}$, $11\bar{1}$. Для этого вычисляем суммы ($C=Q_1$): $A+C=1447$, $B+C=1536$, $Q_{110}+C=1466$ и находим среди Q_4—Q_8 такие пары, полусумма которых была бы близка к указанным величинам:

$$\frac{1}{2}(Q_5 + Q_7) = 1447; \qquad \frac{1}{2}(Q_4 + Q_8) = 1538;$$

$$\frac{1}{2}(Q_6 + Q_7) = 1464.$$

Поэтому Q_4—Q_8 можно приписать индексы, указанные в табл. 30, и вычислить D_2 и D_3. Для вычислений берется величина C, найденная из Q_{002}. Зная величины A, B, C, D_1, D_2, D_3, проводим индицирование всех линий дебаеграммы ε-UO_3.

Вычисление параметров решетки ε-UO_3 производится по формулам для триклинной сингонии (31), (32). Мы обозначали

$$A = a^{*2}; \quad B = b^{*2}; \quad C = c^{*2}; \quad D_1 = 2a^*b^* \cos\gamma^*;$$

$$D_2 = 2b^*c^* \cos\alpha^*; \qquad D_3 = 2a^*c^* \cos\beta^*.$$

Вычисляем по A, B, C, D_1, D_2, D_3 и приведенным формулам величины параметров обратной решетки a^*, b^*, c^*, а также косинусы и синусы углов α^*, β^*, γ^*, а затем рассчитываем величины параметров прямой решетки a, b, c, α, β, γ по формулам (31). Для ε-UO_3 получаем $a = 4{,}002$ Å; $b = 3{,}841$ Å; $c = 4{,}165$ Å, $\alpha = 98°17'$, $\beta = 90°33'$, $\gamma = 120°28'$.

Экспериментальное значение плотности $\rho_э = 8{,}54$ хорошо согласуется с вычисленным $\rho_в = 8{,}73$ при $Z = 1$. Поскольку на ячейку приходится один атом с большим порядковым номером, должны присутствовать линии со всеми возможными индексами, что и наблюдается в действительности.

На примере $Ce_2(WO_4)_3$ можно показать приблизительную схему поисков типа сверхструктуры (в двух предыдущих случаях сверхструктура отсутствовала). Сравнение рентгенограмм $Ce_2(WO_4)_3$ и $SrWO_4$ показывает, что рентгенограмма $Ce_2(WO_4)_3$ может рассматриваться как усложненная рентгенограмма $SrWO_4$. Вследствие искажения структуры типа шеелита почти все яркие линии, соответствующие линиям $SrWO_4$, на рентгенограмме $Ce_2(WO_4)_3$ расщеплены. Можно было предполагать, что это искажение связано с упорядочением катионных вакансий в вольфрамате церия. Значения $Q_э$ для $Ce_2(WO_4)_3$ приведены в табл. 31. Пространственная группа в случае структуры шеелита $I4_1/a$. Поэтому возможны только два типа искажения: моноклинное (пространственная группа $I2_1/c$, если сохраняется прежняя ориентация векторов решетки) и триклинное. Переход к ромбической ячейке невозможен, так как дифракционный класс не $4/mmm$, а $4/m$. Группы линий, отвечающих первым ярким линиям шеелита, определяются довольно легко: $101 - Q_5$; $112 - Q_{11}$ и Q_{13}; $004 - Q_{14}$; $200 - Q_{18}$ и Q_{19}. В случае моноклинного искажения линия 112 должна расщепляться на две, в случае триклинного — на четыре линии, т. е. более вероятно моноклинное искажение. Названия векторов a и c могут быть выбраны произвольно, угол

Таблица 31

Индицирование рентгенограммы $Ce_2(WO_4)_3$

№	I	$Q_э$	hkl шеелита	hkl субъячейки	hkl	Q_b
1	20	258	—	—	110, $11\bar{1}$	259; 258
2	10	280	—	—	020	292
3	30	337	—	—	002	337
4	10	373	—	—	021	376
5	40	425	101	110, 011	111, $11\bar{2}$	429; 425
6	10	631	—	—	022	629
7	5	739	—	—	200, $20\bar{2}$	745; 739
8	20	759	—	—	$11\bar{3}$	760
9	20	764	—	—	112	768
10	10	845	—	—	130, $13\bar{1}$	844, 842
11	100	945	112	$12\bar{1}$	$22\bar{1}$	950
12	20	1012	103	130, 031	131, $13\bar{2}$	1013, 1009
13	80	1048	112	121	023	1050
14	40	1168	004	004	040	1168
15	5	1283	—	—	$22\bar{3}$	1281
16	10	1287	—	—	221	1292
17	20	1343	—	—	004, $13\bar{3}$, 132	1347, 1347, 1349
18	30	1403	200	200	$20\bar{4}$	1407
19	20	1425	200	002	202	1424
20	10	1503	—	—	042	1505
21	10	1736	211	$21\bar{1}$, $11\bar{2}$	$31\bar{1}$, 310	1735, 1747
22	5	1853	—	—	133, $13\bar{4}$	1858, 1848
23	5	1912	—	—	051,240, $24\bar{2}$	1909, 1913, 1907
24	10	1927	211	211, 112	043, $11\bar{5}$	1926, 1934
25	5	2015	—	—	150, $15\bar{1}$	2012, 2010
26	5	2066	—	—	$31\bar{4}$	2067
27	5	2087	—	—	311	2087
28	5	2161	—	—	241, $24\bar{3}$, $\bar{3}31$	2168, 2157, 2160
29	5	2173	105	150, 051	$15\bar{2}$, 151	2176, 2181
30	5	2396	—	—	025	2397
31	10	2518	213	231, 132	152, $13\bar{5}$, 044	2519, 2520, 2516
32	30	2579	204	240	$24\bar{4}$, $31\bar{5}$	2575, 2575
33	30	2597	204	042	312, 242	2599, 2592
34	30	2627	220	$20\bar{2}$	060, $40\bar{2}$	2628, 2628
35	5	2654	—	—	$33\bar{4}$	2651
36	5	2676	—	—	331	2674
37	10	2773	—	—	204, $11\bar{6}$	2778, 2776
38	5	2788	—	—	115	2792
39	5	2973	—	—	062, 400	2965, 2976

$\beta > 90°$, т. е. Q_{11} следует приписать индекс $12\bar{1}$, Q_{13} — индекс 121. Зная индексы Q_{11}, Q_{13}, Q_{14}, Q_{18} и Q_{19}, можно рассчитать приближенные значения A, B, C и D и выделить остальные линии, соответствующие шеелитоподобной структуре (они отмечены в таблице).

После индицирования основных линий и определения параметров субъячейки необходимо попытаться определить тип сверхструктуры.

В первую очередь следует рассмотреть типы сверхструктур, приводящие к увеличению объема ячейки в три раза. Поскольку фиксировано только направление вектора b моноклинной ячейки, следует при этом рассмотреть и сверхструктуры, связанные с изменением ориентации векторов a и c. Прежде всего целесообразно выяснить, увеличен ли период b. Для этого необходимо знать, существуют ли значения Q, удовлетворяющие уравнению $Q_{hkl} \approx Q_{hk_1l} + B\frac{k^2 - k_1^2}{n^2}$ как с параметром, соответствующим субъячейке, так и с уменьшенным в n^2 раз. В качестве Q_{hkl} нужно проверить все линии, не относящиеся к субъячейке, начиная с Q_1. Находим $Q_3 = Q_1 + B$; $Q_{10} = Q_1 + 8B$; $Q_{25} = Q_1 + 24B$. Таким образом, наиболее вероятно, что Q_1 имеет индекс $h1l$, Q_{10} — $h3l$, Q_{25} — $h5l$. Если принять во внимание первое равенство, то Q_1 следует приписать индекс $h0l$, а Q_3 — $h1l$, но это кажется менее вероятным, так как других членов подобного ряда нет, да и разность $Q_3 - (Q_1 + B)$ несколько больше ошибки промера. Аналогичные ряды с $B' = \frac{B}{9}$ включают небольшое число Q. Можно сделать вывод, что параметр B в истинной ячейке и субъячейке один и тот же. Увеличение объема в три раза имеет место в случае следующих преобразований векторов ячейки ($\mathbf{a}_0$ и $\mathbf{b}_0$ — векторы субъячейки):

1) $\mathbf{a} = 3\mathbf{a}_0$, $\mathbf{c} = \mathbf{c}_0$; 2) $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0$, $\mathbf{c} = 3\mathbf{c}_0$; 3) $\mathbf{a} = -\mathbf{a}_0 + \mathbf{c}_0$, $\mathbf{c} = 2\mathbf{a}_0 + \mathbf{c}_0$; 4) $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{c}_0$, $\mathbf{c} = -\mathbf{a}_0 + 2\mathbf{c}_0$.

Необходимо проверить возможность индицирования в предположении одного из этих вариантов. Проверка показывает, что все линии рентгенограммы удается проиндицировать, приняв третий вариант (табл. 31). Указанные варианты соответствуют различным типам чередования занятых катионных позиций и вакансий по различным направлениям. Параметры элементарной ячейки $a = 7{,}817 \pm 003$ Å; $b = 11{,}724 \pm 0{,}007$ Å; $c = 11{,}629 \pm 0{,}007$ Å; $\beta = 110°{,}03 \pm 0{,}°04$; $\rho_э = 6{,}77$; $\rho_в = 6{,}75$; $Z = 4$; пространственная группа $C2/c$, так как для hkl $h+k=2n$; для $h0l$ $l=2n$. Эта пространственная группа согласуется и с исходной пространственной группой структуры шеелита.

Преимущество метода гомологии перед другими методами индицирования дебаеграмм в том, что обычно удается установить

и модель структуры (иногда грубую), т. е. используются не только значения межплоскостных расстояний, но и значения интенсивностей линий. Интенсивность сверхструктурных линий может быть значительно меньше интенсивности линий, индицирующихся в субъячейке. Поэтому и количество этих линий может быть значительно меньше теоретически возможного. Однако надежность индицирования в значительной степени определяется правильным определением параметров субъячейки. Во всех приведенных примерах использование метода гомологии облегчалось тем, что при преобразовании индексов линий получаются только целочисленные значения новых индексов. Только в этом случае и сохраняется зависимость между числом линий и типом искажения.

На примере Ti_5O_9 мы уже указывали, что возможны случаи, когда узлы исходной и конечной решеток совпадают только частично и иногда получаются нецелочисленные значения индексов. Это приводит к появлению дополнительных ярких линий, интервал Q, в котором расположена группа линий, соответствующая одной первоначальной линии, также резко расширяется, что затрудняет сопоставление рентгенограмм соединений с идеальной структурой и гомологов (особенно для первых членов гомологических рядов). В качестве примера ниже (табл. 32) сопоставлены рентгенометрические данные для рутила, TiO_2 и Ti_9O_{17}, члена гомологического ряда Ti_nO_{2n-1} с $n=9$. Матрица преобразования векторов ячейки имеет вид

$$\begin{Vmatrix} \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ \frac{n-3}{2} & \frac{2-n}{2} & \frac{6-n}{2} \end{Vmatrix} \qquad \begin{Vmatrix} \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 3 & -\frac{7}{2} & -\frac{3}{2} \end{Vmatrix}$$

для нечетных n для $n = 9$.

Это позволяет рассчитать индексы линий в случае Ti_9O_{17}. Если бы имело место триклинное искажение тетрагональной ячейки рутила без смещения узла ячейки в междоузлие, то вместо одиночных линий рутила с индексами 110, 101, 200 и 111 должно появиться соответственно 2, 4, 2 и 4 линии, на самом деле их больше. Особенно показателен случай первой из этих линий, довольно далеко отстоящей от других, что позволяет легко выделить соответствующую ей группу линий Ti_9O_{17}. В районе линии 110 рутила имеются четыре яркие линии вместо двух. Это может служить указанием на то, что при преобразовании ячейки получаются нецелочисленные значения индексов. Индицирование подобной рентгенограммы вряд ли возможно без привлечения дополнительных данных.

Такие недостающие сведения были получены при изучении монокристаллов Ti_5O_9, что позволило найти ключ к остальным членам гомологического ряда. В случае более простых структур,

Таблица 32

Сопоставление рентгенограмм TiO_2 (рутил) и Ti_9O_{17}*

TiO_2			Ti_9O_{17}				
I	$\sin^2\vartheta \cdot 10^5$	hkl	I	$\sin^2\vartheta_э \cdot 10^5$	hkl рутила	hkl	$\sin^2\vartheta_в \cdot 10^5$
			осл	2 380	—	$10\bar{4}$	2 373
			осл	3 139	—	$10\bar{5}$	3 132
			я	4 453	$\bar{1}10$	$10\bar{6}$	4 447
			сл	5 277	—	$\bar{1}21$	5 268
			я	5 310	110	$1\bar{2}0$	5 317
100	5 634	110	*сл*	5 777	—	$02\bar{4}$	5 770
						$\bar{1}22$	5 773
			я	5 927	110	$1\bar{2}1$	5 921
			я	6 311	$\bar{1}10$	$10\bar{7}$	6 317
			осл	6 969	—	020	6 972
			осл	7 077	—	$1\bar{2}2$	7 080
			я	8 661	101	021	8 659
			я	9 091	$\bar{1}01$	$20\bar{5}$	9 092
			я	9 464	$0\bar{1}1$	102	9 464
41	9 576	101	*я*	9 590	011	$12\bar{5}$	9 590
			сл	10 071	$\bar{1}01$	$20\bar{4}$	10 068
			ср	10 697	020	$02\bar{7}$	10 695
			ср	10 903	101	022	10 902
			сл	11 028	200	$\bar{2}26$	11 030
7	11 955	200	*ср*	12 137	$\bar{1}11$	$21\bar{8}$	12 129
22	12 447	111	*я*	12 235	$1\bar{1}1$	015	12 203
					$11\bar{1}$	$\bar{2}11$	12 240
			я	12 574	111	$03\bar{2}$	12 567

* Данные взяты из ASTM и статьи S. Andersson, L. Jahnberg. «Arkiv för Kemi», 21, № 39, 1963.

производных от ReO_3, подобную задачу можно в принципе решить без использования монокристаллов, так как при этом симметрия ячеек обычно не ниже моноклинной. В таких случаях определение матрицы преобразования векторов ячейки позволяет определить размеры блоков ReO_3.

Мы не рассматриваем многочисленные программы индицирования рентгенограмм для ЭВМ. Они обычно основаны на одном из двух принципов: 1) перебор индексов для первых линий и попытка индицирования на основе полученных данных остальных линий рентгенограммы [5]; 2) использование принципа метода Ито. Возможные трудности применения второго принципа рассмотрены выше. В первом случае основная проблема — неоднозначность индицирования, трудность выбора правильного варианта. Таким образом, применение ЭВМ не снимает принципиальных трудностей в индицировании рентгенограмм порошка.

§ 8. ПОЛИТИПИЯ. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕНТГЕНОГРАММ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР СО СЛОЖНЫМ ХАРАКТЕРОМ ЧЕРЕДОВАНИЯ СЛОЕВ

Значительное число структур неорганических соединений построено по принципу плотнейшей упаковки атомов или ионов. Известны два основных типа плотнейших упаковок: кубическая (трехслойная) и гексагональная (двухслойная) и большое количество многослойных плотнейших упаковок, которые можно рассматривать как комбинации этих двух. Специфика структуры может определяться типом плотнейшей упаковки и характером заполнения пустот плотнейшей упаковки, образуемой атомами одного сорта, атомами другого сорта, обычно меньшими по размеру.

Различные типы плотнейших упаковок и типы сверхструктур, обусловленных различным характером заполнения пустот и различным соотношением между числом атомов, дающих плотнейшую упаковку, и числом атомов, размещающихся в пустотах, рассмотрены в монографии Н. В. Белова [8].

Многие полиморфные модификации различаются только типом чередования слоев плотнейшей упаковки, например, модификаций металлов с кубической и гексагональной плотно упакованной структурами, модификации иодида кадмия, сульфида цинка, карборунда и т. д. При заданных давлении и температуре обычно только одна из этих модификаций является термодинамически стабильной, а остальные существуют в этих условиях вследствие ничтожной скорости превращения в стабильное состояние. В некоторых случаях образуются модификации с очень сложными, многослойными упаковками. Эти модификации называются политипными. Склонность к политипии особенно четко выражена у слоистых структур. При политипии существует дальний порядок в чередовании слоев, и этим политипия отличается от дефектов упаковки, когда дальний порядок отсутствует. Некоторые способы синтеза кристаллов (конденсация паров, транспортные реак-

ции) особенно часто сопровождаются образованием политипных форм. Образование дефектов упаковки очень часто имеет место при механическом воздействии на вещество, например, при сухом растирании. Наиболее детально этот процесс изучен на примере кобальта и сульфида цинка, когда количество дефектов упаковки очень велико. При образовании дефектов упаковки происходит размытие линий с определенными индексами, а при образовании политипных модификаций вблизи этих линий появляются дополнительные, обычно более слабые. Встречаются, хотя и редко, модификации с полностью неупорядоченным наложением слоев, и в этом случае на рентгенограммах наблюдаются только размытые линии, отвечающие отражениям от плоскостей, параллельных слоям, так как расстояние между слоями практически неизменно.

При индицировании рентгенограмм порошка политипных модификаций полезно иметь в виду, что индексы дополнительных линий относятся к тому же типу, что и индексы основных линий, ближайших к дополнительным. Например, в случае ZnS дополнительные узлы обратной решетки возникают вблизи узлов типа $10l$. На рентгенограмме порошка — в первую очередь вблизи линий 100 и 101 гексагональной модификации и 101 и 102 кубической (индексы даны в гексагональной ячейке). Положение и относительная интенсивность линий hhl не изменяются.

В качестве примера можно привести (табл. 33) рентгенограмму ZnS (ASTM, 12—688). Слойность упаковки легче всего определяется, конечно, по монокристаллам, но можно попытаться сделать это и методом порошка.

Основная трудность применения этого метода заключается в том, что в поликристаллическом образце присутствует, как правило, смесь нескольких модификаций, отличающихся друг от друга слойностью упаковки.

Так, рассматриваемый образец ZnS представлял собой смесь в основном 10- и 8-слойных модификаций с примесью сфалерита, трехслойной модификации. У сфалерита линии 100 нет, а у вюртцита она является одной из ярких. Поскольку в случае многослойных упаковок можно выделить блоки двухслойные (вюртцитные) и трехслойные (сфалеритные), интенсивность линии 100 у политипов будет значительно ниже, чем в случае двухслойной упаковки. Дополнительные линии возникнут вблизи линий $10l$ двух- и трехслойных модификаций. Если мы имеем дело с n-слойной упаковкой, то индексы l дополнительных линий будут ближайшими целыми числами к $n/2$, $n/3$, $2n/3$, $3n/2$, так как это индексы узлов обратной решетки вюртцитной и сфалеритной модификаций, выраженные в параметрах n-слойной модификации.

Значение n может быть определено из величины Q_{10l} ближайшего к Q_{100}, так как $C=Q_{00n}/n^2$, а $Q_{00n}=Q_{002}$ вюртцита: $(Q_{10l}-Q_{100})/Q_{00n}=l^2/n^2$. Для однозначного определения n необходимо рассмотреть несколько подобных соотношений, так как

Таблица 33

Интерпретация рентгенограммы смеси политипных модификаций ZnS

№	I	$Q_э$	10-слойная модификация		8-слойная модификация		Вюртцит		Сфалерит	
			hkl	Q_b	hkl	Q_b	I	hkl	I	hkl
1	2	913	100	914	100	914	100	100	—	—
2	6	941	102	955	—	—	—	—	—	—
3	4	977	—	—	102	978	—	—	—	—
4	2	1001	103	1006	—	—	—	—	—	—
5	100	1027	0.0.10	1027	008	1027	86	002	100	003, 011
6	4	1047	—	—	103	1058	—	—	—	—
7	4	1075	104	1078	—	—	—	—	—	—
8	6	1165	105	1171	104	1171	84	101	—	—
9	2	1267	106	1284	—	—	—	—	—	—
10	2	1313	—	—	105	1315	—	—	—	—
11	4	1362*	—	—	—	—	—	—	10	102
12	2	1413	107	1418	—	—	—	—	—	—
13	2	1468	—	—	106	1492	—	—	—	—
14	2	1575	108	1571	—	—	—	—	—	—
15	2	1613	—	—	107	1700	—	—	—	—
16	2	2311	1012	2392	—	—	—	—	—	—
17	2	2559	—	—	1010	2519	—	—	—	—
18	2	2665	1013	2649	—	—	—	—	—	—
19	50	2741**	110	2742	110	2742	74	110	51	104, 110
20	2	2857	—	—	1011	2857	—	—	—	—
21	2	2950	1014	2929	—	—	—	—	—	—
22	4	3243	1015	3225	1012	3225	52	103	—	—
23	2	3552	1016	3544	—	—	—	—	—	—
24	2	3678	201	3666	201	3672	—	—	—	—
25	35	3782	1110	3769	118	3769	45	112	30	105, 113 201

* Линия сфалерита.
** Исправлена по d_{220}.

l и n могут иметь общий множитель. Необходимо также достаточно точно знать величины Q. Так, если мы возьмем данные табл. 33, то найдем: $(Q_2-Q_1)/Q_5={}^1/_{37}$. Можно сделать вывод, что мы имеем дело с 6- или 12-слойной модификацией. Однако проверка этого варианта показывает, что только немногие линии индицируются при таком предположении. Отношение ${}^1/_{37}$ достаточно близко к отношениям ${}^1/_{25}$ и ${}^4/_{121}$. Поэтому полезно проверить возможность 10- и 11-слойных упаковок. С предположением о 10-слойной упаковке согласуется и значение Q_4: $(Q_4-Q_1)/Q_5={}^{8,6}/_{100}\approx{}^9/_{100}$. К 10-слойной упаковке относится и значительное число других линий, но не все. Поэтому приходится предположить присутствие в образце еще одной политипной модификации. Первая относящаяся только к этой модификации линия — Q_3. Из соотношения $(Q_3-Q_1)/Q_5={}^1/_{16}$ можно сделать вывод, что вторая модификация является 4-, 8- или 12-слойной. Наилучшим

является предположение о 8-слойной модификации: оно позволяет проиндицировать оставшиеся линии. Линиям 101, 102, 104 сфалерита соответствуют линии 103, 104, 106, 107 10-слойной модификации и 102, 103, 105, 106, 1010, 1011 — 8-слойной. Достаточно ясно видны и трудности интерпретации подобных рентгенограмм— требуется хорошее качество исходного экспериментального материала, а получить его очень трудно, так как число линий на рентгенограмме велико, они не всегда хорошо разрешаются, особенно линии, ближайшие к линии 100 вюртцита, наиболее важные для определения n.

Несколько напоминает политипию случай образования серии дискретных фаз со слоистой структурой. Положение части линий при этом также остается неизменным, а при сравнительно малых углах появляется несколько дополнительных линий, имеющих однотипные индексы. Как и в случае политипии разность Q этих линий должна быть связана с величиной большого периода, например c, соотношением $\Delta Q = \frac{1}{c^2}(l_2^2 - l_1^2)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии, гл. 6—10. М., ИЛ, 1961.
2. De Wolff P. M. «Acta Cryst.», **10**, No. 9, 590, 1957.
3. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолиздат, 1957.
4. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.
5. Iamard C., Taupin D., Guinier A. «Bull. Soc. Franc. Miner., Crist.», **89**, 312, 1966.
6. De Wolff P. M. «I. Appl. Cryst.», **1**, 108, 1968.
7. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., «Мир», 1972.
8. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947.

ГЛАВА VI

МОНОКРИСТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В РЕНТГЕНОФАЗОВОМ АНАЛИЗЕ

В этой главе мы рассмотрим некоторые виды съемки монокристаллов и использование полученных результатов в рентгенофазовом анализе. Если кристаллы исследуемого вещества принадлежат к низшим сингониям и имеют большие параметры элементарных ячеек, индицирование линий порошкограмм становится вряд ли разрешимой задачей и результаты индицирования будут неоднозначными. В этом случае необходимо использование монокристальных методов для определения параметров элементарных ячеек.

Исследование монокристаллов того или иного соединения обычно включает следующие этапы:

1. Выбор монокристалла и съемка его в камере типа РКОП.
2. Определение параметров ячейки по рентгенограммам качания, выбор элементарной ячейки и трансляционной группы в соответствии с правилами Браве.
3. Выбор направления для съемки рентгенгониометрическим методом и юстировка кристалла в камере РКУ (если необходимо, то с переклейкой его).
4. Съемка на рентгенгониометре, определение пространственной группы и индицирование линий рентгенограммы с использованием данных о положении и интенсивностях рефлексов на рентгенограммах разверток слоевых линий.

§ 1. ВЫБОР МОНОКРИСТАЛЛА И СЪЕМКА В КАМЕРЕ РКОП

В большинстве случаев, особенно при исследовании систем в конденсированном состоянии, приходится иметь дело с неограненными кристаллами («кристаллическими обломками»), что осложняет работу и требует использования рентгеновских методов юстировки.

Выбор монокристалла для съемки осуществляется обычно с помощью бинокулярной лупы с увеличением порядка $\times 25$, $\times 150$.

К выбираемому монокристаллу предъявляются следующие требования:

а) он должен быть чистым, без заметных трещин и внутренних дефектов;

б) размеры кристалла должны быть не более 0,5 мм и не менее 0,1—0,05 мм;

в) желательно выбирать кристаллы, имеющие хотя бы намек на внешнюю огранку, что в дальнейшем облегчит работу с ними.

Следует отметить, что во многих случаях визуально отобранный кристалл, не имеющий видимых дефектов, оказывается непригодным для исследования, поэтому окончательный вывод о его качестве делается только после съемки кристалла в камере РКОП.

Отобранный кристалл приклеивается к усику из стекла «пирекс» диаметром 0,05—0,1 мм. Для этого используется быстрозасыхающий вязкий клей БФ или смесь специального несохнущего клея [1], цапонлака и амилацетата. Гигроскопичные монокристаллы могут быть помещены в тонкостенные запаянные капилляры, а малогигроскопичные достаточно покрыть тонкой оболочкой используемого клея.

При отборе монокристалла необходимо обращать особое внимание на его габитус. Если, например, монокристалл изучаемого вещества имеет вид иголки, то в большинстве случаев один из периодов ячейки (часто наименьший) направлен вдоль оси иголки. У пластинчатых кристаллов направление одного из векторов ячейки часто совпадает с нормалью к поверхности пластинки. Приклеив кристалл так, чтобы предполагаемое важное направление в кристалле было параллельно оси вращения (усику), мы значительно облегчим дальнейшую юстировку.

Усик с приклеенным монокристаллом закрепляется на гониометрической головке, которая устанавливается в камере РКОП (РКОП-А). После выбора диафрагмы проводится центрировка кристалла (при наблюдении через отверстие диафрагмы кристалл не смещается как при вращении диска вокруг его оси, так и при перемещении диска с держателем вдоль дуги, а также при качании дуги вокруг ее *оси* вращения). Центрировка осуществляется с помощью двух специальных винтов на основании головки. Далее дуга фиксируется в положении, при котором ее плоскость перпендикулярна первичному пучку, держатель с барабаном устанавливаются в положении, соответствующем 90° по шкале дуги. Угол вращения барабана при этом может быть произвольным. Такая установка кристалла необходима для правильного построения гномостереографической проекции. Обычно снимают три лауэграммы в положениях барабана 0°, 60° и 120°, что дает возможность получить наиболее полную дифракционную картину.

[1] Такой клей может быть приготовлен длительным нагреванием смеси равных количеств канифоли и растительного масла, до прекращения выделения газообразных продуктов.

Если на полученных лауэграммах рефлексы точечные, однородные и располагаются не хаотично, а по правильным геометрическим линиям: прямым, гиперболам, параболам, эллипсам и окружностям, то кристалл может быть использован в дальнейшей работе. Если некоторые рефлексы состоят из двух или более пятен, не располагающихся на правильной линии (это особенно относится к рефлексам, находящимся на пересечении нескольких правильных кривых), кристалл представляет собой сросток нескольких, меньших по размеру, кристаллов. Это часто наблюдается при изучении кристаллов, обладающих спайностью. Правильные двойники типа право-левовращающего кварца нередко могут быть приняты за качественные монокристаллы, однако при дальнейшем изучении на других камерах их сдвойникованность становится заметной.

При хаотичной дифракционной картине с большим количеством рефлексов можно с уверенностью считать отобранный кристалл поликристаллическим образованием.

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЯЧЕЙКИ И ДИФРАКЦИОННОГО КЛАССА

По данным трех лауэграмм, полученных от качественного монокристалла, строятся гномостереографические проекции, которые затем объединяются в сводную проекцию. Сводная стереографическая проекция включает в себя почти полную дифракционную картину изучаемого кристалла. С помощью сетки Вульфа определяются положения важнейших направлений как в обратной, так и в прямой решетке исследуемого кристалла. Затем производится съемка рентгенограмм качания, причем кристалл ориентируется по дуге и барабану таким образом, чтобы ось вращения кристалла и выбранное по проекции важное направление совпали. Работа с камерами типа РКОП детально рассмотрена в [1, 2].

Затем проводится анализ полученных рентгенограмм качания. На рентгенограмме качания рефлексы будут располагаться на параллельных линиях, одна из которых (нулевая слоевая линия) проходит через след первичного пучка. Величина периода идентичности определяется по формуле

$$T = n\lambda \sqrt{1 + \frac{R^2}{l_n^2}},$$

где T — величина периода в Å, λ — длина волны используемого излучения в Å, R—расстояние от кристалла до пленки в мм (в камерах РКОП-А R^2=818 мм^2), l_n—расстояние между слоевыми линиями в мм, n—номер линии.

По виду рентгенограммы качания можно судить о симметрии кристаллов. Если рентгенограмма качания характеризуется нали-

чием плоскости зеркального отражения, проходящей через нулевую слоевую линию (интенсивности симметричных рефлексов обязаны совпадать), то параллельно оси вращения в кристалле проходит ось симметрии четного порядка или нормаль к плоскости симметрии. С помощью сетки Вульфа определяются углы между найденными векторами ячейки и выбирается элементарная ячейка в соответствии с правилами Браве. Во избежание неправильного выбора элементарной ячейки и для определения трансляционной группы необходимо иметь также рентгенограммы качания вокруг граневых и телесных диагоналей. Нужно обращать внимание и на соотношение размеров полученных векторов ячейки.

§ 3. ЮСТИРОВКА КРИСТАЛЛА

Перед юстировкой кристалла в случае необходимости производится его переклейка таким образом, чтобы выбранное для съемки направление отклонялось бы не более чем на 10° от оси вращения (оси гониометрической головки). После этого головка с кристаллом закрепляется в камере и производится съемка двух рентгенограмм Лауэ или качания. Одна из дуг гониометрической головки должна быть параллельна пучку рентгеновских лучей (рис. 37). Съемка (на одну и ту же пленку) производится в одном положении, а затем барабан поворачивается на 180° и кристалл снимается во втором положении (с экспозицией, в 3—4 раза большей). При закладке пленки необходимо отмечать ее положение, надписывая ту сторону, которая обращена к стенке камеры.

Полученная таким способом рентгенограмма устанавливается так, чтобы надпись находилась со стороны экспериментатора, а область малых углов отражения — слева (рис. 38). Далее производится промер рентгенограммы. Выбираются пары симметричных пятен (например A и A_1, B и B_1) и измеряются расстояния между ними и углы отражения θ для каждой пары. Обозначим расстояния между парой A и A_1, B и B_1 через y_1 и y_2. Углы поворота рассчитываются по следующим формулам:

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{10(\vec{y_1} + \vec{y_2})}{\sin 2\theta}; \qquad (40)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{20(\vec{y_1} - \vec{y_2})}{\sin^2 \theta}. \qquad (41)$$

Лучше использовать векторные значения y_n, считая направление вектора от слабого пятна к сильному. Направление вектора снизу вверх будем считать положительным.

В этом случае знаки углов поворота кристалла по обеим дугам головки для совмещения выбранного направления с осью вращения определяются следующим образом. На рис. 37 кристалл

установлен в положении большей экспозиции. Если $\varepsilon_{\parallel}$ имеет положительный знак, то кристалл смещают по дуге, параллельной пучку, на величину этой поправки в направлении, обозначенном «+».

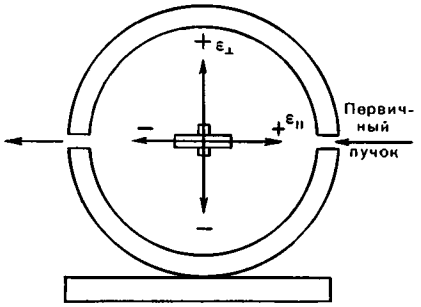


Рис. 37. Юстировка кристалла в камере РКУ по двум лауэграммам

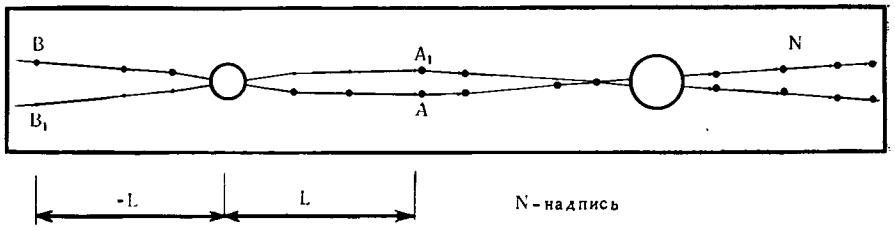


Рис. 38. Расчет юстировочных углов

Для более точной юстировки можно использовать несколько пар симметричных пятен.

Рассмотрим пример:

$$y_1 = -1{,}2 \text{ мм}; \quad y_2 = 3{,}8 \text{ мм}; \quad L = 39 \text{ мм};$$

$$\theta = 26°; \quad \sin^2\theta = 0{,}192; \quad \sin 2\theta = 0{,}788;$$

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{10(-1{,}2 + 3{,}8)}{0{,}192} = 104'$$

(передвинуть кристалл вправо на рис. 37),

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{20(-1{,}2 - 3{,}8)}{0{,}788} = -120'$$

(вниз по вертикальной дуге на рис. 37).

Подобный метод юстировки является видоизменением метода, описанного в [3], и позволяет производить точную юстировку с первого раза.

После проведения юстировки необходимо снять рентгенограмму вращения для более точного определения периода, вокруг которого вращается кристалл.

§ 4. РАБОТА С КАМЕРОЙ КФОР-4

Рентгенограммы, полученные в камере фотографирования обратной решетки (КФОР), представляют собой неискаженные изображения узловых сеток обратной решетки, например, при съемке вокруг оси c—hkn, перпендикулярных оси вращения кристалла. Условия для съемки рентгенограммы развертки слоевой линии hkn задаются уравнениями

$$\sin\mu_n = \sin\mu_0 - \frac{n\lambda}{T}, \qquad \Delta_n = \Delta_0 \frac{\cos\mu_n}{\cos\mu_0},$$

где μ_n — угол поворота оси вращения относительно первичного пучка рентгеновских лучей; μ_0 — величина постоянная для каждой камеры КФОР; Δ_n — величина смещения оси вращения кассеты с пленкой относительно оси вращения кристалла; Δ_0 — также параметр камеры; n — номер слоевой линии hkn, рентгенограмму которой надо получить; λ — длина волны используемого излучения (в Å); T — величина периода прямой решетки, вокруг которого производится вращение (в Å).

Если ось вращения совпадает с ортогональным направлением кристалла: ось b моноклинной, ось c тригональной или гексагональной ячеек, любая из осей a, b, c ромбической, тетрагональной, кубической ячеек, точки, соответствующие узлам типа $[[00n]]$, будут располагаться строго в центре рентгенограмм разверток слоевых линий, т. е. для воссоздания обратной решетки достаточно совместить центры кфорограмм и повернуть их относительно друг друга так, чтобы пятна одной рентгенограммы находились над пятнами другой либо в середине промежутка между ними. При рассмотрении наложенных таким образом кфорограмм видно, что рефлексы на них располагаются на параллельных, равноотстоящих линиях и рефлексы на этих линиях находятся на равных или кратных друг другу расстояниях.

Если ось вращения кристалла параллельна вектору элементарной ячейки, но не параллельна одноименному вектору обратной решетки, то на кфорограммах n-й слоевой линии точка, соответствующая узлу обратной решетки $[[00n]]$, будет смещена из центра кфорограммы, однако совмещение рентгенограмм для воссоздания картины обратной решетки также возможно. При этом совмещают два любых рефлекса из обеих пленок и вращением добиваются совпадения эквивалентных трансляций. Затем путем параллельного сдвига совмещают центры обеих кфорограмм. При этом $[[000]]$ совпадает с центром рентгенограммы развертки слоевой линии $hk0$, а величина смещения $[[001]]$ в $hk1$ равна δ мм. На развертке типа hkn она будет равна $n\delta$ мм и направление смещения сохранится. Величина и направление смещения могут быть также рассчитаны, исходя из параметров решеток [1].

Совместное рассмотрение двух кфорограмм необходимо потому, что систематические погасания приводят к исчезновению части узлов обратной решетки. В соответствии с правилами Браве производится выбор векторов обратной решетки. Симметрия выбранной ячейки должна соответствовать симметрии кфорограмм, и обратная решетка должна быть примитивной, т. е. все пятна должны лежать в узлах обратной решетки.

Индицирование кфорограммы не представляет труда. Один из индексов определяется номером слоевой линии. Узловые ряды $h00$, $0k0$, $00l$ совпадают по направлению с векторами ячейки, и расстояние от центра узловой сетки до пятен типа $h00$ и т. д. соответственно равно ha^* и т. д. Это позволяет определить индексы пятен на этих слоевых линиях. Все остальные пятна лежат на пересечениях узловых линий, параллельных узловым линиям $h00$, $0k0$, $00l$. Необходимо помнить, что в случае моноклинной сингонии выбирается обратная ячейка с острым углом β^*. Естественно, что узел с индексами hk должен лежать на пересечении прямой, параллельной оси x^* и проходящей через узел $h0$, и прямой, параллельной y^* и проходящей через узел $0k$.

Для определения дифракционного класса необходимо сопоставить интенсивности пятен, индексы которых различаются знаками или порядком (в случае средних и кубической сингоний). При этом в случае гексагональной сингонии удобно ввести индекс $i=-h-k$. Присутствие части элементов симметрии на некоторых кфорограммах очевидно, но для определения дифракционного класса этого иногда недостаточно. Так, для моноклинного кристалла характерно равенство интенсивностей пятен с индексами hkl, $h\bar{k}l$, $\bar{h}\bar{k}l$. Поэтому на каждой кфорограмме при съемке вокруг оси b пятна будут попарно связаны центром симметрии (hkl и $\bar{h}kl$). В случае триклинного кристалла только $I(h0l)=I(\bar{h}0\bar{l})$, но в общем случае равенство $I(hkl)$ и $I(\bar{h}k\bar{l})$ не соблюдается, хотя углы α и γ могут быть равны 90°.

Рассмотрение систематики погасаний, т. е. выяснение, при каких комбинациях индексов интенсивность пятен систематически равна нулю, позволяет определить дифракционную группу кристалла и его возможные пространственные группы.

На рис. 39 и 40 приведены кфорограммы нулевой и первой слоевых линий соединения $K_2Zn_2(MoO_4)_3$. На рисунках выделены узловые ряды $h00$, $00l$, $h10$ и $01l$. На рентгенограмме нулевой слоевой линии отсутствуют все узловые ряды с нечетным l, т. е. среди отражений $h0l$ могут быть только такие, у которых $l=2n$. У отражений типа $h1l$ систематических погасаний нет. На рентгенограмме

качания вокруг того же периода присутствовала плоскость симметрии (перпендикулярная оси качания). Таким образом, можно сделать вывод, что ячейка примитивная моноклинная, пространственные группы $P2/c$ или $P2_1/c$.

Выбранная элементарная ячейка $K_2Zn_2(MoO_4)_3$ показана на рентгенограммах $h0l$ и $h1l$ заштрихованным параллелограммом (см. рис. 39, 40).

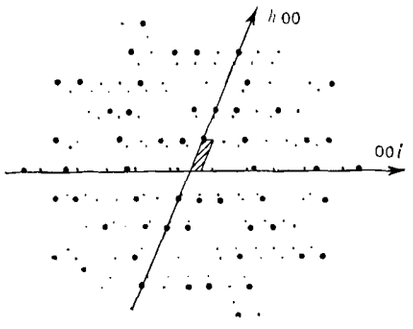


Рис. 39. Кфорограмма $K_2Zn_2(MoO_4)_3$, $h0l$

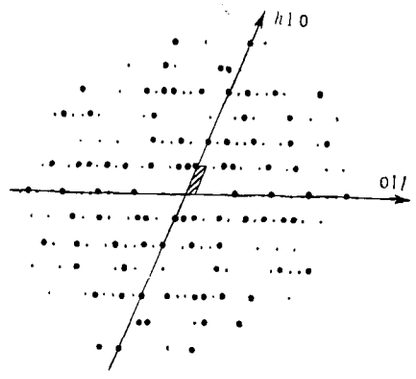


Рис. 40. Кфорограмма $K_2Zn_2(MoO_4)_3$, $h1l$

По формуле $1/d_{h0l}=kr_{h0l}$, где h, l—индексы рефлекса, r_{h0l}—расстояние от рефлекса до центра кфорограммы в мм, а к—коэффициент перевода, зависящий от параметров камеры и выбранного излучения[1], находятся величины векторов обратной решетки. Возведя их в квадрат и сравнивая с набором $1/d^2$ на рентгенограмме порошка, мы можем провести индицирование линий рентгенограммы порошка:

$$1/d^2_{hnl}=\frac{n^2}{T^2}+1/d^2_{hl};\qquad 1/d_{hl}=kr_{hl},$$

T(Å) — величина периода, вокруг которого производится вращение (в данном случае $T=b$); n — номер слоевой линии (в данном случае $n=k$).

Для более однозначного определения дифракционной и пространственной группы не хватает сведений о рефлексах типа $0k0$.

При съемке кфорограммы $0kl$ вокруг оси a было обнаружено, что индексы $0k0$ с нечетными k отсутствуют. Следовательно, пространственная группа кристалла $K_2Zn_2(MoO_4)_3$—$P2_1/c$. Данный пример показывает, что необходима съемка кристалла вокруг двух направлений. Величина периода, вокруг которого осуществляется вращение, вычисляется по формуле $T=\lambda\sqrt{1+\frac{1849}{l^2}}$,

[1] Для используемой щели $\mu_0=45°$ и CuK-излучения $k_{Cu}=0{,}0154$, для MoK-излучения $k_{Mo}=0{,}0330$.

где величины T, λ и l имеют тот же смысл, что и в случае камер РКОП. Теория принципов съемки в камере КФОР-4 подробно изложена в [2].

После выбора ячейки производится индицирование порошкограммы.

Индицирование рефлексов зоны $h0l$. Необходимо найти соответствие между пятнами на кфорограмме и линиями на порошкограмме.

На кфорограмме $h0l$ имеются пятна с минимальными Q_n 108(002), 228(100), 232($10\bar{2}$) и 465(102) с интенсивностями соответственно 11; 100; 90; 20. На рентгенограмме порошка (табл. 34) им соответствуют линии $Q=107{,}8$; 227,7; 233,2 и 456,3 с интенсивностями 10; 40; 40 и 2. Это позволяет уточнить параметры A, C и D, причем для уточнения A и C можно использовать линии $Q_{006}=938{,}6(100)$ и $Q_{200}=968{,}7(10)$, соответствующие пятнам с $Q=937$ и 968. Затем находим на рентгенограмме порошка линии, соответствующие пятнам кфорограммы, обращая внимание на примерное соответствие интенсивностей и Q_n.

Индицирование рефлексов зоны $h1l$ (и последующих) проводится примерно также. Необходимо только иметь в виду, что кфорограмма первой слоевой линии является сечением плоскостью, перпендикулярной направлению [010] пространства обратной решетки и находящейся на расстоянии $1/d_{010}$ от начала координат. Кроме того, в данном случае возникает неопределенность в индицировании рефлексов зоны $0k0$, так как мы не имеем кфорограмм, снятых при вращении вокруг периода a или c. Однако эта неопределенность кажущаяся. Из рентгенограмм качания мы знаем, что период b приблизительно равен величине 9,00Å. Рассчитанное значение $Q_{010}=123{,}5$. На рентгенограмме порошка нет линии с таким значением $1/d^2$. Предположив, что все $0k0$ с $k=2n$ (т. е. пространственная группа $P2_1/c$), рассчитываем $Q_{020}=494$, что хорошо совпадает с $Q=492{,}3$ ($I=20$).

Далее проверяем правильность этого выбора, индицируя рефлексы зон $h10$ и $01l$ (соответствующие направления на кфорограмме отмечены). Из этих рефлексов на порошкограмме присутствует только линия $Q=1091$ ($I=70$), имеющая индекс 016. Дальнейшее индицирование не представляет труда и проводится аналогично описанному для зоны $h0l$.

Таким же образом проводим индицирование линий с рефлексами типа $h2l$, $h3l$ и т. д. После того как предварительное индицирование всех линий рентгенограммы проведено, уточняем параметры методом наименьших квадратов, проводим повторное индицирование (проверочное), результаты которого приведены в табл. 34. Значения параметров решетки $a=7{,}003$ Å; $b=9{,}013$ Å и $c=20{,}77$ Å; $\beta=111°09'$.

Число формульных единиц может быть рассчитано, исходя из этих параметров и $\rho_э=3{,}80$ г/см^3: $Z=4$ и $\rho_в=3{,}80$ г/см^3. Число

Таблица 31*

Индицирование рентгенограммы $K_2Zn_2(MoO_4)_3$

I	$Q_э$	hkl	$Q_в$
10	107,8	002	107,6
100	150,2	011	150,0
40	227,7	102	227,4
40	233,2	100	234,2
5	326,4	$11\bar{1}$	327,0
10	349,5	$21\bar{1}$	350,5
5	365,6	013	365,1
10	428,0	$11\bar{3}$	427,7
10	435,5	$10\bar{4}$	435,7
2	456,3	102	456,3
20	492,3	020	492,4
20	580,0	112	579,4
5	696,6	$12\bar{1}$	696,3
10	743,1	$11\bar{5}$	743,6
1	771,1	113	771,0
30	797,1	$12\bar{3}$	797,0
2	809,6	121	810,7
1	859,4	$10\bar{6}$	859,2
2	893,3	104	893,4
70	926,6	024, $12\bar{4}$	922,7; 928,1
100	938,6	200, $21\bar{2}$	937,0; 938,8
10	968,7	006, $21\bar{1}$	968,2; 972,6
5	1017	114	1017
100	1034	$21\bar{4}$	1033
70	1091	016	1091
1	1114	$12\bar{5}$	1113
20	1134	031	1135
40	1166	025	1165
5	1202	211	1201
5	1213	032	1215
10	1273	202, $11\bar{7}$	1273, 1275
10	1341	$21\bar{6}$, 130	1342, 1342
1	1396	212	1397
10	1427	220	1429, 1426

* Рентгенограмма снята в фокусирующей камере-монохроматоре, описанной в гл. II.

формульных единиц согласуется с кратностью общей позиции в группе $P2_1/c$.

В заключение надо сказать, что зачастую при сравнении интенсивностей рефлексов на кфорограммах и порошкограммах кажется, что они не соответствуют друг другу. Это несоответствие вызывается следующими причинами, которые необходимо иметь в виду:

1) разная зависимость от $\sin\theta/\lambda$ поляризационного фактора и фактора Лоренца на порошкограммах и кфорограммах;

2) на рентгенограммах разверток слоевых линий фактор повторяемости для всех пятен равен единице;

3) влияние поглощения рентгеновских лучей на интенсивность при съемке кристалла и порошка различно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. I. Изд-во МГУ, 1960.
2. Уманский М. М. Аппаратура и приборы рентгеноструктурного анализа. М., Физматгиз, 1960.
3. Квитка С. С., Сокурский Ю. Н., Уманский М. М. «Заводская лаборатория», 16, 696, 1950.

ГЛАВА VII

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

В гл. III мы рассмотрели методику качественного фазового анализа. В последнее время в связи с широким распространением дифрактометров, позволяющих значительно точнее определять интенсивность дифракционных линий, увеличилось число работ по количественному фазовому анализу, который находит все большее применение в химических исследованиях.

§ 1. ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ НА РЕНТГЕНОГРАММАХ ПОРОШКА

Соотношение интенсивностей линий на дебаеграммах зависит от ряда факторов, в том числе от условий съемки, вида образца и т. д. Это необходимо иметь в виду при сопоставлении экспериментальных данных, полученных в разных условиях. Интегральная интенсивность отражения I в случае метода порошка равна

$$\frac{I}{I_0} = \mathrm{k}\,\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\,p|F|^2 A, \qquad (42)$$

где p — множитель повторяемости, $|F|^2$ — структурный фактор, A — абсорбционный множитель интенсивности, I_0 — интенсивность первичного пучка.

При съемке на прохождение

$$\mathrm{k} = \frac{e^4\lambda^3}{m^2c^4}\cdot\frac{N^2l}{32\pi R}V,$$

при съемке на отражение (поликристаллический шлиф)

$$\mathrm{k} = \frac{e^4\lambda^3}{m^2c^4}\cdot\frac{N^2l}{32\pi R}\cdot\frac{1}{2\mu},$$

где e и m — заряд и масса электрона, c — скорость света, λ — длина волны рентгеновского излучения, N — число элементарных ячеек на единицу объема, R — радиус цилиндрической пленки, l — ширина полосы почернения или высота щели счетчика, V — облучаемый объем порошка и μ — линейный коэффициент абсорбции (взятый для монокристального образца). Значения $\frac{e^4\lambda^3}{m^2c^4}$ для различных длин волн равны:

для $\mathrm{Fe\,K_\alpha}$ $57{,}4\cdot10^{-26}$,

для $\mathrm{Cu\,K_\alpha}$ $28{,}9\cdot10^{-26}$,

Таблица 35

Значения $PLG = \dfrac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}$

θ°	0	2	4	6	8
2	1639	1354	1138	968,9	835,1
3	727,2	638,8	565,6	504,3	452,3
4	408,0	369,9	336,8	308,0	282,6
5	260,3	240,5	222,9	207,1	192,9
6	180,1	168,5	158,0	148,4	139,7
7	131,7	124,4	117,6	111,4	105,6
8	100,3	95,37	90,78	86,51	82,52
9	78,79	75,31	72,05	68,99	66,12
10	63,41	60,87	58,46	56,20	54,06
11	52,04	50,12	48,30	46,58	44,94
12	43,39	41,91	40,50	39,16	37,88
13	36,67	35,50	34,39	33,33	32,31
14	31,34	30,41	29,51	28,66	27,83
15	27,05	26,29	25,56	24,86	24,19
16	23,54	22,92	22,32	21,74	21,18
17	20,64	20,12	19,62	19,14	18,67
18	18,22	17,78	17,36	16,95	16,56
19	16,17	15,80	15,45	15,10	14,76
20	14,44	14,12	13,81	13,52	13,23
21	12,95	12,68	12,41	12,15	11,91
22	11,66	11,43	11,20	10,98	10,76
23	10,55	10,35	10,15	9,951	9,763
24	9,579	9,400	9,226	9,057	8,891
25	8,730	8,573	8,420	8,271	8,126
26	7,984	7,846	7,711	7,580	7,452
27	7,327	7,205	7,086	6,969	6,856
28	6,745	6,637	6,532	6,429	6,329
29	6,230	6,135	6,042	5,950	5,861
30	5,774	5,688	5,605	5,524	5,445
31	5,367	5,292	5,218	5,145	5,075
32	5,006	4,939	4,873	4,809	4,746
33	4,685	4,625	4,566	4,509	4,453
34	4,399	4,346	4,294	4,243	4,193
35	4,145	4,097	4,052	4,006	3,962
36	3,919	3,877	3,836	3,797	3,758
37	3,720	3,683	3,647	3,612	3,577
38	3,544	3,513	3,481	3,449	3,410
39	3,389	3,361	3,333	3,306	3,282
40	3,255	3,230	3,306	3,183	3,160

для Mo K_α $2{,}84 \cdot 10^{-26}$.

Коэффициент $\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}$ включает фактор интегральности и поляризационный фактор, учитывающий зависимость интенсивности рассеяния рентгеновского излучения электроном от угла θ.

Обычно этот множитель называется угловым множителем интенсивности и обозначается *PLG*. В случае съемки в камерах-

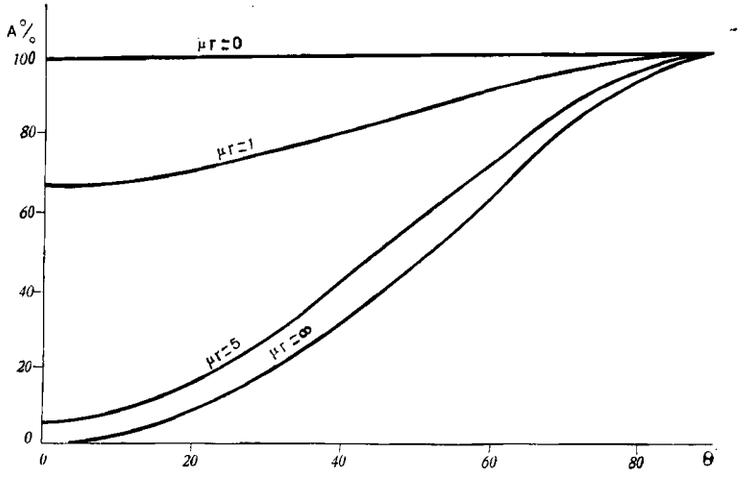


Рис. 41. Зависимость абсорбционного фактора A от угла θ для разных μr (в % к A для $\theta=90°$). Кривая $\mu r=0$ соответствует также случаю съемки образца с любым μ в дифрактометре

монохроматорах падающий пучок рентгеновских лучей поляризуется при отражении от монокристалла и значения угловых множителей интенсивности несколько изменяются. В табл. 35 приведены значения углового множителя интенсивности для метода порошка (съемка в цилиндрической камере и на дифрактометре).

В формулу интенсивности входит также абсорбционный фактор A, учитывающий поглощение в образце. При съемке на дифрактометре абсорбционный множитель не зависит от угла отражения (равен $^1/_2\mu$), и его можно не учитывать. Если образец цилиндрический, то абсорбционный фактор меняется с изменением угла и зависит от μr—произведения радиуса образца на линейный коэффициент абсорбции.

На рис. 41 приведены значения абсорбционного фактора для разных значений μr.

Как видно из рисунка, относительное ослабление интенсивности линий при небольших углах особенно значительно для сильно-

поглощающих образцов. Абсолютное поглощение возрастает с увеличением μr. Ниже даны абсолютные значения A для $\theta=90°$.

μr	1	2,5	5
A	0,295	0,126	0,0635

Полезно рассмотреть изменение в зависимости от угла θ произведения абсорбционного фактора (относительного) на угловой множитель интенсивности, т. е. *APLG*. Изменение *APLG* от угла θ показано на рис. 42.

Из этого рисунка видно, что при больших μr уменьшение интенсивности отражения при увеличении угла заметно меньше, чем при отсутствии поглощения или при постоянном A. Это в особенности следует иметь в виду при сопоставлении интенсивностей линий на дифрактограммах (A постоянно) и на рентгенограммах цилиндрических образцов.

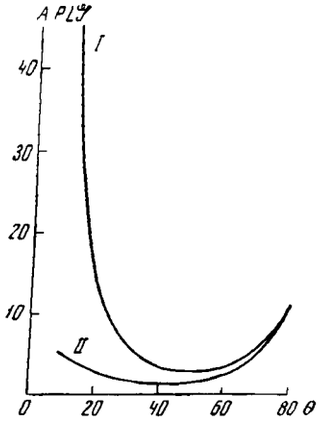


Рис. 42. Зависимость произведения абсорбционного и углового множителей интенсивности от угла θ (для сравнения значения APLG при 80° взяты равными: I — для $\mu r=0$, II — для $\mu r=5$)

Ослабление интенсивности линий вследствие абсорбционного фактора пропорционально (для цилиндрического образца) радиусу образца. Однако в формулу интенсивности отражения входит облучаемый объем образца, который для сравнительно небольших радиусов (диаметр меньше ширины пучка рентгеновских лучей) и малых μ пропорционален квадрату радиуса. Поэтому увеличение радиуса образца (для легких веществ) приводит к увеличению интенсивности линий на дебаеграммах, наиболее заметному при больших углах. Поэтому же в тех случаях, когда необходимо получить достаточно интенсивные отражения при больших углах от легких веществ (например, для прецизионного определения параметров решетки), целесообразно увеличивать толщину образца, хотя это и приводит к увеличению ширины линий на дебаеграмме.

Все рассмотренные факторы плавно меняются при изменении угла отражения и не зависят от структуры вещества.

Множитель повторяемости p зависит от класса симметрии кристалла и равен числу семейств плоскостей кристалла, принимающих участие в создании данной линии и имеющих одинако-

вую интенсивность. Множители повторяемости для различных классов симметрии приведены в табл. 36.

Таблица 36

Множители повторяемости для метода порошка

Сингония	Индексы						
Кубическая сингония	hkl	hhl	$0kl$	$0kk$	hhh	$00l$	—
O_h, O, T_d	48	24	24	12	8	6	—
T_h, T	24	24	12	12	8	6	—
Гексагональная сингония	$hkil$	$hh2\bar{h}l$	$0k\bar{k}l$	$hki0$	$hh2\bar{h}0$	$0k\bar{k}0$	$000l$
D_{6h}, D_6, C_{6v}, D_{3h}	24	12	12	12	6	6	2
C_{6h}, C_6, C_{3h}	12	12	12	6	6	6	2
D_{3d}, D_3, C_{3v}	12	12	6	12	6	6	2
C_{3i}, C_3	6	6	6	6	6	6	2
Тетрагональная сингония	hkl	hhl	$0kl$	$hk0$	$hh0$	$0k0$	$00l$
D_{4h}, D_4, C_{4v}, V_d	16	8	8	8	4	4	2
C_{4h}, C_4, S_4	8	8	8	4	4	4	2
Ромбическая сингония	hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$hC0$	$0k0$	$00l$
V_h, V, C_{2v}	8	4	4	4	2	2	2
Моноклинная сингония	hkl	$0kl$	$hk0$	$h0l$	$h00$	$0k0$	$00l$
C_{2h}, C_2, C_s	4	4	4	2	2	2	2
Триклинная сингония	hkl	—	—	—	—	—	—
C_i, C_1	2	—	—	—	—	—	—

От расположения атомов в решетке, т. е. от структуры кристалла, зависит только структурный фактор $|F|^2$ — квадрат амплитуды волны, рассеянной одной элементарной ячейкой в направлении, определяемом индексами hkl. Структурная амплитуда F_{hkl} связана с координатами атомов $x_jy_jz_j$, индексами и атомным фактором f_j следующим соотношением:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)}; \qquad (43)$$

суммирование ведется по всем атомам (в пределах одной элементарной ячейки). Эту же зависимость можно записать несколько иначе:

$$F_{hkl} = A + iB. \qquad (44)$$

Квадрат модуля структурной амплитуды $|F|^2=A^2+B^2$, где

$$A = \sum_j f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j),$$

$$B = \sum_j f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j). \qquad (45)$$

Как видно, в выражение для структурной амплитуды входят факторы атомного рассеяния f_j. Атомные факторы являются убывающей функцией $\sin\theta/\lambda$.

При $\sin\theta/\lambda=0$ атомные факторы равны числу электронов у данного атома или иона (если не учитывается поправка на аномальную дисперсию). Значения f_j для различных атомов и ионов и разных $\sin\theta/\lambda$ приведены во всех справочниках по рентгеноструктурному анализу.

На рис. 43 показано изменение атомных факторов нескольких атомов и ионов при увеличении $\sin\theta/\lambda$. Как видно из рисунка, для легких атомов наблюдается относительно более резкое падение интенсивности рассеяния с увеличением $\sin\theta/\lambda$, чем для атомов с большими атомными номерами. Поэтому расположение легких атомов в структурах заметно влияет на интенсивность отражений только при небольших значениях $\sin\theta/\lambda$ и, следовательно, небольших углах рассеяния.

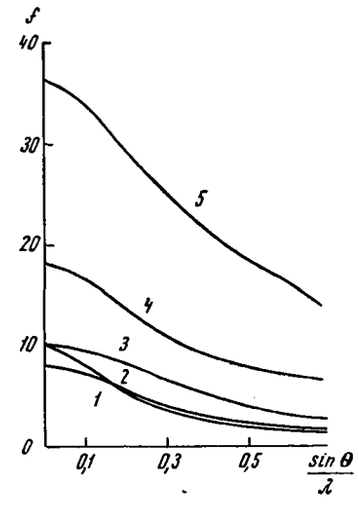


Рис. 43. Кривые атомного рассеяния для O^0 (*1*), O^{-2} (*2*), Na^+ (*3*), K^+ (*4*), Rb^+ (*5*)

Приведенное выражение для структурного фактора несколько упрощается при наличии в кристалле различных элементов симметрии (центров, осей и плоскостей симметрии, диагональных трансляций). Так, если начало координат выбрано в центре симметрии (а это имеет место в подавляющем большинстве центросимметричных пространственных групп), то

$$|F|^2 = A^2 = 4\left[\sum_j f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)\right]^2. \qquad (46)$$

Так как каждому атому с координатами x, y, z будет соответствовать атом с координатами $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$, то $B=0$:

$$f \sin 2\pi (hx + ky + lz) + f \sin 2\pi (-hx - ky - lz) = 0.$$

Суммирование ведется только по атомам, не связанным центром симметрии в начале координат.

В нецентросимметричных структурах с четными осями симметрии такое упрощение будет иметь место для некоторых групп индексов.

Наличие дополнительных диагональных трансляций также значительно упрощает выражение для структурного фактора. Покажем это на примере объемно-центрированной ячейки (для простоты возьмем центросимметричную пространственную группу). Каждому атому с координатами x, y, z будет в этом случае

соответствовать второй атом с координатами $^1/_2+x$, $^1/_2+y$, $^1/_2+z$. Если на ячейку приходится только 4 атома с координатами x, y, z; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $1/2+x, 1/2+y, 1/2+z$; $1/2-x, 1/2-y, 1/2-z$, то

$$F = 2f\left[\cos 2\pi(hx+ky+lz) + \cos 2\pi\left(hx+ky+lz+\frac{h+k+l}{2}\right)\right].$$

При любых hkl оба косинуса будут иметь одинаковую величину; но если $h+k+l=2n-1$, то знаки косинусов будут противоположными и $F=0$, а при $h+k+l=2n$:

$$F = 4f\cos 2\pi(hx+ky+lz).$$

Этот пример показывает, что при наличии трансляции на $^1/_2$ объемной диагонали на рентгенограмме будут присутствовать только линии с $h+k+l=2n$. Плоскости скользящего отражения и винтовые оси также содержат в себе трансляции на $^1/_2$ или иные доли периодов ячейки. Однако такие простые соотношения между координатами атомов, как у центрированных ячеек, в этом случае наблюдаются только для отдельных групп индексов. Это приводит к закономерному отсутствию линий с определенными сочетаниями индексов—«погасаниям». При индицировании дебаеграмм необходимо учитывать запреты, характерные для той пространственной группы, в которой кристаллизуется данное соединение.

Интенсивность линий на рентгенограммах зависит также от температуры съемки. Тепловые колебания атомов около идеальных позиций вызывают уменьшение интенсивности. Для учета этого в формулу интенсивности вводится тепловой множитель e^{-2M}; M зависит от среднего значения квадрата отклонений атомов от их идеальных положений в решетке $\bar{u}_s^2$ в направлении нормали к плоскости отражения:

$$M = 8\pi^2\bar{u}_s^2\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}. \qquad (47)$$

Если смещения u считать изотропными, то $\bar{u}_s^2 = \frac{1}{3}\bar{u}^2$, и тогда

$$M = \frac{8}{3}\pi^2\bar{u}^2\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}.$$

Тепловой множитель может быть объединен или со структурной амплитудой, и тогда вместо F_{hkl} берутся величины $F_{hkl}e^{-M}$ (т. е. для всех атомов величины $\bar{u}^2$ принимаются одинаковыми), или с атомным множителем рассеяния $f_j e^{-M_j}$, что позволяет учесть

разницу в тепловых колебаниях атомов разного сорта (для каждого сорта атомов берется свое значение $\bar{u}_j^2$). С учетом теплового множителя формула интенсивности рассеяния приобретает вид

$$\frac{I}{I_0} = k\,PLG\,p\,|F|^2 e^{-2M} A. \qquad (48)$$

§ 2. ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ

Приготовление образцов часто сопровождается появлением преимущественной ориентации кристаллитов — текстуры. На дебаеграммах это выражается в неравномерном распределении почернения вдоль линии (разном для линий с разными индексами), а при съемке на дифрактометре — к сильному искажению интенсивности линий. При съемке металлов и сплавов в основном приходится считаться с текстурой, вызванной механической обработкой (прокаткой, волочением и т. д.). Причиной текстуры при съемке неметаллических объектов обычно является наличие спайности, параллельной некоторым плоскостям решетки. Особенно резко это проявляется у веществ со слоистой структурой. При растирании таких кристаллов образуются преимущественно пластинчатые кристаллики, которые в процессе приготовления образца для съемки ориентируются большей частью параллельно плоскости образца. Относительные интенсивности линий при съемке текстурированного образца могут искажаться в десятки раз и больше. Для устранения текстуры к исследуемому образцу подмешивают аморфное вещество, частицы которого не имеют правильной формы, например крахмал.

Когда образец приготовляется набивкой капилляра, то пластинки располагаются параллельно стенкам капилляра. При таком расположении пластинок резко усиливаются линии от плоскостей, параллельных поверхности пластинок или расположенных под небольшим углом к ней.

Если кристаллиты имеют форму иголочек (например, ось z — ось иголочки), то усиливается интенсивность линий от плоскостей, параллельных оси иголочки (в данном случае $hk0$).

Таким образом, в обоих случаях можно иногда выделить группы линий с индексами одинакового типа ($00l$, $0k0$, $h00$, $hk0$, $0kl$, $h0l$), что облегчает индицирование дебаеграмм.

Однако следует иметь в виду, что плоскости спайности иногда не параллельны координатным плоскостям и могут иметь сложные индексы.

За небольшими исключениями, текстура обычно не мешает качественному фазовому анализу, но ее влияние на интенсивность обязательно должно быть учтено при количественном анализе. В смесях текстура наблюдается реже (из-за различной огранки кристаллитов, присутствующих в смесях веществ).

§ 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Для количественного фазового анализа необходимо возможно более точное определение интенсивностей, и наиболее удовлетворительные результаты получаются при использовании дифрактометра.

Фотографический метод (даже при использовании камеры Гинье и фотометрировании) дает менее точные результаты, хотя чувствительность его (при использовании камеры-монохроматора) может быть выше.

При съемке плоского образца в дифрактометре

$$\frac{I}{I_0} = \frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} \cdot \frac{l}{32 \pi R} \cdot \frac{N^2}{2\mu} PLG\ p|F|^2.$$

Для смеси веществ интенсивность линии пропорциональна также объемной доле данного компонента. Если известны структуры всех компонентов смеси, то величины $p|F|^2$ могут быть вычислены, угловой множитель PLG зависит только от угла θ и возможно определение концентраций компонентов смеси с использованием только дифрактограммы смеси (если известно отношение V_A/V_B). Обозначим через I_A и I_B интенсивности диффракционных линий веществ A и B, образующих смесь, c_A и c_B — их объемные концентрации ($c_A + c_B = 1$), N_A и N_B — число элементарных ячеек на единицу объема, μ — линейные коэффициенты поглощения (для монокристальных образцов). Тогда

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{c_A}{c_B} \cdot \frac{(PLG\ p|F|^2)_A}{(PLG\ p|F|^2)_B} \cdot \frac{N_A^2}{N_B^2} \cdot \qquad (49)$$

Отношение N_A^2/N_B^2 легко рассчитать, зная параметры решетки, так как оно связано с объемами элементарных ячеек V_A и V_B:

$$N_A^2/N_B^2 = V_B^2/V_A^2.$$

Таким образом:

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{I_A}{I_B} \mathrm{k}, \quad \mathrm{k} = \frac{(PLG\ p|F|^2)_B}{(PLG\ p|F|^2)_A} \cdot \frac{V_A^2}{V_B^2} \qquad (50)$$

или для весовых концентраций

$$\frac{m_A}{m_B} = \mathrm{k} \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\rho_B}{\rho_A} = \mathrm{k}' \frac{I_A}{I_B}. \qquad (51)$$

Такой расчет содержит ряд трудно устранимых неточностей: погрешности в определении координат атомов, расчеты отношения V_A/V_B, если они неизвестны (например, для фаз переменного состава), и т. д. Эти ошибки суммируются с ошибками в определении интенсивностей. Такая методика количественного фазового анализа имеет поэтому ограниченное применение.

Обычно же используется метод внутреннего стандарта. В этом случае сравниваются два образца, один из которых содержит известное количество определяемой фазы A. К обоим образцам подмешивается выбранный для сравнения кристаллический порошок C, дифракционные линии которого (или часть их) не совпадают с линиями остальных компонентов смеси (особенно A). Используются соотношения

$$\frac{m_A}{m_C} = \mathrm{k} \frac{I_A}{I_C}; \quad \frac{m'_A}{m'_C} = \mathrm{k} \frac{I'_A}{I'_C}.$$

Если концентрации m_A, m_C и m'_C известны, то нетрудно рассчитать m'_A. В качестве подмешиваемого вещества C может быть использован один из компонентов смеси. В этом случае к смеси добавляют известное количество одного из определяемых компонентов (обычно присутствующего в меньшем количестве). Съемка на дифрактометре удобна еще и тем, что в этом случае значительно сокращается время эксперимента — записывается не вся дифрактограмма, а только небольшая часть ее, содержащая линии определяемых веществ. Удобно сравнивать линии примерно равной интенсивности. Поэтому при анализе смеси двух компонентов A и B, из которых A присутствует в количестве нескольких процентов, сравниваются интенсивности самой яркой линии A и слабой линии B.

Для получения надежных результатов необходимо учитывать влияние зернистости порошка, в особенности когда у компонентов заметно различаются коэффициенты поглощения. В этом случае использование крупнозернистых образцов (с размером зерна больше 0,5—1 микрона) вносит дополнительную ошибку (уменьшается относительная интенсивность линий сильнопоглощающего вещества). Довольно часто встречается случай, когда частицы одного из компонентов обволакивают частицы второго, что приводит к резкому уменьшению интенсивностей линий второй фазы (так, частицы металла в керметах часто обволакиваются окисными фазами). Поэтому при проведении количественного анализа необходимо предварительно отработать методику приготовления образцов на стандартных смесях. Второй источник ошибок — преимущественная ориентация кристаллитов в образце. Для устранения этой ошибки или существенного уменьшения ее к образцу добавляют 30—50% какого-либо аморфного вещества, например крахмала. В случае применения внутреннего стандарта источником ошибки может быть и неравномерное распределение стандарта в смеси.

В качестве примера рассмотрим количественное определение примеси графита в карбиде бора. Содержание графита в смеси было невелико, поэтому для сравнения следовало использовать

самую яркую линию графита (002) и одну из сравнительно слабых линий карбида бора (101). Для исходного образца

$$\frac{m_A}{m_B} = k\frac{I_A}{I_B}, \qquad (51)$$

где m_A — содержание графита, m_B — содержание карбида бора, I_A и I_B — интенсивности линий графита (002) и карбида бора (101). После добавления известного количества (n_A) графита

$$\frac{m_A + n_A}{m_B} = k\frac{I'_A}{I'_B},$$

отсюда

$$\frac{I'_A}{I'_B} : \frac{I_A}{I_B} = \frac{m_A + n_A}{m_B} : \frac{m_A}{m_B} = 1 + \frac{n_A}{m_A}.$$

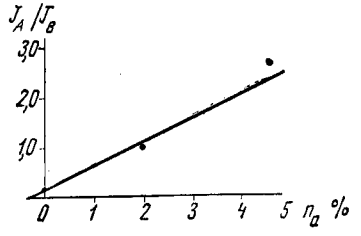


Рис. 44. Зависимость отношения интенсивностей линий графита I_A (002) и карбида бора I_B (101) от содержания графита

Для графического определения строится прямая, соответствующая зависимости I'_A/I'_B от n_A; отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, равен m_A. В рассматриваемом случае определялось содержание графита в образцах № 1, 2 и 3, графит добавлялся к образцу № 3 (количество графита дано в % от навески образца № 3). В таблице 37 приведены значения отношения интенсивностей для образцов № 1, 2, 3 и смесей образца № 3 с 1, 2 и 5% графита.

Таблица 37

Определение примеси графита в карбиде бора

Образец	№ 1	№ 2	№ 3	№ 3+1% С	№ 3+2% С	№ 3+5% С
I_A/I_B	0,13$_5$	0,18	0,17	0,65	1,01	2,65
Содержание графита, вес %	0,30	0,40	0,37	—	—	—

На рис. 44 показана графическая зависимость I_A/I_B от n_A. Из графика находим, что содержание графита в образце № 3 равно 0,37%.

Если принять точку пересечения прямой $I_A/I_B = f(n_A)$ с осью абсцисс за начало координат, то по тому же графику находим, что содержание графита в образцах № 1 и 2 равно 0,30 и 0,40% соответственно.

Влиянием текстуры на интенсивность линии графита (002) в данном случае можно пренебречь ввиду малого содержания графита.

Возможны и иные способы определения содержания графита. Например, составляют смеси исследуемых образцов с эталоном и графита с эталоном (в последнем случае обращают особое внимание на устранение текстуры), а затем рассчитывают содержание графита по уравнению (51). Этот же метод применяется и при определении содержания примеси кристаллической фазы в аморфной или в случае смеси трех и более веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. II. Изд-во МГУ, 1960.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов, гл. 9. М., ИЛ, 1961.
3. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии, гл. 13. М., ИЛ., 1961.
4. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия, гл. 2, 3. М., Физматгиз, 1963.
5. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.
6. Видавский Л. М., Решетов К. В., Ковальчук В. Ю., Ковба Л. М. ЖНХ, 11, 929, 1966.
7. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., «Мир», 1972.

ГЛАВА VIII

ПРЕЦИЗИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ

§ 1. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК В ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ

Помимо случайных ошибок при промере рентгенограмм (ошибки при визировании середины линии и в отсчете по нониусу) значения углов θ, полученные из промера, могут содержать систематические ошибки, из которых обычно наиболее существенны ошибки в значениях поправок на поглощение и ошибки, вызываемые геометрическими факторами (неточность определения эффективного диаметра камеры, эксцентриситет образца и расходимость пучка рентгеновских лучей).

При прецизионных измерениях необходимо учитывать поправку на преломление рентгеновских лучей в веществе, ошибки, вызванные влиянием неравномерности фона рентгенограмм, и смещение линий на разных сторонах пленки с двухсторонним покрытием эмульсией (при применении нецилиндрических камер).

Приведенная выше поправка на поглощение выведена в предположении параллельного пучка рентгеновских лучей и сильнопоглощающего вещества. Реальный пучок рентгеновских лучей несколько расходится, а глубина отражающего слоя зависит от коэффициента поглощения. Ошибка, обусловленная неточностью поправки на поглощение, тем меньше, чем меньше диаметр образца, и уменьшается с увеличением θ. Было предложено несколько поправок для расходящегося пучка, но они применяются в основном при подборе экстраполяционной функции для определения параметров решетки.

Поправка на поглощение (см. гл. III) имеет достаточную точность для фазового анализа, а при прецизионном определении параметров непосредственно не вводится [1].

[1] Поправка на поглощение $\Delta l = \frac{\rho}{2}(1+\cos 2\theta) = \rho\cos^2\theta$ дает зависимость $\Delta d/d = -\rho\cos^2\theta\operatorname{ctg}\theta$. Применение экстраполяционной функции $\operatorname{ctg}\theta\cos^2\theta$ дает хорошие результаты для углов ниже 60°, т. е. там, где зависимость от $\cos^2\theta$ является криволинейной. Однако коэффициент, равный ρ, применим только для сильнопоглощающих веществ.

Поправка на эффективный диаметр камеры при асимметрическом способе закладки пленки вводится достаточно точно и не является в этом случае источником существенных ошибок.

Эксцентриситет образца возможен, если ось вращения образца не совпадает с осью цилиндра, образуемого пленкой. В этом случае эксцентриситет не обнаруживается при центрировке образца, его величина и направление смещения относительного пучка рентгеновских лучей будут приводить к ошибкам в определении θ. Смещение образца от оси цилиндра можно представить как сумму смещений в двух направлениях — вдоль пучка рентгеновских лучей и перпендикулярно ему. Небольшие смещения перпендикулярно пучку не вызывают заметного изменения θ (рис. 45), смещения вдоль пучка вызывают либо увеличение, либо уменьшение всех углов θ (точнее—соответствующих им дуг), так как углы θ перестанут быть центральными. Относительная ошибка в значениях d, обусловленная смещением, пропорциональна $\cos^2\theta$.

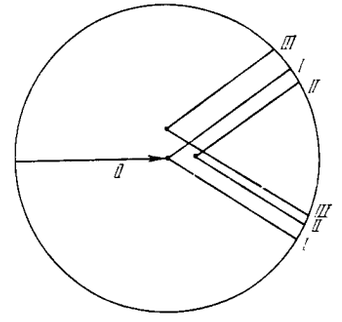


Рис. 45. Влияние эксцентриситета на смещение дифракционных конусов в камере Дебая:
I — смещения нет, II — образец смещен вдоль пучка, III — образец смещен перпендикулярно пучку

Если же образец просто недостаточно хорошо отцентрирован, то это при малых смещениях вызывает расширение линий (которое не меняется при изменении угла), при больших же отклонениях от оси вращения образец может выходить из пучка (при максимальном поперечном смещении) и все линии получаются двойными (и размытыми), причем расстояние между парами линий не изменяется с углом, что позволяет легко отличить этот случай от расщепления линий, вызванного искажением решетки.

Расходимость пучка помимо влияния на величину поправки на поглощение искажает форму линии («зонтичность»). Это особенно сказывается в случае применения щелевых диафрагм, если же применяются круглые диафрагмы с небольшим отверстием, то влияние зонтичности незначительно.

Часть поправок (в частности, поправка на поглощение) может быть введена более точно, если применять съемку с внутренним стандартом, когда к исследуемому веществу добавляется другое вещество с хорошо известными значениями межплоскостных расстояний. Однородная смесь двух веществ должна состоять из частиц размером меньше микрона, и при сопоставлении межплоскостных расстояний стандарта с табличными данными следует учитывать температуру съемки в обоих случаях. Линии стан-

дарта и исследуемого вещества могут совпадать, и поэтому иногда приходится проводить съемку вещества со стандартом и без стандарта. Вещество стандарта должно быть тщательно подготовлено к съемке, чтобы его линии получались четкими и резкими (тщательное измельчение, отжиг ниже температуры рекристаллизации для снятия дефектов, возникающих при растирании).

§ 2. ЗАВИСИМОСТЬ ТОЧНОСТИ В ОПРЕДЕЛЕНИИ d ОТ УГЛА ОТРАЖЕНИЯ

Неточность в определении d, обусловленная поглощением, эксцентриситетом и другими причинами, уменьшается с увеличением θ. Однако помимо этого при одной и той же ошибке в определении угла θ точность определения межплоскостного расстояния также увеличивается. Для того чтобы доказать это, продифференцируем уравнение Брегга — Вульфа.

$$\lambda = 2d \sin\theta.$$

Так как λ — величина постоянная,

$$2\Delta d \sin\theta + 2d\cos\theta\,\Delta\theta = 0,$$

$$\Delta d/d = -\Delta\theta \operatorname{ctg}\theta,$$

т. е. значения d, найденные из больших θ, являются относительно более точными[1]. На рис. 46 показана зависимость $\Delta d/d$ от угла θ, когда $\Delta\theta = 3'$.

§ 3. ГРАФИЧЕСКАЯ ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ

Систематические ошибки, как указывалось, стремятся к нулю при $\theta = 90°$, относительная точность промера также резко возрастает при больших θ. Поэтому более точные значения параметров решетки можно получить, откладывая на графике вычисленные значения параметров решетки в зависимости от угла θ и экстраполируя затем к 90° (экстраполяция по Кеттману). Такой график показан на рис. 47 (из рисунка видно и уменьшение разброса при больших углах).

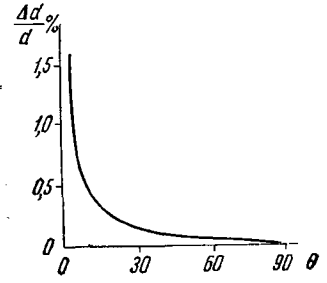


Рис. 46. Зависимость $\Delta d/d$ от θ ($\Delta\theta$ взято равным 3′)

Недостатком такой экстраполяции является нелинейная зависимость параметра решетки от θ. Анализ угловой зависимости основных источников систематических ошибок поглощения и эксцентриситета показал, что они зависят при больших углах, прежде всего, от $\cos^2\theta$.

[1] При неизменном $\Delta\theta$, т. е. для веществ, дающих достаточно резкие линии при больших углах.

Поэтому при больших углах параметр решетки линейно зависит от $\cos^2\theta$. Лучшей экстраполяционной функцией является функция

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right).$$

Зависимость параметра решетки от этой функции является линейной в большом интервале углов. Кроме того, эта зависимость

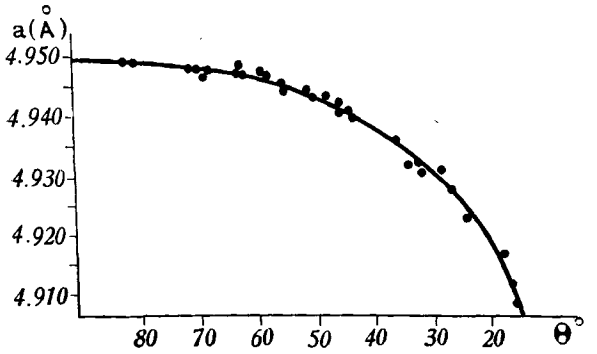


Рис. 47. Экстраполяция по Кеттману

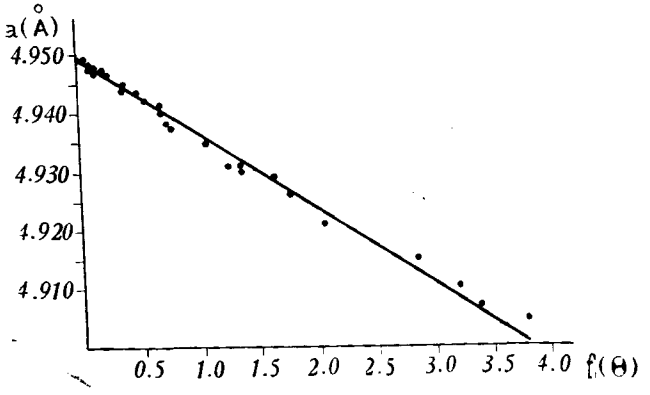


Рис. 48. Экстраполяция по Райли, Нельсону, Тейлору и Синклеру

(если брать значения параметров в соответствующем масштабе) одна и та же для всех параметров некубического кристалла, что особенно удобно для кристаллов низших и средних сингоний. При построении графика следует иметь в виду, что одному и тому же относительному изменению параметра на графике должны соответствовать одинаковые линейные отрезки. Тот же угол наклона

прямой будет и для параметра решетки стандарта (в случае съемки с внутренним стандартом). Все это представляет несомненные удобства.

На рис. 48 приведен пример экстраполяции по Райли, Нельсону, Тейлору и Синклеру для вещества, снятого в камере РКУ-86 без термостатирования.

§ 4. МЕТОД НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

Если ряд измерений можно выразить линейными уравнениями типа

$$a_1x + b_1y + \ldots = n_1 + \varepsilon_1,$$
$$a_2x + b_2y + \ldots = n_2 + \varepsilon_2,$$
$$a_3x + b_3y + \ldots = n_3 + \varepsilon_3 \text{ и т. д.}$$

(где x, y, ... — вычисляемые параметры; n_1, n_2, ... — результаты измерений; ε_1, ..., ε_n — ошибки измерения), то наиболее удовлетворительным рядом вычисляемых параметров будет такой, который дает минимальное значение суммы квадратов ошибок (метод наименьших квадратов).

В первом приближении систематическая ошибка в определении межплоскостного расстояния, как указывалось, пропорциональна $\cos^2\theta$:

$$\Delta d/d \sim \cos^2\theta.$$

Уравнение Брегга—Вульфа (после возведения обеих частей в квадрат и логарифмирования) можно записать так:

$$2\lg\frac{\lambda}{2} = 2\lg d + \lg\sin^2\theta.$$

После дифференцирования (учитывая, что λ — постоянная)

$$-\frac{2\Delta d}{d} = \frac{\Delta\sin^2\theta}{\sin^2\theta}.$$

Так как

$$\Delta d/d \sim \cos^2\theta,$$

то и

$$\frac{\Delta\sin^2\theta}{\sin^2\theta} \sim \cos^2\theta$$

или

$$\Delta\sin^2\theta \sim \sin^2\theta\cos^2\theta \sim \sin^2 2\theta,$$

т. е.

$$\Delta\sin^2\theta = D\sin^2 2\theta$$

(D — коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех линий дебаеграммы), замена $\sin^2\theta$ на $1/d^2$ приводит только к изменению коэффициента D.

Если кристаллы относятся к кубической сингонии, то

$$\sin^2\theta = A(h^2 + k^2 + l^2),$$

где $A = \frac{\lambda^2}{4}\cdot\frac{1}{a^2}$. Обозначим $h^2 + k^2 + l^2 = \alpha$, $10\sin^2 2\theta = \delta$ (для того чтобы коэффициенты α и δ были одного порядка). Так как $\sin^2\theta$ определяется с систематической ошибкой $D\sin^2 2\theta$, то

$$\alpha A = \sin^2\theta - \delta D$$

или

$$\alpha A + \delta D = \sin^2\theta.$$

В этом уравнении учтены только систематические ошибки. Вследствие случайных ошибок указанное равенство является приближенным. Если ε — случайные ошибки, то

$$\alpha_1 A + \delta_1 D - \sin^2\theta_1 = \varepsilon_1,$$
$$\alpha_2 A + \delta_2 D - \sin^2\theta_2 = \varepsilon_2 \text{ и т. д.}$$

Наиболее точными значениями параметров A и D являются такие, при которых $\Sigma\varepsilon^2$ будет минимальной. Сумма уравнений, приведенных выше, может быть записана так:

$$\sum_i(\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2\theta_i) = \sum_i \varepsilon_i.$$

Нужно найти минимум функции

$$\sum_i \varepsilon_i^2 = \sum_i(\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2\theta_i)^2,$$

а так как в точке минимума первые производные $\sum_i \varepsilon_i^2$ по A и D должны быть равны нулю, можно записать

$$\sum_i \alpha_i(\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2\theta_i) = \frac{\partial\sum_i \varepsilon_i^2}{\partial A} = 0,$$

$$\sum_i \delta_i(\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2\theta_i) = \frac{\partial\sum_i \varepsilon_i^2}{\partial D} = 0.$$

Отсюда

$$A\sum_i\alpha_i^2 + D\sum_i\alpha_i\delta_i = \sum_i\alpha_i\sin^2\theta_i,$$

$$A\sum_i\alpha_i\delta_i + D\sum_i\delta_i^2 = \sum_i\delta_i\sin^2\theta_i.$$

Решением этой системы уравнений можно найти A и затем α.

Практически сначала находят для каждого отражения произведения α_i^2, $\alpha_i\gamma_i$, δ_i^2, $\alpha_i \sin^2\theta_i$ и $\delta_i \sin^2\theta_i$, суммируют их для всех отражений и решают систему уравнений.

Величины δ в указанных уравнениях можно рассчитывать, ограничиваясь двумя значащими цифрами, величины α_i должны быть двух- или трехзначными числами, а величины $\sin^2\theta$ находятся с такой точностью, какая необходима для определения A. Вследствие этого число необходимых значащих цифр при вычислениях сильно увеличивается. Если A приближенно известно, то можно вычислить $\sin^2\theta_{выч}$ и затем рассчитать поправку ΔA, используя разности $q = \sin^2\theta_{эксп} - \sin^2\theta_{выч}$ вместо $\sin^2\theta$. В этом случае все величины (α, δ, q, ΔA) необходимо брать с двумя-тремя значащими цифрами.

Для кристаллов других сингоний вычисления усложняются; так, для тетрагональной и гексагональной сингоний требуется решение системы уравнений с тремя неизвестными, ромбической — с четырьмя, моноклинной — с пятью. Однако применение вычислительных машин значительно облегчает эту задачу.

В случае гексагональной или тетрагональной сингонии

$$\alpha A + \gamma C = \sin^2\theta,$$

где $\alpha = h^2 + k^2 + hk$ для гексагональной сингонии, $\alpha = h^2 + k^2$ для тетрагональной сингонии, $\gamma = l^2$. Нормальные уравнения имеют вид (при $\alpha^2 = \sum_i \alpha_i^2$; $\alpha\gamma = \sum_i \alpha_i\gamma_i$; $\gamma^2 = \sum_i \gamma_i^2$; $\alpha \sin^2\theta = \alpha Q = \sum_i \alpha_i \sin^2\theta_i$ и т. д.)

$$\alpha^2 A + \alpha\gamma C + \alpha\delta D = \alpha Q,$$
$$\alpha\gamma A + \gamma^2 C + \gamma\delta D = \gamma D,$$
$$\alpha\delta A + \gamma\delta C + \delta^2 D = \delta Q.$$

Определители этих уравнений равны

$$\Delta = \begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha\gamma & \alpha\delta \\ \alpha\gamma & \gamma^2 & \gamma\delta \\ \alpha\delta & \gamma\delta & \delta^2 \end{vmatrix}, \quad \Delta_A = \begin{vmatrix} \alpha Q & \alpha\gamma & \alpha\delta \\ \gamma Q & \gamma^2 & \gamma\delta \\ \delta Q & \gamma\delta & \delta^2 \end{vmatrix},$$

$$\Delta_C = \begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha Q & \alpha\delta \\ \alpha\gamma & \gamma Q & \gamma\delta \\ \alpha\delta & \delta Q & \gamma\delta \end{vmatrix}, \quad \Delta_D = \begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha\gamma & \alpha Q \\ \alpha\gamma & \gamma^2 & \gamma Q \\ \alpha\delta & \gamma\delta & \delta Q \end{vmatrix},$$

$$A = \Delta_A/\Delta, \; C = \Delta_C/\Delta, \; D = \Delta_D/\Delta.$$

Как указывалось, параметры решетки линейно зависят от

$$f(\theta) = \frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\delta}{\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}\right)$$

в широком интервале углов, в отличие от зависимости $\Delta d/d \sim \cos^2\theta$, которая справедлива только для $\theta > 60°$. Нетрудно видеть, что замена зависимости $\Delta d/d \sim \cos^2\theta$ на

$$\frac{\Delta d}{d} \sim \left(\frac{\cos^2\theta}{\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}\right)$$

не вносит никаких принципиальных изменений в рассмотренную схему расчета параметров, однако вместо значений $\delta = 10 \sin^2 2\theta$ в этом случае следует использовать

$$\delta = \sin^2\theta\left(\frac{\cos^2\theta}{\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}\right)$$

или в 100 раз большие величины (значения этой функции приведены в табл. 38).

Таблица 38

Значения функции $f(\theta) = \sin^2\theta\left(\frac{\cos^2\theta}{\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}\right)$

θ	f (θ)	θ	f (θ)	θ	f (θ)
45	0,336	60	0,198	75	0,056
46	0,329	61	0,187	76	0,049
47	0,322	62	0,177	77	0,043
48	0,314	63	0,166	78	0,036
49	0,306	64	0,156	79	0,031
50	0,297	65	0,145	80	0,025
51	0,288	66	0,135	81	0,020
52	0,279	67	0,125	82	0,017
53	0,270	68	0,116	83	0,013
54	0,260	69	0,106	84	0,009
55	0,250	70	0,097	85	0,006
56	0,240	71	0,088	86	0,004
57	0,229	72	0,080	87	0,002
58	0,219	73	0,071	88	0,001
59	0,209	74	0,064	—	—

При использовании этой функции могут быть взяты экспериментальные данные в большем интервале θ, что представляет несомненные удобства, особенно для низкосимметричных кристаллов. Сюда же могут быть включены и данные для внутреннего стандарта. Величина D (учитывающая систематические ошибки) одинакова для стандарта и исследуемого вещества. Поэтому при съемке с внутренним стандартом и последующим расчетом параметров методом наименьших квадратов в систему нормальных уравнений может быть включено еще одно уравнение, которое будет содержать только одну неизвестную D:

$$D \sum_i \delta_i^2 = \sum_i \delta_i q_i,$$

где $q_i = \sin^2\theta_э - \sin^2\theta_в$ для линий стандарта. Это позволяет для исследуемого вещества взять такое же значение D и тем уменьшить число неизвестных для исследуемого вещества:

$$\alpha_i A + \gamma_i C = \sin^2\theta_i - \delta D.$$

Отсюда имеем (для средних сингоний)

$$\alpha^2 A + \alpha\gamma C = \alpha(\sin^2\theta - \delta D),$$

$$\alpha\gamma A + \gamma^2 C = \gamma(\sin^2\theta - \delta D).$$

При небольшом числе однозначно индицируемых линий дебаеграммы это имеет большое значение.

Значения $\sin^2\theta_э$ могут быть неравноточными. В случае плохо закристаллизованных веществ увеличение θ сопровождается увеличением ширины линий и точность определения углов уменьшается с увеличением угла. Однако относительная ошибка в определении $\sin^2\theta$ возрастает медленнее (или остается неизменной). В этом случае учесть неравноточность значений достаточно трудно.

Для хорошо закристаллизованных веществ погрешность $\Delta\theta$ можно считать постоянной для всех линий; тогда ошибка в определении $\sin^2\theta$ будет уменьшаться с возрастанием θ (при $\theta > 45°$), так как $\varepsilon = \Delta\sin^2\theta \sim \sin 2\theta$. Поэтому каждое значение $\sin^2\theta_{эксп}$ можно взять с весом ω_i:

$$\omega_i = \frac{1}{\sin 2\theta_i} = \operatorname{cosec} 2\theta_i.$$

Нормальные уравнения (для кубической сингонии) будут иметь вид

$$A\sum_i \omega_i\alpha_i^2 + D\sum_i \omega_i\alpha_i\delta_i = \sum_i \omega_i\alpha_i \sin^2\theta_i,$$

$$A\sum_i \omega_i\alpha_i\delta_i + D\sum_i \omega_i\delta_i^2 = \sum_i \omega_i\delta_i \sin^2\theta_i.$$

Значения $\omega_i = \operatorname{cosec} 2\theta$ (табл. 39) можно брать с одним или двумя знаками.

Для определения погрешности найденных значений A, C, D и т. д. используются следующие соотношения:

$$s = \sum_i \varepsilon_i^2 = \sum_i (\alpha_i A + \ldots + \delta_i D - \sin^2\theta_i)^2,$$

$$\sigma_0^2 = \frac{s}{n-m}, \quad \sigma_A^2 = \frac{\sigma_0^2}{P_A}, \quad P_A = \frac{\Delta}{\Delta_{\alpha\alpha}}, \quad \sigma_C^2 = \frac{\sigma_0^2}{P_C}.$$

Здесь A, ..., D — величины параметров, найденные методом наименьших квадратов, σ_0 — среднеквадратичная ошибка на единицу

веса, n — число уравнений и m — число определяемых из этих уравнений параметров, P_A,... — вес каждого параметра, который равен определителю системы нормальных уравнений, деленному на алгебраическое дополнение того диагонального элемента этого определителя, который является коэффициентом при определяемом параметре, например

$$P_A = \frac{\begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha\gamma & \alpha\delta \\ \alpha\gamma & \gamma^2 & \gamma\delta \\ \alpha\delta & \gamma\delta & \delta^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \gamma^2 & \gamma\delta \\ \gamma\delta & \delta^2 \end{vmatrix}}.$$

Принято указывать погрешность, равную $2\sigma_A$, $2\sigma_B$ и т. д., что соответствует 95%-ному доверительному интервалу.

Как графические методы, так и метод наименьших квадратов используют экстраполяцию к 90°. Точность, достигаемая использованием обоих методов, сравнима, причем в методе наименьших квадратов экстраполяционная функция $\cos^2\theta$ применима только для $\theta > 60°$.

Если применяются камеры-монохроматоры, то анализ систематических ошибок должен быть другим, так как геометрия съемки существенно иная.

Таблица 39

Значения cosec 2θ

θ°	cosec 2θ	θ°	cosec 2θ	θ°	cosec 2θ
45	1,00	61	1,18	77	2,28
46	1,00	62	1,21	78	2,46
47	1,00	63	1,24	79	2,67
48	1,01	64	1,27	80	2,92
49	1,01	65	1,31	80,5	3,07
50	1 01	66	1,35	81	3,24
51	1,02	67	1,39	81,5	3,42
52	1,03	68	1,44	82	3,63
53	1,04	69	1,49	82,5	3,86
54	1,05	70	1,56	83	4,13
55	1,06	71	1,62	83,5	4,45
56	1,08	72	1,70	84	4,81
57	1,09	73	1,79	84,5	5,24
58	1,11	74	1,89	85	5,76
59	1,13	75	2,00	85,5	6,39
60	1,15	76	2,13	86	7,19

Основным источником ошибок в определении θ (при съемке в камере-монохроматоре без стандарта) может быть неверно определенный эффективный диаметр камеры. В этом случае система-

тическая ошибка в значениях $\Delta\theta$ пропорциональна θ. Поэтому систематическая ошибка в $1/d^2$ или $\sin^2\theta$ пропорциональна $\theta\sin 2\theta$. В отличие от приведенных выше функций для интервала углов θ, близких к 90°, эта функция увеличивается с увеличением угла в интервале $0\leqslant\theta\leqslant 35°$, обычно используемом в камерах-монохроматорах. Ошибка эта обычно очень мала, но при желании можно попытаться ее учесть, используя в приведенных выше формулах $\delta=\theta\sin\theta$ (округляя приведенные в табл. 40 значения до целых чисел).

Таблица 40

Значения $f(\theta)=\theta\sin 2\theta$

θ°	$f(\theta)$	θ°	$f(\theta)$	θ°	$f(\theta)$	θ°	$f(\theta)$
5	0,9	13	5,7	21	14,0	29	24,6
7	1,7	15	7,5	23	16,5	31	27,4
9	2,8	17	9,5	25	19,3	33	30,2
11	4,1	19	11,7	27	21,8	35	32,8

Для повышения точности определения параметров необходимо термостатирование камеры и образца. Это может быть проиллюстрировано следующим расчетом (даже если пренебречь изменениями, происходящими с камерой). Коэффициент линейного расширения для большинства веществ составляет около $1\cdot10^{-5}$, т. е. параметр кубической решетки меняется на 0,001% при изменении температуры на 1°, или на 0,00005 Å при параметре решетки $a=5$ Å. Конечно, если определение необходимо выполнить с точностью до 0,01% или ниже, то изменением температуры на 1° можно пренебречь.

В тех случаях, когда линии дублета $K_{\alpha_1\alpha_2}$ узкие и разрешены хорошо, достигаемая точность составляет по меньшей мере 0,005%; если линии дублета расплывчаты, точность снижается до 0,02% (в этом случае расчет по β-линиям дает более точные результаты). Если дублет не разрешается — точность еще ниже. Однако для достижения точности выше 0,01% необходимо использовать отражения с $\theta\approx 77$—80°.

§ 5. ТЕРМОСТАТИРОВАНИЕ ОБРАЗЦА

Линейные коэффициенты термического расширения для большинства твердых тел лежат в пределах 4—$70\cdot10^{-6}$, т. е. параметры решетки меняются на 0,0004—0,007% при изменении температуры на 1°, поэтому при определении параметров ячейки с точностью до четвертого или пятого знака необходимо предусмотреть термостатирование образца и камеры в целом. Предложено несколько конструкций рентгеновских термостатов. Мы не будем останавливаться на их устройстве. При отсутствии камер с термостатированием необходимо по крайней мере контролировать изменение температуры при съемке для прецизионных измерений, так как колебания температуры могут достигать нескольких градусов.

§ 6. ПОПРАВКА НА ПРЕЛОМЛЕНИЕ

Приведенная выше формула Вульфа — Брэгга не учитывает преломления рентгеновских лучей в образце. С учетом поправки на преломление она имеет вид

$$\lambda = 2k\,d\sin\theta;\quad k = 1-5{,}4\cdot10^{-6}\,\rho\,d^2. \qquad (52)$$

Для постоянной решетки кубического кристалла

$$a = a_{hkl}\left(1+\frac{5{,}4\cdot10^{-6}\,\rho\,a^2}{h^2+k^2+l^2}\right). \qquad (53)$$

Величина поправки на преломление, как видно из приводимой формулы, сильно зависит от плотности вещества. Даже для тяжелых веществ она мало влияет на величину параметра решетки, если используются линии с большими hkl.

Поправка в величины $1/d^2$ и $\sin^2\theta$ может быть введена по формулам

$$\Delta\left(\frac{1}{d^2}\right) = -10{,}8\cdot10^{-6}\,\rho;\quad \Delta\sin^2\theta = -2{,}7\cdot10^{-6}\,\rho\lambda^2. \qquad (54)$$

При определении параметров решетки с точностью менее 0,01—0,005% поправку на преломление можно не учитывать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии, гл. 14, 15. М., ИЛ, 1961.
2. Уманский Я. С. Рентгенография металлов, гл. V. М., Металлургиздат, 1960.
3. Гинье А. Рентгенография кристаллов, гл. 8. М., ИЛ, 1961.
4. Иевиньш А. Ф., Озол Я. К. Прецизионное определение параметров элементарной ячейки кристаллов асимметрическим методом. Рига, Изд-во АН ЛатвССР, 1956.
5. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия, гл. 4. М., Физматгиз, 1963.

ГЛАВА IX

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ И НЕСОВЕРШЕНСТВ РЕШЕТКИ НА ДИФРАКЦИОННУЮ КАРТИНУ

Определение размеров кристаллитов и исследование несовершенств решетки представляют большой интерес при изучении ряда неорганических объектов, в частности катализаторов.

При исследовании неметаллических объектов приходится иметь дело обычно с двумя видами несовершенств решетки: микронапряжениями (дефекты II рода) и статическими искажениями структуры (дефекты III рода).

Микронапряжения — небольшие отклонения параметров решетки от средних значений. Для веществ с кубической симметрией мерой искажений II рода можно считать отношение $\Delta a/a$, где a — среднее значение параметра кубической решетки, Δa — его максимальное отклонение от среднего. Микронапряжения возникают, например, при образовании твердых растворов внедрения, когда внедряющиеся атомы (углерод, азот, кислород) статистически заполняют часть пустот решетки, а также в ряде других случаев. Микронапряжения вызывают расширение линий на рентгенограммах.

Как уже указывалось, тепловые колебания атомов около равновесных положений вызывают ослабление интенсивности дифракционных линий, что учитывается тепловым множителем интенсивности. Смещения атомов из идеальных положений могут быть вызваны не только тепловыми колебаниями, но и другими причинами, например, в твердом растворе замещения — из-за различий в размерах атомов и химического взаимодействия между ними.

В кристалле они усредняются, но в отличие от тепловых колебаний постоянны во времени (при отсутствии диффузионных перемещений атомов). Такие искажения структуры называются поэтому статическими (дефекты III рода). Они возникают и в индивидуальных веществах, существенно сказываясь на их химических свойствах.

Ниже мы вкратце рассмотрим методы определения размеров кристаллитов, микронапряжений и статических искажений.

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ И МИКРОНАПРЯЖЕНИЙ

При малых величинах (меньше 500 Å) кристаллитов (точнее, блоков когерентного рассеяния) начинает появляться заметное расширение линий на рентгенограммах. Микронапряжения также вызывают расширение линий. Для дальнейшего рассмотрения следует дать определение ширины линии.

Шириной линии называется ширина линии прямоугольного профиля, у которой максимальная и интегральная величина интенсивности равны максимальной и интегральной интенсивности экспериментальной линии, т. е. $\beta = I_{инт}/I_{макс}$ — отношению площади дифракционной линии к ее высоте (в радианах).

Помимо размеров кристаллитов и микронапряжений расширение линий на рентгенограммах вызывается дублетностью K_α-излучения и рядом факторов, зависящих от условий съемки (например, при съемке на дифрактометре экспериментальная ширина линии зависит от размеров щели счетчика и т. д.). Для учета этого расширения (инструментальной ширины b) применяют съемку со стандартом, для которого расширение линии обусловлено только условиями съемки и спектральной шириной дублета $K_{\alpha_1\alpha_2}$. Достаточно точно вычислить истинную ширину линии по экспериментально найденной ширине B и ширине линии стандарта b можно только, зная функции, описывающие распределение интенсивности дифракционной линии исследуемого вещества $F(x)$ и стандарта $f(x)$, так как

$$B = \frac{b\beta}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,F(x)\,dx}. \qquad (55)$$

Для описания экспериментальных кривых $f(x)$ и $F(x)$ обычно стараются подобрать одну из трех функций:

$$e^{-\alpha x^2}, \quad \frac{1}{1+\alpha x^2} \text{ и } \frac{1}{(1+\alpha x^2)^2}.$$

Если обе кривые выражаются функцией $e^{-\alpha x^2}$, то

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2},$$

если же такой функцией является $\frac{1}{1+\alpha x^2}$, то $\beta = B - b$. При использовании других комбинаций аппроксимационных функций получаются значения β, промежуточные, между вычисленными по двум этим формулам. Обычно функция $e^{-\alpha x^2}$ достаточно хорошо передает форму дифракционной кривой.

При подборе аппроксимационной функции необходимо прежде всего рассчитать величины коэффициентов α в приводимых функциях, а затем решить, какая из функций лучше передает профиль линии. Для расчета α необходимо сопоставить площади, ограничиваемые реальной линией и кривыми

$$e^{-\alpha x^2}, \quad \frac{1}{(1+\alpha x^2)^2} \text{ и } \frac{1}{1+\alpha x^2},$$

для чего следует проинтегрировать эти три функции. Площади, ограниченные приведенными кривыми, равны соответственно

$$\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \frac{\pi}{2\sqrt{\alpha}} \text{ и } \frac{\pi}{\sqrt{\alpha}},$$

в то время как (по определению ширины линии) для экспериментальной кривой $I_{\text{инт}} = I_{\text{макс}}\beta$. Отсюда следует (если принять $I_{\text{макс}} = 1$):

$$\alpha = \pi/\beta^2 \quad \text{для функции } e^{-\alpha x^2},$$

$$\alpha = \pi^2/4\beta^2 \quad \text{»} \quad \frac{1}{(1+\alpha x^2)^2},$$

$$\alpha = \pi^2/\beta^2 \quad \text{»} \quad \frac{1}{1+\alpha x^2}.$$

Как видно из рис. 49, все три аппроксимационные кривые пересекают истинную кривую. Отношение площадей несовпадающих участков к площади, ограничиваемой истинной кривой, и может служить мерой близости аппроксимационной кривой к истинной — выбирается та функция, для которой это отношение меньше.

Однако предварительно следует учесть влияние дублетности излучения и инструментальных искажений на профиль экспериментальной кривой. Для линий с небольшими углами θ исправление профиля можно произвести, беря среднее арифметическое для y при x, равных по величине, но разных по знакам, т. е. среднее для правой и левой ветви кривой. Для линий с большими θ следует прежде всего выделить составляющую дублета α_1.

Разделение дублета для размытой линии может быть выполнено разными способами. Ниже дано описание графического метода, причем предполагается, что форма и ширина обеих линий одинаковы.

На рис. 50 показана размытая линия, являющаяся суммой линий K_{α_1} и K_{α_2}. Отношение максимальных (как и интегральных) значений интенсивностей для дублета $\alpha_1\alpha_2$ будет $\frac{y_{\alpha_1}}{y_{\alpha_2}} = 2$.

Если кривые для обоих компонентов смещены одна относительно другой на расстояние δ, то

$$\frac{y_{\alpha_2}(x)}{y_{\alpha_1}(x-\delta)} = \frac{1}{2}.$$

Суммарная функция $y(x)$ связана с функциями компонентов дублета $y_{\alpha_1}(x)$ и $y_{\alpha_2}(x)$ соотношением

$$y(x) = y_{\alpha_1}(x) + y_{\alpha_2}(x) = y_{\alpha_1}(x) + \frac{1}{2}y_{\alpha_1}(x-\delta),$$

или

$$y_{\alpha_1}(x) = y(x) - \frac{1}{2}y_{\alpha_1}(x-\delta).$$

Это уравнение можно использовать для графического разделения линии на компоненты дублета. При $x < \delta$ $y(x) = y_{\alpha_1}(x)$. Это позволяет рассчитать вклад кривой $y_{\alpha_2}(x) = {}^1/_2 y_{\alpha_1}(x-\delta)$ на следующем участке кривой (до 2δ) и вычислить значения $y_{\alpha_1}(x)$ на этом участке и т. д. В результате находим кривую y_{α_1} и производим затем подбор аппроксимирующей функции.

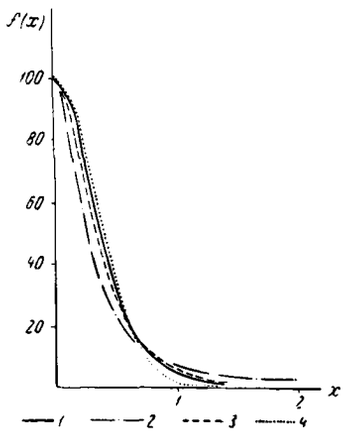


Рис. 49. Подбор аппроксимационной функции:
1 — экспериментальная кривая; $2 - y = \frac{1}{1+\alpha x^2}$; $3 - y = \frac{1}{(1+\alpha x^2)^2}$; $4 - y = e^{-\alpha x^2}$

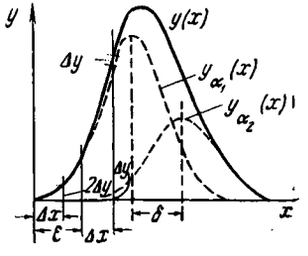


Рис. 50. Разложение размытой линии на компоненты дублета

Для кубических кристаллов (при отсутствии микронапряжений) размеры кристаллитов L в Å могут быть найдены по формуле

$$L = \frac{\lambda}{\beta\cos\theta}, \qquad (56)$$

где λ — длина волны, θ — дифракционный угол, β выражена в единицах 2θ (и в радианах), т. е. величина, найденная в масштабе углов θ, должна быть удвоена. Значения L, найденные из линий с разными индексами, могут различаться между собой при отклонении формы частиц от кубической, а также из-за одновременного влияния на ширину линии размеров кристаллитов и микронапряжений.

Если же расширение линии обусловлено только микронапряжениями, то

$$\beta = \frac{2\Delta a}{a} \operatorname{tg} \theta. \qquad (57)$$

Таким образом, расширение линий, вызванное малыми размерами кристаллитов и микронапряжениями, по-разному зависит от дифракционного угла:
в первом случае

$$\beta_1/\beta_2 = \cos\theta_2/\cos\theta_1,$$

во втором

$$\beta_1/\beta_2 = \operatorname{tg}\theta_1/\operatorname{tg}\theta_2.$$

Во избежание влияния формы частиц на величины L и β целесообразно сравнивать β_1 и β_2 для линий, отличающихся лишь порядком отражения, т. е. имеющих индексы $mh\ mk\ ml$ и $nh\ nk\ nl$. Может быть использовано несколько методов определения раздельного влияния микронапряжений и величины кристаллитов на расширение линии. Мы остановимся на графическом, как наиболее простом. Если обозначить долю расширения линии, обусловленную размерами кристаллитов, через m, а микронапряжениями — через n, то суммарное расширение линии

$$\beta = \frac{mn}{\int_{-\infty}^{+\infty} N(x)\, M(x)\, dx}, \qquad (58)$$

где $M(x)$ и $N(x)$ — функции распределения интенсивности в линии, связанные лишь с величиной кристаллитов и микронапряжениями соответственно. Обычно обе функции достаточно близки к $e^{-\alpha x^2}$ и $\beta = \sqrt{m^2+n^2}$. Для раздельного определения влияния обоих факторов находят значения β для различных линий и наносят на график величины

$$\frac{1}{L^2} = \left(\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}\right)^2$$

в зависимости от $(\sin\theta/\lambda)^2$.

По нанесенным точкам проводят прямую до пересечения с осью ординат. Величина $1/L^2$, соответствующая $(\sin\theta/\lambda)^2 = 0$, дает истинное значение $1/L^2$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс дает значение $(\Delta a/a)^2$.

Следует иметь в виду, что все сказанное относится к кристаллитам кубической формы и веществам, кристаллизующимся в кубической сингонии. В случае иной формы кристаллитов раздельное определение влияния микронапряжений и размеров кристаллитов можно производить только по линиям с одинаковым отношением индексов, т. е. типа $mh\ mk\ ml$ и $nh\ nk\ nl$, например 111 и 222.

Если исследуемое вещество кристаллизуется не в кубической сингонии, то вычисление размеров кристаллитов усложняется (даже при отсутствии микронапряжений). Так, в случае ромбической сингонии [1]

$$\frac{1}{L_{hkl}^2} \cdot \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{L_a^2} \cdot \frac{h^2}{a^2} + \frac{1}{L_b^2} \cdot \frac{k^2}{b^2} + \frac{1}{L_c^2} \cdot \frac{l^2}{c^2},$$

где $1/L_{hkl}^2$ — величина кристаллитов, найденная из расширения линии с индексами hkl; a, b, c — параметры решетки; L_a, L_b и L_c — размеры кристаллитов в направлениях периодов решетки. Для вычисления L_a, L_b и L_c необходимо найти L_{hkl} по крайней мере для трех разных значений hkl. Иногда, однако, представляет интерес и определение средней величины L. Точность определения величины кристаллитов невелика, особенно если не учитывается профиль линии, и поэтому иногда можно пренебречь отклонением частиц от кубической формы.

Следует иметь в виду, что несколько похожее явление — расширение линии — может быть вызвано небольшим искажением симметрии решетки. Например, во многих случаях искажение кубической решетки настолько мало, что не приводит к расщеплению линий, соответствующих кубической решетке, а только вызывает их расширение. Даже простое сравнение профилей линий с разными индексами позволяет отличить этот случай от рассмотренных ранее [2].

Расширение линий на рентгенограммах может быть вызвано и дефектами упаковки. В гл. V мы рассмотрели влияние политипии на дифракционную картину. Для политипии характерен дальний порядок в чередовании слоев. Если же такого дальнего порядка нет, то дополнительные линии не появляются, но происходит уширение линий. Чаще всего дефекты упаковки встречаются в веществах, построенных по принципу плотнейшей упаковки. Для гексагональной плотнейшей упаковки характерна последовательность чередования слоев $AB\,AB\,AB$, для кубической — $ABC\,ABC\,ABC$. Дефект упаковки может возникнуть вследствие

[1] Предполагается, что кристаллиты имеют форму параллелепипедов.

[2] При искажении решетки профили соседних линий и их ширина различаются очень резко, в соответствии с числом и относительной интенсивностью линий, получающихся при искажении (см. гл. V, § 7).

сдвига очередного слоя плотнейшей упаковки (и следующих за ним), в результате вместо приведенных выше последовательностей мы получаем *AB AC BC BC*... или *AB CA CA BCA*.. (вследствие смещения слоя *B* он становится слоем *C*). Такие дефекты упаковки называют деформационными в отличие от дефектов роста, при которых последовательность чередования слоев после нарушения правильного чередования становится обратной: *ABACAC*... или *ABCACBACB* (вдоль диагонального направления гексагональной ячейки слой *B* по отношению к слою *A* сдвинут на $^1/_3$ трансляции, а слой *C* — на $^2/_3$ или на $-^1/_3$). Уширение линий происходит вследствие тех же причин, что и появление дополнительных линий у политипов. Если оба основных типа плотнейших упаковок описывать в гексагональной установке, то в случае дефектов упаковки не будут подвергаться дополнительному уширению только линии с индексами $h-k=3n$. Если основным типом упаковки является гексагональная двухслойная, то такие линии есть (002, 110, 112 и т. д.). В случае кубической плотнейшей упаковки все линии имеют компоненты, подвергающиеся дополнительному уширению.

Помимо расширения линий дефекты упаковки приводят к уменьшению интенсивностей линий, подвергающихся уширению. Это особенно отчетливо проявляется у линий 100 и 101 в случае гексагональной плотнейшей упаковки и 102 (в кубической ячейке — 002) в случае кубической плотнейшей упаковки. Дефекты упаковки вызывают не только расширение линий, но и их смещение. Иногда появляется и асимметрия профиля дифракционной линии. Это тоже легко понять по аналогии с политипией: центр тяжести группы линий, появляющихся на месте одиночной линии при идеальном чередовании слоев, может не совпадать с положением этой линии. Понятно и возникновение асимметрии. Дефекты упаковки могут наблюдаться не только у фаз, построенных по принципу плотнейшей упаковки, но и у других веществ. Помимо специфических условий роста дефекты упаковки появляются, например, при механической обработке металлов. Напиливание и дробление в ступке приводит к появлению дефектов упаковки. В случае неметаллических объектов появление дефектов упаковки может быть вызвано сухим растиранием.

Уменьшение относительной интенсивности линий при появлении дефектов упаковки зависит от индексов линий и проявляется в основном у линий с $h-k\neq 3n$. Поэтому можно легко различить ослабление линий, вызванное дефектами упаковки и дефектами III рода. Для изучения дефектов упаковки требуются тщательный анализ профиля линий и устранение инструментальных причин, вызывающих появление асимметрии линий.

§ 2. СТАТИЧЕСКИЕ ИСКАЖЕНИЯ (ДЕФЕКТЫ III РОДА)

Смещение атомов из равновесных положений (дефекты III рода) вызывает уменьшение относительной интенсивности линий, особенно при больших значениях $\sin\theta/\lambda$. Их влияние на интенсивность аналогично влиянию тепловых колебаний. Разница только в том, что тепловые колебания атомов около идеальных положений усредняются во времени, а статические смещения атомов — по всем ячейкам кристалла.

Для данного вещества среднеквадратичные значения смещений атомов за счет тепловых колебаний зависят только от температуры. Поэтому, сравнивая относительные интенсивности линий исследуемого препарата с таковыми для эталона из вещества того же состава и структуры, можно определить среднеквадратичное значение смещения атомов из идеальных положений. Статические искажения оказывают существенное влияние на некоторые химические свойства вещества, в частности на его реакционную способность. Так, было показано, что причиной пирофорности порошков железа, полученных рядом способов, является именно наличие статических искажений.

При одной и той же интенсивности первичного пучка в случае съемки как эталонного препарата, так и исследуемого,

$$I'_{hkl} = I_{hkl}\, e^{-2K}, \tag{59}$$

где I'_{hkl} и I_{hkl} — интенсивности линий исследуемого и эталонного препаратов соответственно, а множитель e^{-2K} учитывает ослабление интенсивности из-за статических искажений,

$$K = \frac{8\pi^2}{3}\,\bar{u}^2_{\text{стат}}\,\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}, \tag{60}$$

где $\bar{u}^2_{\text{стат}}$ — среднее квадратичное статических смещений атомов из идеальных положений (тепловые колебания учтены в значении I_{hkl}).

Для того чтобы учесть возможное изменение интенсивности первичного пучка, в оба образца можно ввести равное количество вещества-эталона.

Наличие заметных статических напряжений сопровождается значительным повышением его реакционной способности. Вещество оказывается как бы нагретым до температуры, при которой $\bar{u}^2_{\text{тепл}}$ равно $\bar{u}^2_{\text{стат}}$ для обычной температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинье А. Рентгенография кристаллов, гл. 12. М., ИЛ, 1961.
2. Рентгенография в физическом металловедении, под ред. Ю. А. Багаряцкого, гл. 9—11. М., Металлургиздат, 1961.
3. Уоррен Б. И. В сб.: «Успехи физики металлов», т. 5. М., Металлургиздат, 1963.
4. Уманский Я. С. Рентгенография металлов, гл. VII. М., Металлургиздат, 1967.

ГЛАВА X

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ПОРОШКА В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

§ 1. ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ПОРОШКА

Экспериментальные данные, получаемые при использовании только метода порошка, далеко не всегда достаточны для определения кристаллической структуры вещества, даже если индицирование рентгенограммы выполнено правильно. Объясняется это тем, что интенсивность линий на рентгенограмме порошка в действительности представляет собой суммарную интенсивность всех линий с одинаковыми (в пределах разрешающей способности методики) значениями межплоскостных расстояний. Поэтому во многих случаях значения I_{hkl}, а следовательно, и $|F_{hkl}|^2$, определить нельзя [1]. Наложение линий с разными индексами может быть систематическим или случайным. Систематические совпадения линий с разной интенсивностью имеют место в случае кубической, тетрагональной и гексагональной сингоний. В кубической сингонии, например, величина d определяется суммой квадратов индексов, поэтому число совпадений особенно велико: 221 и 300, 223 и 410 и т. д. В тетрагональной и гексагональной сингониях они реже. Более существенно то, что совпадают линии, различающиеся только порядком индексов, например hkl и khl. Это не дает возможности определить дифракционный класс в случае кубической и средних сингоний. Начиная с ромбической сингонии, систематических совпадений нет, но резко возрастает вероятность случайных совпадений, особенно по мере возрастания $1/d^2$. Это ограничивает число экспериментально определяемых $|F_э|^2$.

Во многих случаях нельзя достаточно надежно определить пространственную группу (даже если однозначно определяется дифракционный класс, т. е. в случае низких сингоний). Число однозначно индицируемых линий сравнительно невелико (не больше 50—70). Большинство линий имеет индексы общего типа hkl (для которых наиболее благоприятен фактор повторяемости). Поэтому число линий типа $h0l$, $hk0$, $0kl$ и особенно $h00$, $0k0$ и $00l$ невелико, и вывод о тех или иных систематических погасаниях приходится делать по отсутствию двух-трех линий, относящихся к этим зонам [1].

Достоинством метода порошка является более высокая точность значений I_{hkl}, особенно для ярких линий. Напротив, при исследовании монокристаллов легче определяется интенсивность слабых линий.

В большинстве случаев интервал значений $\sin\theta/\lambda$, в котором находятся линии с однозначно определяемыми индексами, не превышает 0,3. Поэтому даже общий температурный фактор B определяется с низкой точностью, а учитывать индивидуальные температурные множители u_j не имеет смысла. Очень часто удается определить координаты тяжелых атомов и довольно грубую модель структуры. Однако и эти данные могут представлять ценность, если не удается разработать метод синтеза монокристаллов. Если же имеются монокристаллы, то область применения метода порошка резко сужается, и он используется, главным образом, для учета влияния вторичной экстинкции.

Если для индицирования рентгенограммы был использован метод гомологии, то это обычно позволяет получить грубую модель структуры или субструктуры. Ниже нами будут рассмотрены некоторые вопросы, связанные с использованием принципа гомологии в рентгеноструктурном анализе.

§ 2. СУБСТРУКТУРА И СВЕРХСТРУКТУРА. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАТ ТОЧЕК ПРИ ПРЕОБРАЗОВАНИИ ВЕКТОРОВ ЯЧЕЙКИ

Под субструктурой имеют в виду идеализированную модель структуры, не учитывающую небольшие смещения атомов, а иногда и чередование атомов разного сорта по позициям, соответствующим одной правильной системе точек (в субъячейке). Основываясь на субъячейке, т. е. элементарной ячейке соответствующей субструктуре можно проиндицировать только часть линий рентгенограммы, обычно самых ярких. Дополнительные линии называются сверхструктурными, они появляются либо из-за смещений атомов по сравнению с идеализированной структурой, либо вследствие закономерного чередования атомов разного сорта (если для субструктуры предполагалось статистическое заполнение одной правильной системы точек атомами разного сорта). В первом случае интенсивность сверхструктурных линий зависит

[1] Это не исключает возможности проверки той или иной модели структуры путем сопоставления $I_{эксп}$ и $I_{выч}$, но такой путь пригоден только для простых структур.

[1] Погасания, вызванные дополнительными трансляциями, обнаруживаются достаточно легко.

от величины смещения атомов и, как правило, усиливается с увеличением $1/d^2$. Во втором случае интенсивность определяется относительной разницей в атомных номерах и обычно несколько уменьшается при увеличении $1/d^2$.

Индицирование методом гомологии связано с преобразованием векторов ячейки, и координаты точек, относящихся к одной правильной системе, при этом также меняются. В новой ячейке, обычно большего объема, они могут относиться уже не к одной, а к нескольким правильным системам. Это вызвано увеличением объема и понижением симметрии.

Координаты точек в исходной пространственной группе и пространственной группе, соответствующей реальной структуре, должны быть совместимы друг с другом (при этом необходимо учитывать возможность различного выбора начала координат), что в некоторых случаях позволяет уточнить пространственную группу. Если векторы истинной ячейки **a**, **b**, **c** выражаются через векторы исходной субъячейки следующим образом:

$$\begin{array}{c} \quad \mathbf{a}_0 \quad \mathbf{b}_0 \quad \mathbf{c}_0 \\ \quad \times \quad \times \quad \times \\ \mathbf{a} = \| \; u_1 \quad v_1 \quad w_1 \; \| \\ \mathbf{b} = \| \; u_2 \quad v_2 \quad w_2 \; \| \\ \mathbf{c} = \| \; u_3 \quad v_3 \quad w_3 \; \| \end{array}$$

и величина определителя этой матрицы—D, то для расчета координат x, y, z в новой ячейке необходимо найти обратную матрицу перехода

$$\begin{array}{c} \quad \mathbf{a} \quad \mathbf{b} \quad \mathbf{c} \\ \quad \times \quad \times \quad \times \\ \mathbf{a}_0 = \| \; m_1 \quad m_2 \quad m_3 \; \| \times x_0 \\ \mathbf{b}_0 = \| \; n_1 \quad n_2 \quad n_3 \; \| \times y_0 \\ \mathbf{c}_0 = \| \; p_1 \quad p_2 \quad p_3 \; \| \times z_0 \\ \quad \| \quad \| \quad \| \\ \quad x \quad y \quad z \end{array},$$

по которой можно рассчитать новые координаты по координатам x_0, y_0, z_0 в старой ячейке. Коэффициенты m_1, n_1 и т. д. равны алгебраическим дополнениям к аналогичным элементам исходной матрицы, деленным на ее определитель D, например:

$$m_1 = \frac{\begin{vmatrix} v_2 & w_2 \\ v_3 & w_3 \end{vmatrix}}{D}; \quad m_2 = -\frac{\begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_3 & w_3 \end{vmatrix}}{D}; \quad n_2 = \frac{\begin{vmatrix} u_1 & w_1 \\ u_3 & w_3 \end{vmatrix}}{D} \text{ и. т. д.}$$

В качестве примера приведем расчет координат атомов титана в Ti_5O_9, исходя из координат титана в рутиле. Для перехода к векторам ячейки Ti_5O_9 (**a**, **b**, **c**) используем матрицу

$$\begin{array}{c} \quad \mathbf{a}_0 \quad \mathbf{b}_0 \quad \mathbf{c}_0 \\ \quad \times \quad \times \quad \times \\ \mathbf{a} = \| \; \bar{1} \quad 0 \quad 1 \; \| \\ \mathbf{b} = \| \; 1 \quad 1 \quad 1 \; \| \\ \mathbf{c} = \| \; 1 \quad -\frac{3}{2} \quad \frac{1}{2} \; \| \end{array}, \quad D = -\frac{9}{2}.$$

Матрица обратного преобразования

$$\begin{array}{c} \quad \mathbf{a} \quad \mathbf{b} \quad \mathbf{c} \\ \quad \times \quad \times \quad \times \\ \mathbf{a}_0 = \| \; -\frac{4}{9} \quad \frac{1}{3} \quad \frac{2}{9} \; \| \times x_0 \\ \mathbf{b}_0 = \| \; -\frac{1}{9} \quad \frac{1}{3} \quad -\frac{4}{9} \; \| \times y_0 \\ \mathbf{c}_0 = \| \; \frac{5}{9} \quad \frac{1}{3} \quad \frac{2}{9} \; \| \times z_0 \\ \quad \| \quad \| \quad \| \\ \quad x \quad y \quad z \end{array}.$$

Ниже приведены координаты атомов титана в исходной структуре рутила (x_0, y_0, z_0) и в структуре Ti_5O_9 (x, y, z):

x_0,	y_0,	z_0	x,	y,	z
0,	0,	0	0,	0,	0
$\frac{1}{2}$,	$\frac{1}{2}$,	$\frac{1}{2}$	0,	$\frac{1}{2}$,	0
0,	$\bar{1}$,	0	$\frac{1}{9}$,	$\frac{2}{3}$,	$\frac{4}{9}$
0,	0,	1	$\frac{5}{9}$,	$\frac{1}{3}$,	$\frac{2}{9}$
$-\frac{1}{2}$,	$\frac{1}{2}$,	$\frac{1}{2}$	$\frac{4}{9}$,	$\frac{1}{6}$,	$\frac{7}{9}$
$\frac{1}{2}$,	$-\frac{1}{2}$,	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{9}$,	$\frac{1}{6}$,	$\frac{4}{9}$.

Объем ячейки рутила при переходе к Ti_5O_9 увеличивается в 4,5 раза, так как при этом происходит внедрение одного атома титана в свободную октаэдрическую пустоту. Поэтому на элементарную ячейку Ti_5O_9 должно приходиться 10 атомов титана (9+1) и 18 атомов кислорода. Осей симметрии, параллельных

векторам ячейки Ti_5O_9, или перпендикулярных им плоскостей симметрии нет, поэтому для Ti_5O_9 возможны только группы $P\bar{1}$ и $P1$, причем первая из них соответствует неискаженной структуре TiO_2, описанной в ячейке Ti_5O_9. Поэтому при преобразовании векторов ячейки должны получаться пары атомов, связанных центром симметрии.

Если взять другие координаты атомов титана (в том числе включающие целые числа), то будут получаться координаты атомов титана, связанные с приведенными центром симметрии, либо те же самые. Например:

x_0, y_0, z_0	x, y, z	*соответствует атому с координатами*
$0, \quad 1, \quad 1$	$\frac{4}{9}, \quad \frac{2}{3}, \quad \frac{7}{9}$	$\frac{5}{9}, \quad \frac{1}{3}, \quad \frac{2}{9}$
$\frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2}, \quad -\frac{1}{2}$	$-\frac{5}{9}, \quad \frac{1}{6}, \quad -\frac{2}{9}$	$\frac{4}{9}, \quad \frac{1}{6}, \quad \frac{7}{9}.$

Однако необходимо иметь в виду, что из-за смещения блоков структуры рутила часть получающихся узлов ячейки оказывается в Ti_5O_9 вакантной, поэтому если брать узлы, лежащие вне ячейки Ti_5O_9, то могут получаться координаты этих вакантных узлов. Этого не происходит, если узлы обеих ячеек совпадают.

В качестве второго примера рассмотрим переход от структуры шеелита к структуре вольфрамата европия; матрица преобразования следующая:

$$\left\| \begin{matrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ 1 & 2 & 0 \end{matrix} \right\|; \quad D = 3.$$

Матрица обратного преобразования:

$$\left\| \begin{matrix} \frac{2}{3} & 0 & \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & 0 & \frac{1}{3} \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{matrix} \right\|.$$

Координаты атомов вольфрама в исходной ячейке 0, 0, 0; $^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$; $^1/_2$, 0, $^3/_4$ и 0, $^1/_2$, $^1/_4$. Пространственная группа для шеелита $I4_1/a$, после преобразования векторов группа с максимально возможной симметрией—$C2/c$. В ячейке вольфрамата европия должно содержаться 12 атомов вольфрама.

Начало координат в группах $I4_1/a$ и $C2/c$ выбирается в разных точках (при переходе к группе $C2/c$ начало координат переносится в центр симметрии, для этого из всех значений координат вычитаются координаты центра симметрии 0, $^1/_8$, $^1/_4$). В группе $C2/c$ атомы W занимают две правильные системы точек 4 (e): ± (0, y_1, $^1/_4$) и 8 (f): ± (x_2, y_2, z_2; x_2, $\bar{y}_2$, $^1/_2 + z_2$)

Исходные координаты W	Координаты после преобразования	Координаты после переноса начала координат
0, 0, 0	0, 0, 0	0, $^7/_8$, $^3/_4$ 4(e)
$^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$	$^1/_6$, $^1/_2$, $^1/_3$	$^1/_6$, $^3/_8$, $^1/_{12}$ 8(f)
0, $^1/_2$, $^1/_4$	$^5/_6$, $^3/_4$, $^1/_6$	$^5/_6$, $^5/_8$, $^{11}/_{12}$ 8(f)
$^1/_2$, 0, $^3/_4$	$^1/_3$, $^1/_4$, $^1/_6$	$^2/_6$, $^1/_8$, $^{11}/_{12}$ 8(f)

и т. д. Если исходить из координат атомов вольфрама, связанных с исходными целыми трансляциями, то будут получаться координаты тех же правильных систем точек (если исключить целые трансляции). Так, из координат 1, 0, 0 и $^1/_2$, 1, $^1/_4$ получаются координаты $^4/_6$, $^7/_8$, $^1/_{12}$ и 0, $^1/_8$, $^1/_4$ соответственно, принадлежащие к системам 4 (e) и 8(f). Значения координат y_1 и x_2, y_2, z_2, полученные таким способом ($y_1 = 0{,}125$; $x_2 = 0{,}167$; $y_2 = 0{,}375$; $z_2 = 0{,}083$), оказались близкими к найденным после уточнения структуры: $y_1 = 0{,}1318$; $x_2 = 0{,}1452$; $y_2 = 0{,}3935$; $z_2 = 0{,}0507$ [1].

§ 3. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУР МЕТОДОМ ПОРОШКА

Кратко рассмотрим несколько типичных примеров определения структур по данным, полученным методом порошка.

Определение структуры скандата бария. Индицирование рентгенограммы $Ba_3Tm_4O_9$ изоструктурного скандату бария было приведено в гл. V. На ромбоэдрическую ячейку приходится одна формульная единица, т. е. три атома Ba, четыре Sc и девять атомов кислорода. Однозначно определить пространственную группу нельзя, поэтому приходится рассматривать группы $R3$, $R\bar{3}$, $R\bar{3}m$, $R3m$, $R32$. Замена скандия на тулий сопровождается сильным ослаблением всех линий, кроме тех, у которых $l = 7n$ (в гексагональной установке). Из этого можно сделать вывод, что все атомы металла занимают позиции $00z$ с z кратными $^1/_7$. Если исключить эквивалентные варианты чередования Ba и Sc по этим позициям, то оказываются возможными только четыре варианта: Ba Ba Sc Sc Sc Sc Ba Ba, Ba Sc Sc Ba Ba Sc Sc Ba, Ba Sc Ba Sc Sc Ba Sc Ba, Ba Sc Ba Ba Sc Sc Sc Ba, причем четвертый возможен только в группах $R3$ и $R3m$. Сравнение интенсивностей линий hkl, рассчитанных только с учетом атомов металла для всех четырех вариантов, позволяет однозначно выбрать второй вариант (для этого достаточно рассчитать семь значений $F_т$, поскольку величина $F_т$ зависит от l и для $l = m$ и $l = 7n + m$ $F_т$ одинаковы, если пренебречь изменением атомных амплитуд). Та-

[1] D. H. Templeton, A. Zalkin. «Acta Cryst.», 16, 762, 1963.

кое чередование возможно во всех пяти пространственных группах, но поскольку оно включает атомы одного сорта, связанные центром симметрии или осью второго порядка, группы $R\bar{3}$, $R32$ и $R\bar{3}m$ представляются более вероятными, чем $R3$ и $R3m$.

Из таблицы 36 видно, что факторы повторяемости для линий с индексами $h0l$, $h00$ и $00l$ одинаковы в обоих дифракционных классах $\bar{3}$ и $3m$. Поэтому для определения координат атомов могут быть использованы проекции межатомной функции и электронной плотности на плоскость $x0z$. В ромбоэдрической сингонии при $h \neq 3n$ для одной из линий $h0l$ или $h0\bar{l}$ $F_э = 0$ (так как $h-k+l \neq 3n$). Это дает возможность определить $|F_э|^2$ для линий $h0l$ при $h \neq 3n$.

Наличие отчетливо выраженной субструктуры и небольшое количество вариантов чередования атомов металла разного сорта делало излишним построение проекции $P(u, 0, w)$. Однако координаты более тяжелых атомов Ba можно было бы определить из проекции межатомной функции, построенной только по сверхструктурным $|F_э|^2$ (на такой проекции отсутствовали бы векторы Ba—Sc и Sc—Sc). Поскольку координаты Ba и Sc известны, координаты атомов кислорода можно определить из проекции электронной плотности или из разностной проекции, используя в качестве коэффициентов рядов Фурье $F_э - F_{Ba, Sc}$, где $F_{Ba, Sc}$ — структурные амплитуды, рассчитанные по координатам атомов бария и скандия. Во всех центросимметричных пространственных группах для проекции $x0z$ одна и та же группа симметрии — $p2$.

Использование разностной проекции позволяет в некоторой степени устранить влияние обрыва ряда (что имеет существенное значение в методе порошка из-за ограниченного числа $F_э$). В результате было установлено, что атомы кислорода занимают в группе $R\bar{3}m$ позиции 9 *(e)* и 18 *(h)* с $x = 1/6$ и $z = 1/9$ (везде для описания структуры использовалась гексагональная установка).

Определение структуры $K_2U_7O_{22}$. При индицировании рентгенограммы $K_2U_7O_{22}$ был использован метод гомологии, в связи с тем, что для многих полиуранатов (гидратированных и безводных) может быть выделена гексагональная субъячейка с параметрами $a = 3{,}4—4{,}0$ Å, $c = 7{,}0—7{,}2$ Å. Самые яркие линии на рентгенограммах этих веществ индицируются в этой субъячейке. При ромбическом искажении происходит расщепление линий на рентгенограмме. Ромбическая субъячейка связана с гексагональной следующим образом:

$$\mathbf{a}_р = \mathbf{a}_г - \mathbf{b}_г; \quad \mathbf{b}_р = \mathbf{a}_г + \mathbf{b}_г; \quad \mathbf{c}_р = \mathbf{c}_г.$$

Индицирование линий соответствующих субъячейке (в табл. 41 они отмечены звездочками) в случае $K_2U_7O_{22}$ несколько затруднено тем, что относительная интенсивность линий в группах, образующихся при гексагональном искажении, не соответствует

соотношениям факторов повторяемости. Впоследствии это нашло объяснение, но при индицировании вызывало недоумение несоответствие факторам повторяемости $I_{200}/I_{110} = 9:85$ и $I_{201}/I_{111} = 1:1$ вместо $1:2$ в обоих случаях[1]. Определение параметров истинной ячейки облегчалось тем, что в ромбической сингонии направления векторов истинной ячейки и субъячейки совпадают, меняется только их величина (в целое число раз). Для определения типа сверхструктуры проверялись соотношения между величинами Q типа

$$Q_n = Q_m + \frac{n_1^2}{n_2^2} C; \quad Q_n = Q_m + \frac{n_1^2}{n_2^2} B; \quad Q_n = Q_m + \frac{n_1^2}{n_2^2} A.$$

Такие соотношения должны существовать, например, между линиями с индексами типа $hk0$ и hkl. Они позволяют выяснить, во сколько раз (n_2) соответствующий параметр истинной ячейки больше параметра субъячейки. В результате было установлено, что параметры a и c не изменяются, а параметр b увеличивается в 5 раз: $a = 6{,}945 \pm 0{,}002$; $b = 19{,}533 \pm 0{,}005$; $c = 7{,}215 \pm 0{,}003$ Å.

На такую ячейку приходятся две формульные единицы $K_2U_7O_{22}$; $\rho_э = 7{,}1$; $\rho_в = 7{,}11$.

При определении пространственной группы необходимо иметь в виду, что нет линий с индексами 100, 010, но есть 001, т. е. можно предполагать, что разрешены линии $h00$ и $0k0$ с h и $k = 2n$. Отражения типа $hk0$ могут быть любыми (есть линии 120 и 130), среди $0kl$ и $h0l$ есть только линии с четными h и k. Для отражений общего типа запретов нет. Таким образом, наиболее вероятны пространственные группы $Pbam$ и $Pba2$. Хотя некоторая неоднозначность в их определении остается, она невелика, так как отражений типа $h0l$ и особенно $0kl$ довольно много. Эти группы согласуются и с элементами симметрии, имевшимися в субъячейке (пространственная группа $Cmmm$ или производные от нее). Наиболее полное соответствие наблюдается для группы $Pbam$, которая и была выбрана.

Из-за большого объема ячейки есть несколько групп линий, которые не разрешаются на рентгенограмме (12 линиям из 46 можно приписать по 2—3 индекса). При этом целесообразно различать два случая: 1) одна из этих линий индицируется в субъячейке и на первой стадии определения структуры вся интенсивность приписывается этой линии, а остальным линиям приписывается нулевая интенсивность; 2) все линии сверхструктурные, и интенсивность делится пропорционально факторам повторяемости (т. е. $|F_э|^2$ для всех линий принимаются равными). На каждой последующей стадии определения структуры величины $|F_э|^2$ совпадающих линий необходимо пересчитать пропорционально $|F_т|^2$.

[1] В приводимой таблице индексы k увеличены в 5 раз.

Таблица 41

Индицирование дебаеграммы $K_2U_7O_{22}$

I	$10^4/d^2_э$	hkl	$10^4/d^2_в$	I	$10^4/d^2_э$	hkl	$10^4/d^2_в$
23	104	020	105	2	1596	202*	1598
60	191	001*	192	23	1630	152*	1631
20	295	021	297	2	1676	251	1676
						080	1677
13	312	120	312				
9	419	040	419	3	1700	222	1703
		111	425	3	1729	003*	1729
2	441	130	443				
2	508	121	504	2	1776	260	1773
1	612	041	611	3	1834	023	1833
						232	1834
28	627	140	627				
		031	635	4	1868	081	1869
85	767	002*	768	2	1915	310	1892
5	819	141	819			162	1920
9	827	200*	829	4	1967	113	1962
						261	1965
		210	855	5	2079	181	2076
85	864	150*	863			311	2084
		022	873				
5	934	220	934	4	2114	270	2113
2	943	060	944	5	2159	321	2163
100	1021	201*	1021			133	2172
				4	2329	331	2294
		211	1047			190	2330
100	1056	151*	1055				
		230	1065	2	2352	143	2355
4	1080	122	1081				
3	1126	221	1126	10	2475	341	2475
				20	2520	350*	2521
1	1135	061	1136			191	2522
4	1187	042	1188				
4	1256	231	1257	20	2556	203*	2558
11	1344	161	1343	25	2590	153*	2591
13	1395	142	1395	3	2622	0100*	2621
				20	2710	351*	2713
				30	2812	0101*	2813

Разделение линий на субструктурные и сверхструктурные целесообразно и по следующей причине. Интенсивность субструктурных линий в основном определяется расположением атомов в субъячейке и относительно мало зависит от отклонений в расположении атомов от идеального (особенно при небольших hkl). Этим линиям соответствуют наибольшие значения $|F_э|^2$.

Поэтому распределение межатомной функции $P(u, v, w)$ в основном задается именно этими $|F_э|^2$ и соответствует такой идеализированной структуре, а отклонения от нее обнаруживаются с трудом. Если же для синтеза Патерсона использовать только $|F_э|^2$ сверхструктурных линий, то обнаруживаются именно эти отклонения.

В частности, синтезы $P(u, v, w)$ по сверхструктуре позволяют определить координаты дополнительных (по сравнению с субструктурой) атомов, а в случае чередования атомов с разными атомными номерами — координаты атома с большим атомным номером. Весь комплекс межатомных векторов, характерный для субструктуры, при этом отсутствует. Этим распределение $P(u, v, w)$ по сверхструктуре отличается от $P(u, v, w)$, построенного по разностям $|F_э|^2$ для двух изоморфных соединений, когда максимумы, соответствующие одинаковым межатомным векторам, уменьшаются, но не исчезают.

В рассматриваемом случае субструктура соответствует псевдогексагональным слоям U_nO_m, причем атомы урана располагаются по узлам субъячейки. Таким образом, координаты этих атомов урана приближенно известны (их можно рассчитать, используя матрицу преобразования векторов). Поскольку на гексагональную субъячейку приходится один атом урана, координаты десяти атомов в истинной ячейке известны. Построение сечения $P(u, v, 0)$ подтвердило предположение о расположении этих десяти атомов урана.

В пространственной группе $Pbam$ они занимают позиции 2 (a): 0, 0, 0 и 4 (g): x, y, 0 с x_2 и $x_3 \approx 0$, $y_2 \approx 0{,}2$, $y_3 \approx 0{,}4$. Для четырех оставшихся атомов урана возможна только позиция 4 (h): x, y, $1/2$ (в остальных случаях получаются слишком короткие расстояния U—U). Это согласуется с тем, что в трехмерном распределении межатомной функции основные максимумы расположены в плоскостях с $z=0$ и $1/2$. Дополнительные атомы урана в 4 (h) в основном и вызывают появление сверхструктурных линий. Им должны соответствовать наиболее мощные максимумы на проекции $P(u, v)$, построенной только по сверхструктурным $|F_э|^2_{hk0}$, так как остальные атомы — K и O, отсутствовавшие в субструктуре, имеют значительно меньшие атомные номера. На проекции $P(u, v)$ должны были присутствовать максимумы с координатами (плоская группа pmm): $2x$, $2y$ (1); $1/2$ $-2x$, $1/2$ (2) и $1/2$ $1/2$ $-2y$ (2). В скобках указаны их относительные высоты. В действительности максимумов было меньше, так как из-за $x \approx 0{,}25$ часть из них совпадала. Максимум с координатами $1/2$; 0,14 был более размыт, чем $1/2$; 0,36, т. е. он представляет собой сумму максимумов $2x$, $2y$ и $2\bar{x}$, $2y$. Следовательно, $x_4 \approx 0{,}25$; $y_4 \approx 0{,}07$.

По координатам атомов урана были рассчитаны знаки $F_э$, что позволило построить трехмерное распределение электронной плотности и уточнить координаты атомов урана (сечение ρ (x, y, 0) приведено на рис. 51). После исправления $|F_э|^2$ для совпадающих линий координаты атомов урана уточнялись методом наименьших квадратов. Затем был просчитан трехмерный разностный синтез,

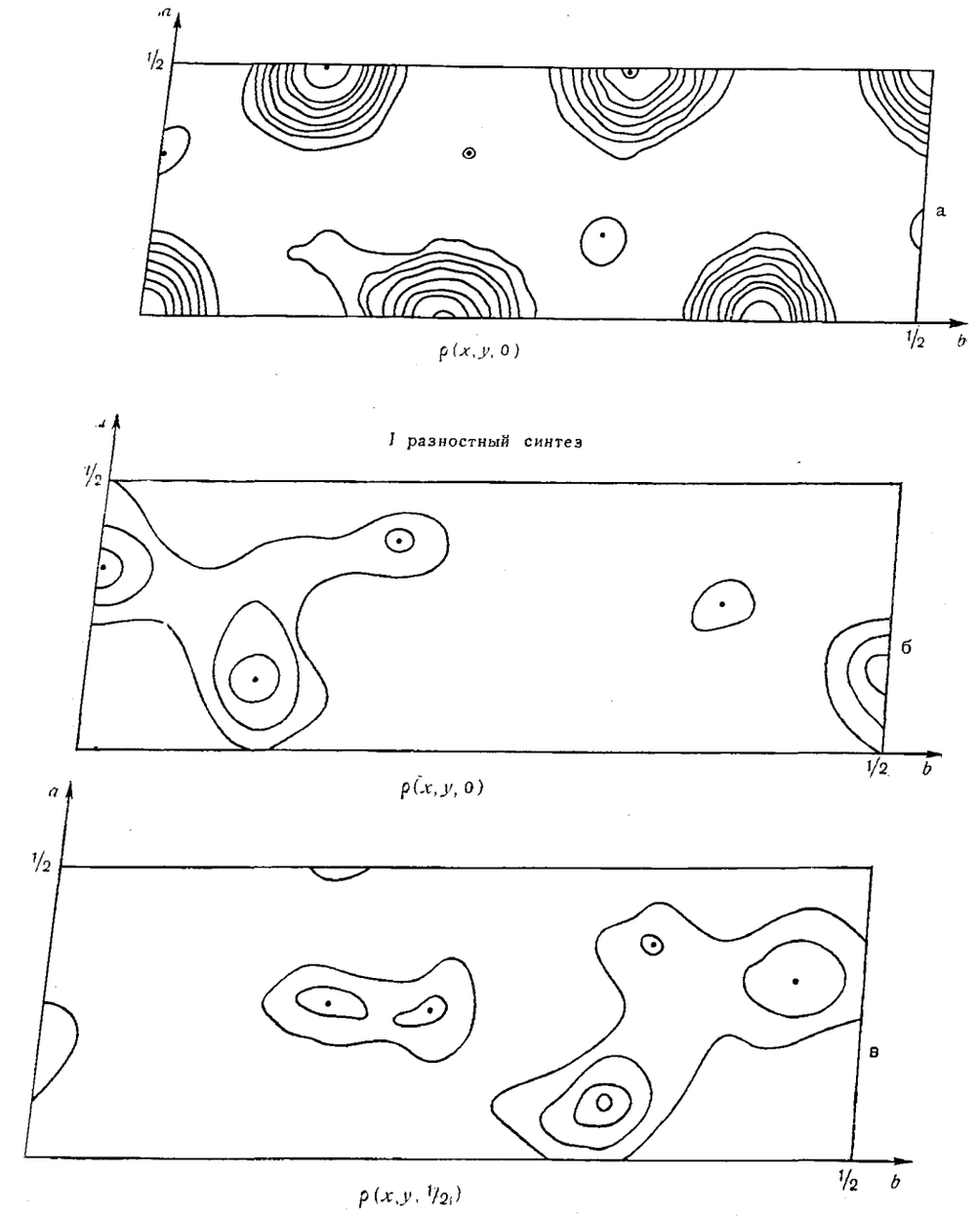


Рис. 51. Сечение $\rho(x, y, 0)$ для $K_2U_7O_{22}$ (а) и разностный синтез, даны сечения при $z=0$ (б) и $1/2$ (в)

сечения которого с $z=0$ и $z=1/2$ приведены на рис. 51. Более высокий максимум на сечении $\rho(x, y, 1/2)$ отвечает атому калия, остальные — атомам кислорода (часть атомов кислорода находится на высоте $z\approx1/4$). Таким образом, уже из первого разностного синтеза удалось определить координаты всех легких атомов. После предварительного пересчета $|F_э|^2$ для совпадающих линий координаты атомов урана уточнялись методом наименьших квадратов и был еще раз построен разностный синтез, который позволил локализовать легкие атомы более уверенно (рис. 52).

Таблица 42

Координаты атомов в $K_2U_7O_{22}$

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
U_1	0	0	0	O_3	0	0	0,26
U_2	—0,036	0,1992	0	O_4	0,33	—0,008	0
U_3	—0,028	0,4002	0	O_5	0,11	0,100	0
U_4	0,195	0,0572	1/2	O_6	0,32	0,200	0
K	0,117	0,300	1/2	O_7	0,18	0,323	0
O_1	—0,04	0,199	0,27	O_8	0,26	0,150	1/2
O_2	—0,03	0,400	0,27	O_9	0,34	0,460	1/2

Таблица 43

Значения $F_т$ и $F_э$ для $K_2U_7O_{22}$

hkl	$\lvert F_э \rvert$	$F_т$	hkl	$\lvert F_э \rvert$	$F_т$	hkl	$\lvert F_э \rvert$	$F_т$
020	211	+ 219	122	204	+179	181	170	+146
001	445	+ 483	221	177	+220	311	322	+276
021	227	— 212	061	177	+173	270	187	—153
120	194	— 242	042	171	+ 53	330	177	—145
040	68	+ 56	231	118	+106	321	294	—189
111	128	— 104	161	294	+259	133	138	— 88
130	100	+ 105	142	362	—358	190	106	—109
121	85	+ 175	202	231	+326	331	180	+182
041	67	— 52	152	547	+519	143	141	+166
140	386	— 446	080	178	—351	341	320	—346
131	79	— 97	251	85	+169	350	957	+769
002	1266	+1203	222	164	—142	191	138	+111
141	145	+ 198	062	103	— 90	203	932	+878
200	382	+ 509	003	354	+467	153	765	+725
210	113	+ 112	260	213	114	0100	517	+612
150	775	+ 774	023	205	—192	351	558	+571
022	203	+ 200	232	162	—152	0101	1074	+961
220	189	— 162	081	341	+308			
060	133	— 86	310	138	—154			
201	922	+ 947	162	71	— 94			
211	235	+ 287	113	102	— 92			
151	621	+ 758	261	144	—128			
230	82	— 100						

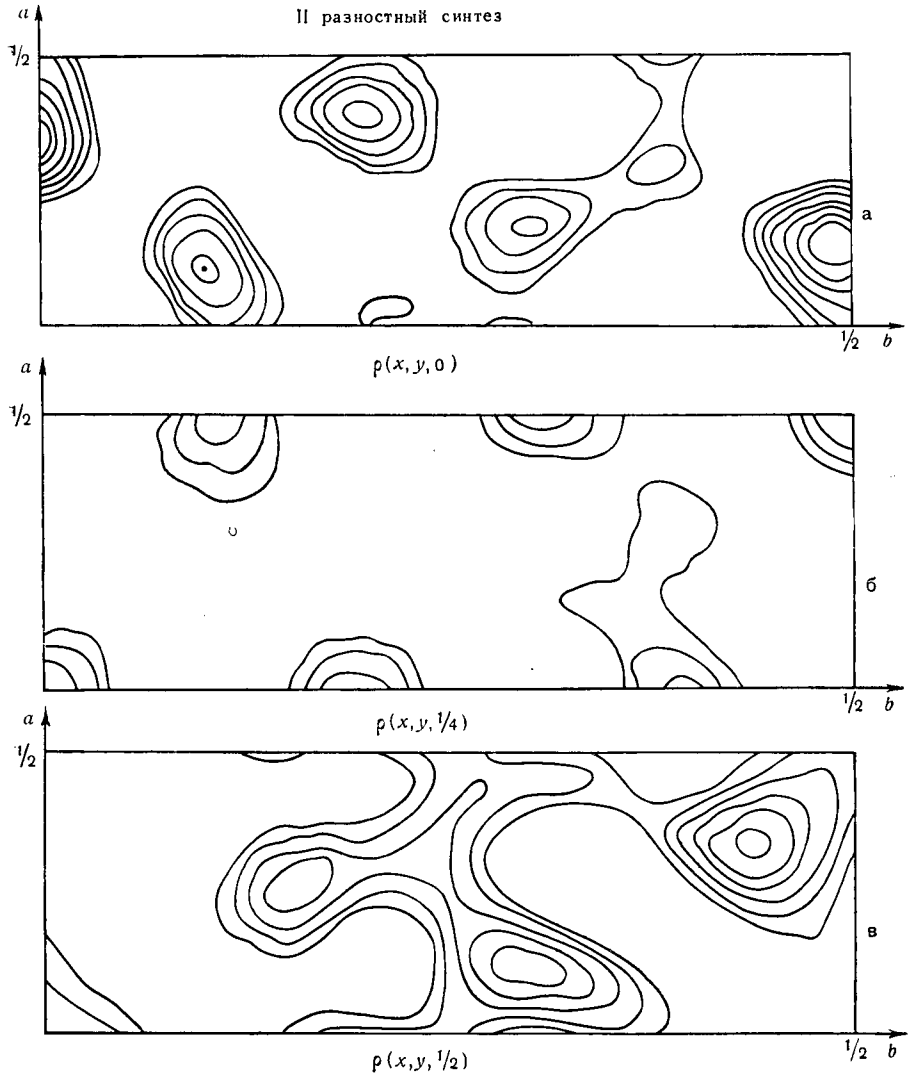


Рис. 52. Сечения трехмерного разностного синтеза с $z=0$ (*а*), $1/4$ (*б*) и $1/2$ (*в*)

Уточнение координат легких атомов методом наименьших квадратов не имело смысла из-за малого объема массива $|F_э|^2$ (61 ненулевое значение). В табл. 42 приведены координаты атомов, а в табл. 43 сопоставлены $|F_э|$ и $F_т$, $R=14\%$. Температурный фактор не учитывался.

В приведенных примерах производилось предварительное индицирование рентгенограмм порошка. Это позволяет использовать для структурного анализа обычные методы. Причем, несмотря на ограниченный объем экспериментального материала, всегда имеет смысл использовать трехмерные распределения межатомной функции и электронной плотности, так как основная масса отражений обычно имеет индексы общего типа.

Если индицирование провести не удается, то можно получить некоторые сведения о структуре, рассчитывая кривые радиального распределения. Поскольку исходные данные представляют собой одномерную дифракционную картину, то и на кривой радиального распределения мы получаем одномерную картину межатомной функции. Этот метод по необходимости широко используется при отсутствии дальнего порядка, так как позволяет получить сведения о структуре аморфных, газообразных и жидких веществ (обычно простого состава).

При использовании такого метода для кристаллических веществ исходная информация обедняется, так как не используются соотношения между межплоскостными расстояниями. Интерпретация кривых радиального распределения обычно сложна и неоднозначна, исключая простые случаи. Разрешающая способность невелика, так как вероятность совпадения максимумов межатомной функции неизмеримо больше, чем при использовании трехмерных данных. Более подробные сведения можно найти в [3, 4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. II. Изд-во МГУ, 1960.
2. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., «Мир», 1972.
3. Шишаков И. А. Основные понятия структурного анализа. М., Изд-во АН СССР, 1961.
4. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.—Л., Гостехтеориздат, 1952.

ГЛАВА XI

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В РЕНТГЕНОВСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

В рентгеновской лаборатории необходимо предусмотреть меры защиты от высокого напряжения и от рентгеновского излучения.

В установках для структурного и фазового анализа используется напряжение до 30—60 кВ. Если предусмотрен доступ к трансформатору высокого напряжения (установки типа УРС-60), например для смены кенотрона, то в таких установках дверца защитного кожуха снабжена блокировкой и при открывании дверцы высокое напряжение автоматически выключается. Его нельзя включить, если дверца кожуха открыта. Ни в коем случае не следует отключать эту блокировку! Наличие защитного кожуха делает практически невозможным поражение током высокого напряжения, но в лаборатории все же необходимо иметь резиновые коврики и рукавицы, а также штанги для снятия остаточного потенциала. Все измерительные приборы рентгеновских установок находятся в цепи низкого напряжения.

Необходимо также следить за тем, чтобы относительная влажность в лаборатории не превышала 60—70%, во избежание конденсации влаги на стенках рентгеновской трубки и вызываемого этим пробоя. Поскольку анод трубки охлаждается проточной водой (зачастую заметно более низкой температуры, чем температура воздуха), то возможна конденсация воды на подводящих трубках. Она особенно значительна, когда установка выключена, а водяное охлаждение — нет. Пробой может быть вызван также пылью, оседающей на внешних стенках трубки, и поэтому необходимо следить за их чистотой. Все это, в основном, относится к установкам с кенотроном.

Значительно сложнее осуществить защиту от рентгеновского излучения. Действие рентгеновских лучей на вещество характеризуется объемной плотностью поглощенной веществом энергии лучей или дозой лучей в веществе.

Основной рентгеновской энергетической единицей является рентген (Р), который равен такой дозе рентгеновских лучей в сухом воздухе (при нормальных условиях), при которой в результате завершения всех ионизационных процессов в воздухе создаются ионы с общим зарядом в одну абсолютную электростатическую единицу количества электричества на 1 см³ ($3{,}3 \cdot 10^{-4}$ К на 1 м³). Таким образом, 1 Р = 0,11 эрг/см³ = $6{,}9 \cdot 10^{10}$ эВ/см³.

Мощность дозы рентгеновских лучей выражается в Р·сек$^{-1}$, Р·мин$^{-1}$ (или эрг·см$^{-3}$·сек$^{-1}$). Из-за разных коэффициентов поглощения в воздухе и других веществах дозы рентгеновских лучей в воздухе и других веществах будут различны. Если D — доза в воздухе, D_z — доза в иной среде, то $D_z = D\frac{\mu_z}{\mu}$, где μ_z и μ — линейные коэффициенты электронного преобразования рентгеновских лучей в веществе и воздухе. Для излучения с длиной волны $\lambda > 1$—1,5 Å μ и μ_z примерно равны τ и τ_z — линейным коэффициентам собственно поглощения (см. гл. II).

Последствия вредного действия малых мощностей доз рентгеновского излучения требуют чрезвычайно длительных наблюдений. Существует мнение, что средняя мощность дозы рентгеновских лучей в 10^{-5} Р·сек$^{-1}$ переносится организмом человека без обнаруживаемых последствий. При облучении в течение 2,5 час за рабочий день это соответствует дозе в воздухе примерно 0,1 Р. При этом следует иметь в виду, что чувствительность различных органов человеческого тела к действию рентгеновского излучения различна. Считается, что защита рентгеновских установок должна быть рассчитана так, чтобы суточная доза на менее чувствительные органы не превышала 0,25 Р при регулярных клинических наблюдениях и 0,1 Р при их отсутствии (для высокочувствительных органов допустимые дозы снижаются в 10 раз). Доза в воздухе порядка 0,1 Р соответствует средней мощности дозы $\rho_т' \approx 10^{-5}$ Р·сек$^{-1}$, что дает для интенсивности падающих лучей ($\lambda = 1{,}5$ Å)

$$I = \frac{\rho_т}{\frac{\mu}{\rho}\rho} = \frac{1 \cdot 10^{-5}}{8{,}5 \cdot 1{,}29 \cdot 10^{-3}} = 0{,}9 \cdot 10^{-3}\ \text{Р·см·сек}^{-1} =$$

$$= 10^{-4}\ \text{эрг·см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}.$$

Это значение интенсивности соответствует $7{,}6 \cdot 10^{-3}$ квантов рентгеновских лучей, проникающих за секунду через 1 см² поверхности кожи. Для дозы в 0,05 Р при пятичасовом рабочем дне эту величину следует уменьшить в четыре раза. Облучение за рабочую неделю не должно в среднем превышать 0,3 Р. Допустимая доза облучения за 10 лет (в возрасте до 30 лет) составляет 50 Р, в возрасте 30—70 лет — не свыше 150 Р. При некоторых заболеваниях систематическое воздействие рентгеновских лучей вообще недопустимо.

Сотрудники рентгеновских лабораторий должны подвергаться систематическому медицинскому обследованию (не реже одного раза в год). Продолжительность рабочего дня при работе с установками для структурного анализа равна пяти часам.

Основную опасность при работе с рентгеновскими трубками типа БСВ представляет облучение первичным пучком рентгеновских лучей. Если часть окошек рентгеновской трубки не используется, то они обязательно должны быть закрыты свинцовыми пластинками. Для ослабления первичного пучка до безопасной дозы необходима свинцовая фольга толщиной около 2—3 мм. Такая фольга может быть использована в качестве заглушек для неиспользуемых первичных пучков. Если же пучок используется, то роль защитного экрана для первичного пучка играет сама камера. В этом случае облучение может быть вызвано однократно рассеянным излучением. Если специальной защиты от вторичного излучения не предусмотрено, то сотрудники рентгеновской лаборатории не должны находиться в том же помещении, что и работающие установки (пульты управления должны быть вынесены в другую комнату). Для защиты от вторичного (однократно рассеянного) излучения необходима свинцовая ширма с фольгой толщиной в 0,5 мм (при напряжении на трубке меньше 50 кВ). Если нет возможности установить такую ширму, то необходимо первичный пучок от трубки до диафрагмы камеры пропускать через свинцовую трубку, что сведет к минимуму интенсивность однократно рассеянного излучения и неиспользуемой части первичного пучка. Свинцовую ширму следует устанавливать высотой в человеческий рост.

Защитные ширмы не должны создавать препятствий при установке камер. Время установки камеры должно быть сведено к минимуму, и при установке следует пользоваться экраном из свинцового стекла и специальными резиновыми перчатками, содержащими свинец. Если таких перчаток нет, то все манипуляции при установке камер необходимо производить при выключенной установке.

Источником рентгеновского излучения может быть также кенотрон при напряжении накала значительно меньшем (на 2—3 В) напряжения, необходимого для нормальной работы. Защита от этого излучения не предусмотрена, необходимо иметь это в виду и систематически проверять правильность режима работы кенотрона. Надежность защиты в рентгеновских лабораториях необходимо проверять с помощью дозиметров.

Поскольку установки высокого напряжения при работе вызывают ионизацию воздуха, что сопровождается образованием окислов азота и озона, помещения рентгеновских лабораторий должны иметь приточно-отточную вентиляцию с трехкратным обменом воздуха в час. Отсос воздуха должен осуществляться снизу (на высоте 20—30 см от пола), так как озон и двуокись азота тяжелее воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Порайков И. В. Рентгенометрия, ч. II, гл. 5—7. М.—Л., ГИТТЛ, 1950.
2. Уманский Я. С. Рентгенография металлов, приложение 1. М., Металлургиздат, 1960.

ГЛАВА XII

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО РЕНТГЕНОФАЗОВОМУ АНАЛИЗУ

§ 1. СЪЕМКА ОБРАЗЦА В КАМЕРЕ РКД-57 ИЛИ РКУ-86

Тщательно растертое исследуемое вещество[1] смешивают с небольшим количеством цапонлака и смесью ацетона с амилацетатом. Полученную жидкую пасту наносят на тонкий (0,1 мм) усик из стекла пирекс. Консистенция пасты подбирается так, чтобы слой вещества был по возможности равномерным. В случае чрезмерно жидкой пасты вещество образует на усике отдельные капельки, если же паста очень густая, то образец получается шероховатым. Толщина образца вместе с усиком не должна быть больше 0,2—0,3 мм. При большом избытке цапонлака усик при высыхании изгибается[2].

Приготовленный образец помещается на металлическую подставку (камера РКД-57) или в держатель образца (камера РКУ-86) и тщательно центрируется (предварительно на диафрагменное отверстие надевается лупа). После центрировки камера заряжается пленкой, нарезанной с помощью специального резака, для того чтобы длина, ширина пленки и отверстия для диафрагмы и ловушки соответствовали размерам камеры. После закладки пленки вставляются диафрагма и заглушка, надевается крышка камеры, навинчивается флуоресцирующий экранчик, закрытый свинцовым стеклом, и вставляется диафрагма, на которую наклеивается фильтр. Подготовленная таким образом камера устанавливается на предназначенное ей место у рентгеновской трубки.

При установке камеры у рентгеновской трубки заново (например, при смене трубки) вместо образца в камере устанавливается тонкая (~0,5 мм) металлическая проволочка (тщательно

[1] Гигроскопичные и нестойкие на воздухе вещества снимаются в пирексовых капиллярах.

[2] При растирании необходимо добавлять некоторое количество спирта или ацетона. Это уменьшает создаваемые при растирании дефекты структуры. Сухое растирание может привести к разрушению структуры. Это особенно часто имеет место в случае слоистых веществ, например, глинистых минералов.

отцентрированная). Включают рентгеновскую установку (закрыв свинцовыми заглушками все окошки трубки, кроме одного) на минимальный режим (напряжение около 15 кВ, сила тока 2—3 мА) и на флуоресцирующем экране, закрытом свинцовым стеклом, отмечают наиболее яркую часть пучка. Рентгеновская камера (без диафрагм и заглушки) устанавливается так, чтобы вырезаемая отверстиями для диафрагмы и заглушки часть пучка имела наибольшую интенсивность. С помощью установочных винтов камеры добиваются того, чтобы тень от образца (металлической проволоки) находилась в середине пучка. Затем, выключив установку, вставляют переднюю часть диафрагмы и навинчивают на камеру флуоресцирующий экранчик со свинцовым стеклом. После этого проводится (с помощью установочных винтов камеры) более точная установка камеры: пучок лучей должен быть более или менее равномерной яркости, попадать в центр экрана и образец должен быть в центре пучка. Добившись этого, вставляют в камеру диафрагму нужного размера, заглушку и вновь проверяют положение пучка и тени от образца. После всего этого установочные винты закрепляются. Камера при последующих съемках ставится на это же место, нужно только проверить, не сбилась ли ее установка.

§ 2. ПОДБОР ИЗЛУЧЕНИЯ, ФИЛЬТРА И ЭКРАНА ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ВТОРИЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Как указывалось в гл. I и II, для получения хорошего снимка необходимо подобрать такое излучение, которое не вызывало бы вторичного излучения образца, так как последнее увеличивает вуаль на снимке, т. е. материал анода должен иметь порядковый номер, меньший или значительно больший, чем у элементов, входящих в состав исследуемого вещества. Для ослабления β-излучения обычно применяются фильтры, сильно ослабляющие интенсивность линии $K\beta$ при незначительном ослаблении интенсивности линии $K\alpha$. В тех случаях, когда нельзя подобрать такое излучение, которое не вызывало бы флуоресцентного излучения, интенсивность последнего ослабляется с помощью алюминиевой фольги, которая закладывается поверх пленки. Длинноволновое флуоресцентное излучение ослабляется фольгой сильнее, чем более жесткое характеристическое излучение, даваемой трубкой. Обычно берется фольга такой толщины, чтобы относительная интенсивность вторичного излучения уменьшалась в 10—20 раз. Вместо алюминиевой фольги может быть использована засвеченная пленка (серебряный экран). Рассчитаем толщину алюминиевой фольги, необходимой для относительного ослабления вторичного излучения CrK_α в 16 раз при съемке на излучении CuK. В качестве фильтра для излучения CuK_β используется (см. табл. 1 гл. I) никелевая фольга толщиной 0,02 мм. Для расчета используется диаграмма (рис. 53), на которой дана зависимость толщины слоя половинного ослабления от длины волны излучения. Ослабление запишется так:

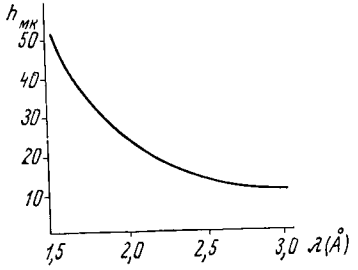


Рис. 53. Зависимость толщины слоя половинного ослабления алюминия от длины волны рентгеновского излучения

$$k_\lambda = I_0/I = 2^{d/h_\lambda},$$

где I_0 — интенсивность неослабленного, а I — ослабленного пучка, d — толщина фольги, а h — толщина слоя половинного ослабления. Для излучения

$$\text{Cu K}_\alpha\ h_{Cu} = 52 \text{ мк, для Cr K}_\alpha\ h_{Cr} = 17 \text{ мк,}$$

$$\frac{k_{Cr}}{k_{Cu}} = \frac{2^{d/h_{Cr}}}{2^{d/h_{Cu}}} = 16 = 2^4.$$

После логарифмирования получаем

$$d/h_{Cr} - d/h_{Cu} = 4; \quad d = 101 \text{ мк.}$$

Таким образом, если поверх пленки поместить алюминиевую фольгу толщиной в 100 мк, то относительная (по сравнению с CuK_α) интенсивность излучения CrK_α уменьшится в 16 раз, интенсивность излучения CuK_α уменьшится при этом в $2^{d/h} \approx 4$ раза, т. е. экспозиция при съемке увеличится в 4 раза. Чем больше отличается длина волны применяемого излучения от длины волны края полосы поглощения исследуемого образца ($\lambda < \lambda_{края}$), тем меньше интенсивность вторичного излучения и тем эффективнее применение экранов, ослабляющих вторичное излучение.

Предлагаем самостоятельно решить задачу подбора излучения (CuK_α, NiK_α, CoK_α и FeK_α), фильтра и рассчитать толщину алюминиевой фольги для относительного ослабления интенсивности вторичного излучения в 16 раз (в случае необходимости) при съемке:

1) Sc_2O_3, 2) Sm_2O_3, 3) V,

4) TiH_2, 5) Eu.

Во сколько раз возрастает при этом время экспозиции? (Значения длин волн, соответствующих K- и L-краям полос поглощения даны в приложении.)

Ответы: 1) 50 мк, в 2 раза; 3) 70 мк, в 2,6 раза; 4) 56 мк, в 2 раза.

§ 3. ПРОМЕР ДЕБАЕГРАММ, ИНДИЦИРОВАНИЕ ДЕБАЕГРАММЫ КУБИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ

Промер снимка производится по схеме, приведенной в гл. III.

В лабораторном журнале записываются номер или название образца, анод, фильтр, дата съемки и диаметр образца. Все эти сведения указываются на рентгенограмме. После того как отмечен экватор (нанести две точки, но не проводить линии!), пленка закладывается в компаратор и устанавливается параллельно измерительной линейке.

Компаратор состоит из следующих основных частей:

1) рамка, в которой укрепляется пленка;

2) линейка, вдоль которой перемещается оптическое приспособление с крестом нитей.

Закладку пленки в рамке трудно осуществить так, чтобы линия, проходящая через середину снимка (экватор), была параллельна измерительной линейке, поэтому необходимо предусмотреть возможность углового перемещения рамки относительно линейки. С этой целью на одном из концов рамки вырезается паз. Оптическое приспособление может перемещаться также и перпендикулярно линейке.

Перед промером необходимо проверить, находится ли оптическое изображение снимка в одной плоскости с крестом нитей, с помощью которого визируются линии на рентгенограмме. Если при небольшом изменении взаимного расположения окуляра и глаза происходит смещение креста нитей относительно линии, то следует изменить расстояние от пленки до объектива (устранение параллакса).

Крест нитей во время промера должен перемещаться вдоль экватора, т. е. совпадать с точками, отмечающими середину снимка на обоих его концах. Чтобы добиться этого, угловое перемещение рамки относительно измерительной линейки комбинируют с перемещением оптического приспособления перпендикулярно рамке и линейке.

Для повышения точности отсчета измерительная линейка должна быть снабжена нониусом с ценой деления 0,05—0,02 мм (что примерно соответствует точности визирования). Для рядовых снимков точность 0,05 мм ($\sim 3'$) вполне допустима.

Существует несколько различных методов индицирования рентгенограмм кубических веществ. При индицировании дебаеграмм кристаллов низших сингоний методом гомологии необходимо на первой стадии установить тип неискаженной решетки, которая зачастую является кубической. При индицировании рентгенограмм в случае средних и низших сингоний удобно использовать значения $1/d^2$ или (при отсутствии таблиц Гиллера) $\sin^2\theta$. Поэтому ниже приведена только схема индицирования с использованием уравнения

$$Q_{hkl} = A(h^2 + k^2 + l^2),$$

где $A = 1/a^2$, если $Q = 1/d^2$, или $A = \frac{4}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{a^2}$, если $Q = \sin^2\theta$.

Из приведенной формулы следует, что значения Q_{hkl} в случае кубической сингонии образуют ряд $Q_1 : Q_2 : Q_3 \ldots Q_n = 1 : 2 : 3 \ldots N$, где $N = h^2 + k^2 + l^2$. Отдельные члены этого ряда могут отсутствовать, особенно в случае систематических погасаний, обусловленных непримитивностью решетки. Так, в случае гранецентрированной решетки ряд имеет вид $3 : 4 : 8 : 11 : 12 : 16 \ldots$, в случае объемно-центрированной ячейки отсутствуют нечетные N, поэтому получается ряд $1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 : 8 \ldots$, который отличается от первоначального ряда присутствием $N = 7$, 15, 23, 28, 31 и отсутствием $N = 14$ и 30. Обычно уже по начальным членам ряда можно сделать выбор между примитивной, объемно-центрированной и гранецентрированной ячейками. Найти тип ряда можно, и приписывая наименьшему значению Q_1 последовательно индексы 100, 110, 111 и т. д. Остальные величины Q тогда должны быть связаны с Q_1 уравнением: $Q_n = Q_1 \frac{N_n}{N_1}$. Эту часть работы удобно выполнять, пользуясь логарифмической линейкой.

После того как удается проиндицировать линии в начале снимка, производится уточнение значения $A = Q_n/N$ (чем больше значение Q_n, тем точнее определяется A). На заключительном этапе производится расчет параметра A методом наименьших квадратов (см. гл. VIII).

Для кубических веществ со сравнительно небольшим параметром решетки целесообразно использовать нефильтрованное излучение, что позволяет получить (за счет β-линий) больше линий при $\theta > 60°$ (иногда производится и подбор излучения, позволяющего получить линии в интервале 77—83°). Поскольку $d_{\text{мин}} = \frac{\lambda}{2}$, при больших углах могут присутствовать β-линии, а соответствующие им α-линии отсутствуют ($\lambda_\alpha > \lambda_\beta$).

§ 4. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СМЕСИ ДВУХ ВЕЩЕСТВ

Промер пленки и расчет углов θ описан в предыдущей задаче. Из полученных значений θ вычитают поправку на поглощение

$$\Delta\theta = k\rho(1 + \cos 2\theta), \quad k = \frac{57{,}3}{D \cdot 2},$$

ρ — радиус образца, D — диаметр камеры. Для легких веществ поправка на поглощение не вводится (линии при небольших θ имеют в этом случае заметную ширину). По значениям θ находят величины d. Если съемка велась без фильтра, то необходимо найти β-линии и вычеркнуть их. Из значений d выбирают 5—6 наиболее ярких линий с большими d (>2—1,5 Å) и составляют

комбинации этих линий по три, обязательно включая самую яркую линию снимка.

Пользуясь ключом к картотеке ASTM (см. гл. III), выбирают несколько возможных веществ и находят для них карточки, в которых дается набор межплоскостных расстояний. Совпадение считается удовлетворительным, если все яркие и средние линии, приводимые в карточке, имеются на рентгенограмме, некоторые слабые линии могут отсутствовать. Запись результатов ведется по форме, данной в табл. 44.

Таблица 44

Результаты фазового анализа смеси

Образец			Вещество I		Вещество II	
N	I	d	I	d	I	d

После того как основное вещество смеси найдено, по оставшимся линиям находят вторую фазу, причем необходимо помнить, что слабым линиям снимка могут соответствовать яркие линии на снимке чистого вещества, а слабые линии этого вещества на рентгенограмме смеси могут вовсе отсутствовать. Фазовый анализ можно считать выполненным, если все линии приписаны одному из двух веществ.

§ 5. ИНДИЦИРОВАНИЕ ДЕБАЕГРАММ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ И ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Промер и расчет снимка ведется так же, как и в предыдущей задаче, а затем находят величины $Q=1/d^2$ (по таблицам). В табл. 45 приведен образец записи результатов.

Таблица 45

Индицирование дебаеграммы тетрагонального (гексагонального) вещества

N	I	d	$10^4/d^2_э$	hkl	$10^4/d^2_в$

Для тетрагональной сингонии (см. гл. V)

$$Q_{hkl}=A(h^2+k^2)+Cl^2,\ A=\frac{1}{a^2},\quad C=\frac{1}{c^2},$$

для гексагональной

$$Q_{hkl}=A(h^2+k^2+hk)+Cl^2,\ A=\frac{4}{3}\cdot\frac{1}{a^2},\quad C=\frac{1}{c^2}.$$

Значения Q_{hk0} образуют в первом случае ряд 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13, 16, а во втором — 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16. Среди значений Q находим такие, которые образуют тот или иной ряд, т. е. для которых $nQ_i=mQ_j$, где n и m — числа, входящие в один из приведенных рядов. Если удается найти серию таких Q, которые образуют один из рядов, то этим Q можно приписать индексы $hk0$, величины h^2+k^2 или h^2+k^2+hk для соответствующих Q известны с точностью до множителя m, являющегося целым числом того же ряда. Задавая индексы первого Q, входящего в ряд, мы тем самым задаем индексы остальных линий этой группы. Пример индицирования приведен в гл. V.

После того как найдены индексы первых линий, рассчитываются приближенные значения A и C и вычисляются Q для разных hkl, которые сопоставляются с экспериментальными величинами и в случае совпадения последним приписываются соответствующие индексы. Расхождение $Q_э$ и $Q_в$ может при этом достигать 20—50 (в единицах для $10^4/d^2$). Такое совпадение на этой стадии расчета можно считать приемлемым. По мере индицирования производится постепенное уточнение величин A и C по Q с большими h, k и l. Окончательный расчет A и C производится после индицирования всех линий. Для вычисления A используются Q_{hk0} и Q_{hkl} с небольшими l, для вычисления C используются Q_{hkl} с небольшими h и k. Полезно рассчитать A и C, каждое из нескольких линий, так как это дает возможность оценить величины случайных ошибок в их определении. По найденным значениям A и C рассчитывают заново $Q_в$, которые сводят в таблицу индицирования. На заключительной стадии проводится расчет параметров методом наименьших квадратов.

§ 6. ИНДИЦИРОВАНИЕ ДЕБАЕГРАММ МЕТОДОМ ГОМОЛОГИИ

При индицировании рентгенограмм низших сингоний необходимо иметь возможно более точные значения межплоскостных расстояний, и съемку удобнее проводить в камере-монохроматоре. Схема рентгенограммы, снятой в камере типа камеры Гинье, приведена на рис. 54.

Промер такой рентгенограммы производится следующим образом. Сначала измеряется расстояние L между вертикальными реперными линиями по прямой, нанесенной на рентгенограмме

(она приблизительно параллельна полосе почернения). После измерения этого расстояния пленка устанавливается в компараторе так, чтобы край полосы почернения был параллелен измерительной линейке. Затем объектив смещается так, чтобы крест нитей совпадал с серединой штриха, оставленного на пленке первичным пучком. Середина следа от первичного пучка служит началом

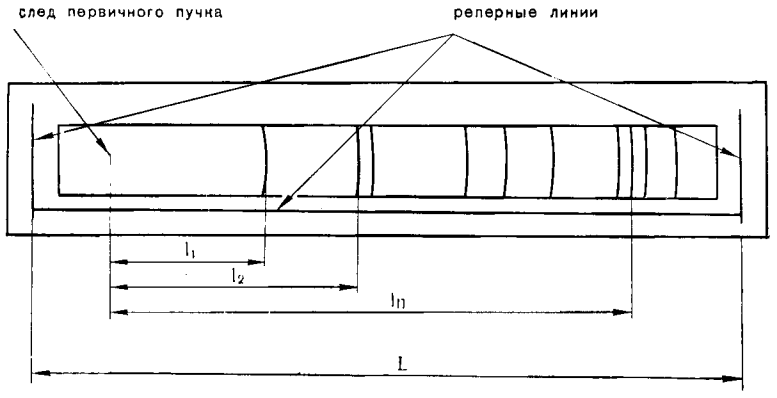


Рис. 54. Схема рентгенограммы, полученной в камере Гинье

отсчета, и расстояния l измеряются от начала отсчета до линий рентгенограммы. Расчет углов θ производится по формуле $\theta = k l \frac{A}{L}$, где k—коэффициент пересчета, зависящий от диаметра камеры, A—расстояние между реперными линиями на непроявленной пленке (тоже стандартное).

Расчет величин Q производится так же, как и в предыдущей задаче. Найденные величины Q группируются, и для Q, образующих одну группу, вычисляется $Q_{ср}$ (обычно это удается сделать только для небольших Q). В табл. 46 приведен образец записи результатов. Для $Q_{ср}$, которые примерно соответствуют значениям $10^4/d^2$ для исходной неискаженной ячейки, находят аналитическим методом (см. § 3 данной главы) индексы кубической ячейки (примитивной, объемно-центрированной или гранецентрированной). На этой стадии расчета слабые линии могут не приниматься во внимание. Зная индексы линий исходной кубической ячейки и пользуясь таблицами (приведенными в гл. V, § 5), определяют тип искажения решетки и находят индексы первых линий рентгенограммы, что позволяет рассчитать приближенные параметры обратной решетки для исследуемого вещества. Затем производится расчет Q_{hkl} и сопоставление их с экспериментальными величинами.

Таблица 46

Индицирование дебаеграмм методом гомологии

N	I	d	$10^4/d_э^2 = Q_э$	$Q_{ср}$	$h_0k_0l_0$	hkl	$Q_в$

После индицирования всей рентгенограммы производится расчет параметров решетки. В случае моноклинной и ромбической сингоний трудно выбрать линии, по которым можно было бы рассчитать значения параметров порознь; в этом случае следует воспользоваться методом наименьших квадратов (см. гл. VIII, § 4). Для расчета параметров необходимо брать только такие линии, индексы которых определяются однозначно и надежно. После определения параметров вычисляются значения $Q_в$ и сопоставляются с $Q_э$. Расхождение $Q_в$ и $Q_э$ в этом случае не должно превышать 2—3 единиц в четвертом знаке для $Q<0{,}1$ и 3—6 единиц для $Q\sim0{,}3$.

§ 7. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ (ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КВАРЦА В СМЕСИ)

Для определения содержания кварца в смеси необходимо, прежде всего, подобрать вещество для внутреннего стандарта. Линии вещества, взятого в качестве внутреннего стандарта, не должны совпадать с линиями какого-либо компонента смеси, поэтому необходимо снять дебаеграмму исследуемой смеси, промерить и рассчитать ее. В качестве внутреннего стандарта обычно используются NaCl (самые яркие линии 2,81 и 1,99 Å) и KCl (3,14 и 2,22 Å). Если ни одного из этих веществ взять нельзя, то следует подобрать другой эталон[1]. Для сравнения могут быть использованы яркие линии кварца (4,25 и 3,35 Å).

Целесообразно проводить сравнение интенсивностей двух—четырех пар линий эталона и определяемого вещества. Это позволяет обнаружить неточности, обусловленные, например, текстурой. Все вещества должны быть тщательно растерты. Для определения количества кварца в исследуемой смеси к ней добавляется известное весовое количество стандарта и приготавливается смесь чистого кварца со стандартом (обе смеси тщательно перетираются). После съемки смесей на дифрактометре они перемешиваются еще раз и снимаются повторно. Для расчета используются следующие соотношения:

[1] Вещество внутреннего стандарта должно быть устойчиво на воздухе и инертно по отношению к компонентам смеси.

$$\frac{100}{m_B} = k\frac{I_A}{I_B}, \quad \frac{n_A}{n_B} = k\frac{I'_A}{I'_B},$$

где m_B и n_B — количество стандартного вещества, добавленного к кварцу и исследуемой смеси (в % от количества кварца и смеси), n_A — содержание кварца в исследуемой смеси (вес. %), I_A, I_B, I'_A, I'_B — интенсивности линий кварца и стандартного вещества.

Для каждой пары линий кварца и стандарта коэффициент k постоянен и рассчитывается из соотношения

$$k = \frac{100}{m_B} \cdot \frac{I_B}{I_A}.$$

Содержание кварца определяется по формуле $n_A = \frac{k n_B I'_A}{I'_B}$.

Как уже указывалось, n_A определяется из данных для нескольких пар линий и берется среднее значение n_A.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Длины волн наиболее употребительных излучений (в Å* и Å)*

Анод	U_0, кВ	λ_{α_1}	λ_{α_2}	$\lambda_{\alpha_{ср}}$	λ_{β_1}
Cr	6,0	2,28970 2,28962	2,293606 2,29351	2,291002 2,29092	2,08487 2,08480
Fe	7,1	1,936042 1,93597	1,939980 1,93991	1,937355 1,93728	1,75661 1,75653
Co	7,7	1,788965 1,78892	1,792850 1,79278	1,790260 1,79021	1,62079 1,62075
Ni	8,3	1,657910 1,65784	1,661747 1,66169	1,659189 1,65912	1,500135 1,50010
Cu	8,9	1,540562 1,54051	1,544398 1,54433	1,541841 1,54178	1,392218 1,39217
Mo	20,0	0,709300 0,70926	0,713590 0,71354	0,710730 0,71069	0,632288 0,63225

* Первые строчки—длины волн выражены в уточненных ангстремах, Å*; вторые строчки — в Å. В таблицах Гиллера d рассчитаны в Å; 1кХ = 1,00202Å. Данные, опубликованные до 1948 г. приведены в кХ, а не в Å. Для прецизионных исследований рекомендуется использовать Å*. Коэффициент пересчета Å в Å* зависит от типа используемого излучения.

Таблица 2

Длины волн для WL-серии*

Излучение	Относительная интенсивность	λ, Å	Излучение	Относительная интенсивность	λ, Å
ν_1	12	1,09851	β_4	4,5	1,30141
β_2	28	1,24454	α_1	100	1,47634
β_3	9	1,26247	α_2	11	1,48738
β_1	58	1,28175	l	2,8	1,6784

* Излучение WL-серии появляется при длительной эксплуатации рентгеновских трубок, вследствие распыления вольфрамовой нити. «Паразитное» излучение WL-серии может привести к появлению дополнительных слабых линий на рентгенограмме.

Таблица 3

Значения длин волн краев полос поглощения K-и L-серий*

λ *K*-края полосы поглощения

Элемент	λ, Å	Элемент	λ, Å	Элемент	λ, Å
Ca	3,070	Cr	2,070	Ni	1,488
Sc	2,758	Mn	1,896	Cu	1,380
Ti	2,497	Fe	1,743	Zn	1,283
V	2,269	Co	1,608		

λ *L*-краев полос поглощения, Å

Элемент	L_I	L_{II}	L_{III}	Элемент	L_I	L_{II}	L_{III}
Cd	3,084	3,326	3,503	Sm	1,599	1,703	**1,845**
In	2,925	3,146	3,322	Eu	1,536	1,626	**1,775**
Sn	2,775	2,978	3,156	Gd	1,477	1,562	1,710
Sb	2,637	2,828	2,997	Tb	1,421	1,501	1,649
Tl	2,509	2,685	2,851	Dy	1,368	1,444	1,590
I	2,389	2,553	2,719	Ho	1,317	1,390	1,535
Cs	2,165	2,312	2,472	Er	1,268	1,338	1,482
Ba	2,066	2,204	2,362	Tm	1,222	1,288	1,433
La	1,973	2,103	2,258	Yb	1,179	1,241	1,385
Ce	1,889	2,011	2,164	Lu	1,139	1,196	1,340
Pr	1,811	1,924	2,077	Hf	1,098	1,154	1,296
Nd	1,735	1,843	1,995	Ta	1,059	1,112	1,254

* Приведены элементы с краями полос поглощения от 3,1 до 1,25 Å.

Таблица 4

Значения $\sin^2\Theta \cdot 10^4$

θ°	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	0	0	0	0	0	1	1	1	2	2
1	3	4	4	5	6	7	8	9	10	11
2	12	13	15	16	18	19	21	22	24	25
3	27	29	31	33	35	37	39	42	44	46
4	49	51	54	56	59	62	64	67	70	73
6	76	79	82	85	89	92	95	99	102	106
6	109	113	117	120	124	128	132	136	140	144
7	149	153	157	161	166	170	175	180	184	189
8	194	199	203	208	213	218	224	229	234	239
9	245	250	256	261	267	272	278	284	290	296
10	302	308	314	320	326	332	338	345	351	358
11	364	371	377	384	391	397	404	411	418	425
12	432	439	447	454	461	468	476	483	491	498
13	506	514	521	529	537	545	553	561	569	577
14	585	593	602	610	618	627	635	644	653	661
15	670	679	687	696	705	714	723	732	741	751
16	760	769	778	788	797	807	816	826	835	845
17	855	865	874	884	894	904	914	924	934	945
18	955	965	976	986	996	1007	1017	1028	1039	1049
19	1060	1071	1082	1092	1103	1114	1125	1136	1147	1159
20	1170	1181	1192	1204	1215	1226	1238	1249	1261	1273
21	1284	1296	1308	1320	1331	1343	1355	1367	1379	1391
22	1403	1415	1428	1440	1452	1464	1477	1489	1502	1514
23	1527	1539	1552	1565	1577	1590	1603	1616	1628	1641
24	1654	1667	1680	1693	1707	1720	1733	1746	1759	1773
25	1786	1799	1813	1826	1840	1853	1867	1881	1894	1908
26	1922	1935	1949	1963	1977	1991	2005	2019	2033	2047
27	2061	2075	2089	2104	2118	2132	2146	2161	2175	2190
28	2204	2219	2233	2248	2262	2277	2291	2306	2321	2336
29	2350	2365	2380	2395	2410	2425	2440	2455	2470	2485
30	2500	2515	2530	2545	2561	2576	2591	2607	2622	2637
31	2653	2668	2684	2699	2715	2730	2746	2761	2777	2792
32	2808	2824	2840	2855	2871	2887	2903	2919	2934	2950
33	2966	2982	2998	3014	3030	3046	3062	3079	3095	3111
34	3127	3143	3159	3176	3192	3208	3224	3241	3257	3274
35	3290	3306	3323	3339	3356	3372	3389	3405	3422	3438
36	3455	3472	3488	3505	3521	3538	3555	3572	3588	3605
37	3622	3639	3655	3672	3689	3706	3723	3740	3757	3773
38	3790	3807	3824	3841	3858	3875	3892	3909	3926	3943
39	3960	3978	3995	4012	4029	4046	4063	4080	4097	4115
40	4132	4149	4166	4183	4201	4218	4235	4252	4270	4287
41	4304	4321	4339	4356	4373	4391	4408	4425	4443	4460
42	4477	4495	4512	4529	4547	4564	4582	4599	4616	4634
43	4651	4669	4686	4703	4721	4738	4756	4773	4791	4808
44	4826	4843	4860	4878	4895	4913	4930	4948	4965	4983
45	5000	5017	5035	5052	5070	5087	5105	5122	5140	5157
46	5174	5192	5209	5227	5244	5262	5279	5297	5314	5331
47	5349	5366	5384	5401	5418	5436	5453	5471	5488	5505
48	5523	5540	5557	5575	5592	5609	5627	5644	5661	5679
49	5696	5713	5730	5748	5765	5782	5799	5817	5834	5851
50	5868	5885	5903	5920	5937	5954	5971	5988	6005	6022

Продолжение табл. 4

θ°	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
51	6040	6057	6074	6091	6108	6125	6142	6159	6176	6193
52	6210	6227	6243	6260	6277	6294	6311	6328	6345	6361
53	6378	6395	6412	6428	6445	6462	6479	6495	6512	6528
54	6545	6562	6578	6595	6611	6628	6644	6661	6677	6694
55	6710	6726	6743	6759	6776	6792	6808	6824	6841	6857
56	6873	6889	6905	6921	6938	6954	6970	6986	7002	7018
57	7034	7050	7066	7081	7097	7113	7129	7145	7160	7176
58	7192	7208	7223	7239	7254	7270	7285	7301	7316	7332
59	7347	7363	7378	7393	7409	7424	7439	7455	7470	7485
60	7500	7515	7530	7545	7560	7575	7590	7605	7620	7635
61	7650	7664	7679	7694	7709	7723	7738	7752	7767	7781
62	7796	7810	7825	7839	7854	7868	7882	7896	7911	7925
63	7939	7953	7967	7981	7995	8009	8023	8037	8051	8065
64	8078	8092	8106	8119	8133	8147	8160	8174	8187	8201
65	8214	8227	8241	8254	8267	8280	8293	8307	8320	8333
66	8346	8359	8372	8384	8397	8410	8423	8435	8448	8461
67	8473	8486	8498	8511	8523	8536	8548	8560	8572	8585
68	8597	8609	8621	8633	8645	8657	8669	8680	8692	8704
69	8716	8727	8739	8751	8762	8774	8785	8796	8808	8819
70	8830	8841	8853	8864	8875	8886	8897	8908	8918	8929
71	8940	8951	8961	8972	8983	8993	9004	9014	9024	9035
72	9045	9055	9066	9076	9086	9096	9106	9116	9126	9135
73	9145	9155	9165	9174	9184	9193	9203	9212	9222	9231
74	9240	9249	9259	9268	9277	9286	9295	9304	9313	9321
75	9330	9339	9347	9356	9365	9373	9382	9390	9398	9407
76	9415	9423	9431	9439	9447	9455	9463	9471	9479	9486
77	9494	9502	9509	9517	9524	9532	9539	9546	9553	9561
78	9568	9575	9582	9589	9596	9603	9609	9616	9623	9629
79	9636	9642	9649	9655	9662	9668	9674	9680	9686	9692
80	9698	9704	9710	9716	9722	9728	9733	9739	9744	9750
81	9755	9761	9766	9771	9776	9782	9787	9792	9797	9801
82	9806	9811	9816	9820	9825	9830	9834	9839	9843	9847
83	9851	9856	9860	9864	9868	9872	9876	9880	9883	9887
84	9891	9894	9898	9901	9905	9908	9911	9915	9918	9921
85	9924	9927	9930	9933	9936	9938	9941	9944	9946	9949
86	9951	9954	9956	9958	9961	9963	9965	9967	9969	9971
87	9973	9974	9976	9978	9979	9981	9982	9984	9985	9987
88	9988	9989	9990	9991	9992	9993	9994	9995	9996	9996
89	9997	9998	9998	9999	9999	9999	10000	10000	10000	10000

Таблица 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
1.000	1.0000	1.050		1.100		1.150	
1	.9980	3	.9019	5	.8190	7	.7470
2	.9960	4	.9002	6	.8175	8	.7457
3	.9940	5	.8985	7	.8160	9	.7444
4	.9920	6	.8968	8	.8145	1.160	.7432
5	.9901	7	.8951	9	.8131	1	.7419
6	.9881	8	.8934	1.110	.8116	2	.7406
7	.9861	9	.8917	1	.8102	3	.7393
8	.9842	1.060	.8900	2	.8087	4	.7381
9	.9822	1	.8883	3	.8073	5	.7368
1.010	.9803	2	.8866	4	.8058	6	.7355
1	.9784	3	.8850	5	.8044	7	.7343
2	.9765	4	.8833	6	.8029	8	.7330
3	.9745	5	.8817	7	.8015	9	.7318
4	.9726	6	.8800	8	.8000	1.170	.7305
5	.9707	7	.8784	9	.7986	1	.7293
6	.9688	8	.8767	1.120	.7972	2	.7280
7	.9668	9	.8751	1	.7958	3	.7268
8	.9650	1.070	.8734	2	.7944	4	.7255
9	.9631	1	.8718	3	.7930	5	.7243
1.020	.9612	2	.8702	4	.7915	6	.7231
1	.9593	3	.8686	5	.7901	7	.7219
2	.9574	4	.8669	6	.7887	8	.7206
3	.9555	5	.8653	7	.7873	9	.7194
4	.9537	6	.8637	8	.7859	1.180	.7182
5	.9518	7	.8621	9	.7845	1	.7169
6	.9499	8	.8605	1.130	.7831	2	.7158
7	.9481	9	.8589	1	.7818	3	.7145
8	.9463	1.080	.8573	2	.7804	4	.7133
9	.9444	1	.8557	3	.7790	5	.7121
1.030	.9426	2	.8542	4	.7776	6	.7109
1	.9408	3	.8526	5	.7763	7	.7097
2	.9390	4	.8510	6	.7749	8	.7085
3	.9371	5	.8495	7	.7735	9	.7074
4	.9353	6	.8479	8	.7722	1.190	.7062
5	.9335	7	.8463	9	.7708	1	.7050
6	.9317	8	.8448	1.140	.7695	2	.7038
7	.9299	9	.8432	1	.7681	3	.7026
8	.9281	1.090	.8417	2	.7668	4	.7014
9	.9263	1	.8401	3	.7654	5	.7003
1.040	.9246	2	.8386	4	.7641	6	.6991
1	.9228	3	.8370	5	.7628	7	.6979
2	.9210	4	.8356	6	.7614	8	.6968
3	.9192	5	.8340	7	.7601	9	.6956
4	.9175	6	.8325	8	.7588	1.200	.6944
5	.9157	7	.8310	9	.7575	1	.6933
6	.9140	8	.8295	1.150	.7561	2	.6921
7	.9122	9	.8280	1	.7548	3	.6910
8	.9105	1.100	.8264	2	.7535	4	.6898
9	.9088	1	.8249	3	.7522	5	.6887
1.050	.9070	2	.8235	4	.7509	6	.6876
1	.9053	3	.8220	5	.7496	7	.6864
2	.9036	4	.8205	6	.7483	8	.6853

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
1.200		1.260	.6299	1.310		1.360	
9	.6841	1	.6289	2	.5809	3	.5383
1.210	.6830	2	.6279	3	.5800	4	.5375
1	.6819	3	.6269	4	.5792	5	.5367
2	.6808	4	.6259	5	.5783	6	.5359
3	.6796	5	.6249	6	.5774	7	.5351
4	.6785	6	.6239	7	.5765	8	.5344
5	.6774	7	.6229	8	.5757	9	.5336
6	.6763	8	.6220	9	.5748	1.370	.5328
7	.6752	9	.6210	1.320	.5739	1	.5320
8	.6741	1.270	.6200	1	.5731	2	.5312
9	.6730	1	.6190	2	.5722	3	.5305
1.220	.6719	2	.6181	3	.5713	4	.5297
1	.6708	3	.6171	4	.5705	5	.5289
2	.6697	4	.6161	5	.5696	6	.5282
3	.6686	5	.6151	6	.5687	7	.5274
4	.6675	6	.6142	7	.5679	8	.5266
5	.6664	7	.6132	8	.5670	9	.5259
6	.6653	8	.6123	9	.5662	1.380	.5251
7	.6642	9	.6113	1.330	.5653	1	.5243
8	.6631	1.280	.6104	1	.5645	2	.5236
9	.6621	1	.6094	2	.5636	3	.5228
1.230	.6610	2	.6084	3	.5628	4	.5221
1	.6599	3	.6075	4	.5619	5	.5213
2	.6588	4	.6066	5	.5611	6	.5206
3	.6578	5	.6056	6	.5603	7	.5198
4	.6567	6	.6047	7	.5594	8	.5191
5	.6556	7	.6037	8	.5586	9	.5183
6	.6546	8	.6028	9	.5577	1.390	.5176
7	.6535	9	.6019	1.340	.5569	1	.5168
8	.6525	1.290	.6009	1	.5561	2	.5161
9	.6514	1	.6000	2	.5553	3	.5153
1.240	.6504	2	.5991	3	.5544	4	.5146
1	.6493	3	.5981	4	.5536	5	.5139
2	.6483	4	.5972	5	.5528	6	.5131
3	.6472	5	.5963	6	.5520	7	.5124
4	.6462	6	.5954	7	.5511	8	.5117
5	.6452	7	.5945	8	.5503	9	.5109
6	.6441	8	.5935	9	.5495	1.400	.5102
7	.6431	9	.5926	1.350	.5487	1	.5095
8	.6421	1.300	.5917	1	.5479	2	.5087
9	.6410	1	.5908	2	.5471	3	.5080
1.250	.6400	2	.5899	3	.5463	4	.5073
1	.6390	3	.5890	4	.5455	5	.5066
2	.6380	4	.5881	5	.5447	6	.5059
3	.6369	5	.5872	6	.5439	7	.5051
4	.6359	6	.5863	7	.5431	8	.5044
5	.6349	7	.5854	8	.5423	9	.5037
6	.6339	8	.5845	9	.5415	1.410	.5030
7	.6329	9	.5836	1.360	.5407	1	.5023
8	.6319	1.310	.5827	1	.5399	2	.5016
9	.6309	1	.5818	2	.5391	3	.5009

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
1.410		1.460		1.510		1.560	
4	.5002	5	.4659	6	.4351	7	.4073
5	.4994	6	.4653	7	.4345	8	.4067
6	.4987	7	.4647	8	.4340	9	.4062
7	.4980	8	.4640	9	.4334	1.570	.4057
8	.4973	9	.4634	1.520	.4328	1	.4052
9	.4966	1.470	.4628	1	.4323	2	.4047
1.420	.4959	1	.4621	2	.4317	3	.4041
1	.4952	2	.4615	3	.4311	4	.4036
2	.4945	3	.4609	4	.4306	5	.4031
3	.4938	4	.4603	5	.4300	6	.4026
4	.4932	5	.4596	6	.4294	7	.4021
5	.4925	6	.4590	7	.4289	8	.4016
6	.4918	7	.4584	8	.4283	9	.4011
7	.4911	8	.4578	9	.4277	1.580	.4006
8	.4904	9	.4572	1.530	.4272	1	.4001
9	.4897	1.480	.4565	1	.4266	2	.3996
1.430	.4890	1	.4559	2	.4261	3	.3991
1	.4883	2	.4553	3	.4255	4	.3986
2	.4877	3	.4547	4	.4250	5	.3981
3	.4870	4	.4541	5	.4244	6	.3976
4	.4863	5	.4535	6	.4239	7	.3971
5	.4856	6	.4529	7	.4233	8	.3966
6	.4849	7	.4522	8	.4228	9	.3961
7	.4843	8	.4516	9	.4222	1.590	.3956
8	.4836	9	.4510	1.540	.4217	1	.3951
9	.4829	1.490	.4504	1	.4211	2	.3946
1.440	.4823	1	.4498	2	.4206	3	.3941
1	.4816	2	.4492	3	.4200	4	.3936
2	.4809	3	.4486	4	.4195	5	.3931
3	.4802	4	.4480	5	.4189	6	.3926
4	.4796	5	.4474	6	.4184	7	.3921
5	.4789	6	.4468	7	.4178	8	.3916
6	.4783	7	.4462	8	.4173	9	.3911
7	.4776	8	.4456	9	.4168	1.600	.3906
8	.4769	9	.4450	1.550	.4162	1	.3901
9	.4763	1.500	.4444	1	.4157	2	.3897
1.450	.4756	1	.4439	2	.4152	3	.3892
1	.4750	2	.4433	3	.4146	4	.3887
2	.4743	3	.4427	4	.4141	5	.3882
3	.4737	4	.4421	5	.4136	6	.3877
4	.4730	5	.4415	6	.4130	7	.3872
5	.4724	6	.4409	7	.4125	8	.3867
6	.4717	7	.4403	8	.4120	9	.3863
7	.4711	8	.4397	9	.4114	1.610	.3858
8	.4704	9	.4392	1.560	.4109	1	.3853
9	.4698	1.510	.4386	1	.4104	2	.3848
1.460	.4691	1	.4380	2	.4099	3	.3844
1	.4685	2	.4374	3	.4093	4	.3839
2	.4678	3	.4368	4	.4088	5	.3834
3	.4672	4	.4363	5	.4083	6	.3829
4	.4666	5	.4357	6	.4078	7	.3825

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
1.610		1.660		1.720	.3380	1.770	
8	.3820	9	.3590	1	.3376	2	.3185
9	.3815	1.670	.3586	2	.3372	3	.3181
1.620	.3810	1	.3581	3	.3368	4	.3178
1	.3806	2	.3577	4	.3365	5	.3174
2	.3801	3	.3573	5	.3361	6	.3170
3	.3796	4	.3569	6	.3357	7	.3167
4	.3792	5	.3564	7	.3353	8	.3163
5	.3787	6	.3560	8	.3349	9	.3160
6	.3782	7	.3556	9	.3345	1.780	.3156
7	.3778	8	.3552	1.730	.3341	1	.3153
8	.3773	9	.3547	1	.3337	2	.3149
9	.3768	1.680	.3543	2	.3334	3	.3146
1.630	.3764	1	.3539	3	.3330	4	.3142
1	.3759	2	.3535	4	.3326	5	.3139
2	.3755	3	.3530	5	.3322	6	.3135
3	.3750	4	.3526	6	.3318	7	.3131
4	.3745	5	.3522	7	.3314	8	.3128
5	.3741	6	.3518	8	.3311	9	.3124
6	.3736	7	.3514	9	.3307	1.790	.3121
7	.3732	8	.3510	1.740	.3303	1	.3118
8	.3727	9	.3505	1	.3299	2	.3114
9	.3723	1.690	.3501	2	.3295	3	.3111
1.640	.3718	1	.3497	3	.3292	4	.3107
1	.3713	2	.3493	4	.3288	5	.3104
2	.3709	3	.3489	5	.3284	6	.3100
3	.3704	4	.3485	6	.3280	7	.3097
4	.3700	5	.3481	7	.3277	8	.3093
5	.3695	6	.3477	8	.3273	9	.3090
6	.3691	7	.3472	9	.3269	1.800	.3086
7	.3686	8	.3468	1.750	.3265	1	.3083
8	.3682	9	.3464	1	.3262	2	.3080
9	.3678	1.700	.3460	2	.3258	3	.3076
1.650	.3673	1	.3456	3	.3254	4	.3073
1	.3669	2	.3452	4	.3250	5	.3069
2	.3664	3	.3448	5	.3247	6	.3066
3	.3660	4	.3444	6	.3243	7	.3063
4	.3655	5	.3440	7	.3239	8	.3059
5	.3651	6	.3436	8	.3236	9	.3056
6	.3647	7	.3432	9	.3232	1.810	.3052
7	.3642	8	.3428	1.760	.3228	1	.3049
8	.3638	9	.3424	1	.3225	2	.3046
9	.3633	1.710	.3420	2	.3221	3	.3042
1.660	.3629	1	.3416	3	.3217	4	.3039
1	.3625	2	.3412	4	.3214	5	.3036
2	.3620	3	.3408	5	.3210	6	.3032
3	.3616	4	.3404	6	.3206	7	.3029
4	.3612	5	.3400	7	.3203	8	.3026
5	.3607	6	.3396	8	.3199	9	.3022
6	.3603	7	.3392	9	.3196	1.820	.3019
7	.3599	8	.3388	1.770	.3192	1	.3016
8	.3594	9	.3384	1	.3188	2	.3012

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
1.820		1.870		1.920		1.970	
3	.3009	4	.2847	5	.2699	6	.2561
4	.3006	5	.2844	6	.2696	7	.2559
5	.3002	6	.2841	7	.2693	8	.2556
6	.2999	7	.2838	8	.2690	9	.2553
7	.2996	8	.2835	9	.2687	1.980	.2551
8	.2993	9	.2832	1.930	.2685	1	.2548
9	.2989	1.880	.2829	1	.2682	2	.2546
1.830	.2986	1	.2826	2	.2679	3	.2543
1	.2983	2	.2823	3	.2676	4	.2540
2	.2980	3	.2820	4	.2674	5	.2538
3	.2976	4	.2817	5	.2671	6	.2535
4	.2973	5	.2814	6	.2668	7	.2533
5	.2970	6	.2811	7	.2665	8	.2530
6	.2967	7	.2808	8	.2663	9	.2528
7	.2963	8	.2805	9	.2660	1.990	.2525
8	.2960	9	.2802	1.940	.2657	1	.2523
9	.2957	1.890	.2799	1	.2654	2	.2520
1.840	.2954	1	.2797	2	.2652	3	.2518
1	.2950	2	.2794	3	.2649	4	.2515
2	.2947	3	.2791	4	.2646	5	.2513
3	.2944	4	.2788	5	.2643	6	.2510
4	.2941	5	.2785	6	.2641	7	.2508
5	.2938	6	.2782	7	.2638	8	.2505
6	.2935	7	.2779	8	.2635	9	.2503
7	.2931	8	.2776	9	.2633	2.000	.2500
8	.2928	9	.2773	1.950	.2630	1	.2498
9	.2925	1.900	.2770	1	.2627	2	.2495
1.850	.2922	1	.2767	2	.2624	3	.2493
1	.2919	2	.2764	3	.2622	4	.2490
2	.2916	3	.2761	4	.2619	5	.2488
3	.2912	4	.2758	5	.2616	6	.2485
4	.2909	5	.2756	6	.2614	7	.2483
5	.2906	6	.2753	7	.2611	8	.2480
6	.2903	7	.2750	8	.2608	9	.2478
7	.2900	8	.2747	9	.2606	2.010	.2475
8	.2897	9	.2744	1.960	.2603	1	.2473
9	.2894	1.910	.2741	1	.2600	2	.2470
1.860	.2891	1	.2738	2	.2598	3	.2468
1	.2887	2	.2735	3	.2595	4	.2465
2	.2884	3	.2733	4	.2592	5	.2463
3	.2881	4	.2730	5	.2590	6	.2460
4	.2878	5	.2727	6	.2587	7	.2458
5	.2875	6	.2724	7	.2585	8	.2456
6	.2872	7	.2721	8	.2582	9	.2453
7	.2869	8	.2718	9	.2579	2.020	.2451
8	.2866	9	.2716	1.970	.2577	1	.2448
9	.2863	1.920	.2713	1	.2574	2	.2446
1.870	.2860	1	.2710	2	.2571	3	.2443
1	.2857	2	.2707	3	.2569	4	.2441
2	.2854	3	.2704	4	.2566	5	.2439
3	.2851	4	.2701	5	.2564	6	.2436

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
2.020		2.070		2.120		2.180	.2104
7	.2434	8	.2316	9	.2206	1	.2102
8	.2431	9	.2314	2.130	.2204	2	.2100
9	.2429	2.080	.2311	1	.2202	3	.2098
2.030	.2427	1	.2309	2	.2200	4	.2096
1	.2425	2	.2307	3	.2198	5	.2095
2	.2422	3	.2305	4	.2196	6	.2093
3	.2419	4	.2303	5	.2194	7	.2091
4	.2417	5	.2300	6	.2192	8	.2089
5	.2415	6	.2298	7	.2190	9	.2087
6	.2412	7	.2296	8	.2188	2.190	.2085
7	.2410	8	.2294	9	.2186	1	.2083
8	.2408	9	.2292	2.140	.2184	2	.2081
9	.2405	2.090	.2289	1	.2182	3	.2079
2.040	.2403	1	.2287	2	.2180	4	.2077
1	.2401	2	.2285	3	.2177	5	.2076
2	.2398	3	.2283	4	.2175	6	.2074
3	,2396	4	.2281	5	.2173	7	.2072
4	.2394	5	.2278	6	.2171	8	.2070
5	.2391	6	.2276	7	.2169	9	.2068
6	.2389	7	.2274	8	.2167	2.200	.2066
7	.2387	8	.2272	9	.2165	1	.2064
8	.2384	9	.2270	2.150	.2163	2	.2062
9	.2382	2.100	.2268	1	.2161	3	.2060
2.050	.2380	1	.2265	2	.2159	4	.2059
1	.2377	2	.2263	3	.2157	5	.2057
2	.2375	3	.2261	4	.2155	6	.2055
3	.2373	4	.2259	5	.2153	7	.2053
4	.2370	5	.2257	6	.2151	8	.2051
5	.2368	6	.2255	7	.2149	9	.2049
6	.2366	7	.2253	8	.2147	2.210	.2047
7	.2363	8	.2250	9	.2145	1	.2046
8	.2361	9	.2248	2.160	.2143	2	.2044
9	.2359	2.110	.2246	1	.2141	3	.2042
2.060	.2356	1	.2244	2	.2139	4	.2040
1	.2354	2	.2242	3	.2137	5	.2038
2	.2352	3	.2240	4	.2135	6	.2036
3	.2350	4	.2238	5	.2133	7	.2035
4	.2347	5	.2236	6	.2131	8	.2033
5	.2345	6	.2233	7	.2130	9	.2031
6	.2343	7	.2231	8	.2128	2.220	.2029
7	.2341	8	.2229	9	.2126	1	.2027
8	.2338	9	.2227	2.170	.2124	2	.2025
9	.2336	2.120	.2225	1	.2122	3	.2024
2.070	.2334	1	.2223	2	.2120	4	.2022
1	.2332	2	.2221	3	.2118	5	.2020
2	.2329	3	.2219	4	.2116	6	.2018
3	.2327	4	.2217	5	.2114	7	.2016
4	.2325	5	.2215	6	.2112	8	.2015
5	.2323	6	.2212	7	.2110	9	.2013
6	.2320	7	.2210	8	.2108	2.230	.2011
7	.2318	8	.2208	9	.2106	1	.2009

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
2.230		2.280		2.330		2.380	
2	.2007	3	.1919	4	.1836	5	.1758
3	.2005	4	.1917	5	.1834	6	.1757
4	.2004	5	.1915	6	.1833	7	.1755
5	.2002	6	.1914	7	.1831	8	.1754
6	.2000	7	.1912	8	.1829	9	.1752
7	.1998	8	.1910	9	.1828	2.390	.1751
8	.1997	9	.1909	2.340	.1826	1	.1749
9	.1995	2.290	.1907	1	.1825	2	.1748
2.240	.1993	1	.1905	2	.1823	3	.1746
1	.1991	2	.1904	3	.1822	4	.1745
2	.1989	3	.1902	4	.1820	5	.1743
3	.1988	4	.1900	5	.1819	6	.1742
4	.1986	5	.1899	6	.1817	7	.1740
5	.1984	6	.1897	7	.1815	8	.1739
6	.1982	7	.1895	8	.1814	9	.1738
7	.1981	8	.1894	9	.1812	2.400	.1736
8	.1979	9	.1892	2.350	.1811	1	.1735
9	.1977	2.300	.1890	1	.1809	2	.1733
2.250	.1975	1	.1889	2	.1808	3	.1732
1	.1974	2	.1887	3	.1806	4	.1730
2	.1972	3	.1885	4	.1805	5	.1729
3	.1970	4	.1884	5	.1803	6	.1727
4	.1968	5	.1882	6	.1802	7	.1726
5	.1967	6	.1881	7	.1800	8	.1725
6	.1965	7	.1879	8	.1799	9	.1723
7	.1963	8	.1877	9	.1797	2.410	.1722
8	.1961	9	.1876	2.360	.1795	1	.1720
9	.1960	2.310	.1874	1	.1794	2	.1719
2.260	.1958	1	.1872	2	.1792	3	.1717
1	.1956	2	.1871	3	.1791	4	.1716
2	.1954	3	.1869	4	.1789	5	.1715
3	.1953	4	.1868	5	.1788	6	.1713
4	.1951	5	.1866	6	.1786	7	.1712
5	.1949	6	.1864	7	.1785	8	.1710
6	.1948	7	.1863	8	.1783	9	.1709
7	.1946	8	.1861	9	.1782	2.420	.1708
8	.1944	9	.1860	2.370	.1780	1	.1706
9	.1942	2.320	.1858	1	.1779	2	.1705
2.270	.1941	1	.1856	2	.1777	3	.1703
1	.1939	2	.1855	3	.1776	4	.1702
2	.1937	3	.1853	4	.1774	5	.1700
3	.1936	4	.1852	5	.1773	6	.1699
4	.1934	5	.1850	6	.1771	7	.1698
5	.1932	6	.1848	7	.1770	8	.1696
6	.1930	7	.1847	8	.1768	9	.1695
7	.1929	8	.1845	9	.1767	2.430	.1694
8	.1927	9	.1844	2.380	.1765	1	.1692
9	.1925	2.330	.1842	1	.1764	2	.1691
2.280	.1924	1	.1840	2	.1762	3	.1689
1	.1922	2	.1839	3	.1761	4	.1688
2	.1920	3	.1837	4	.1759	5	.1687

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
2.430		2.480		2.530		2.580	
6	.1685	7	.1617	8	.1552	9	.1492
7	.1684	8	.1615	9	.1551	2.590	.1491
8	.1682	9	.1614	2.540	.1550	1	.1490
9	.1681	2.490	.1613	1	.1549	2	.1488
2.440	.1680	1	.1612	2	.1548	3	.1487
1	.1678	2	.1610	3	.1546	4	.1486
2	.1677	3	.1609	4	.1545	5	.1485
3	.1676	4	.1608	5	.1544	6	.1484
4	.1674	5	.1606	6	.1543	7	.1483
5	.1673	6	.1605	7	.1541	8	.1482
6	.1671	7	.1604	8	.1540	9	.1480
7	.1670	8	.1603	9	.1539	2.600	.1479
8	.1669	9	.1601	2.550	.1538	1	.1478
9	.1667	2.500	.1600	1	.1537	2	.1477
2.450	.1666	1	.1599	2	.1535	3	.1476
1	.1665	2	.1597	3	.1534	4	.1475
2	.1663	3	.1596	4	.1533	5	.1474
3	.1662	4	.1595	5	.1532	6	.1472
4	.1661	5	.1594	6	.1531	7	.1471
5	.1659	6	.1592	7	.1529	8	.1470
6	.1658	7	.1591	8	.1528	9	.1469
7	.1656	8	.1590	9	.1527	2.610	.1468
8	.1655	9	.1589	2.560	.1526	1	.1467
9	.1654	2.510	.1587	1	.1525	2	.1466
2.460	.1652	1	.1586	2	.1523	3	.1465
1	.1651	2	.1585	3	.1522	4	.1463
2	.1650	3	.1583	4	.1521	5	.1462
3	.1648	4	.1582	5	.1520	6	.1461
4	.1647	5	.1581	6	.1519	7	.1460
5	.1646	6	.1580	7	.1518	8	.1459
6	.1644	7	.1578	8	.1516	9	.1458
7	.1643	8	.1577	9	.1515	2.620	.1457
8	.1642	9	.1576	2.570	.1514	1	.1456
9	.1640	2.520	.1575	1	.1513	2	.1455
2.470	.1639	1	.1573	2	.1512	3	.1453
1	.1638	2	.1572	3	.1510	4	.1452
2	.1636	3	.1571	4	.1509	5	.1451
3	.1635	4	.1570	5	.1508	6	.1450
4	.1634	5	.1568	6	.1507	7	.1449
5	.1632	6	.1567	7	.1506	8	.1448
6	.1631	7	.1566	8	.1505	9	.1447
7	.1630	8	.1565	9	.1503	2.630	.1446
8	.1629	9	.1564	2.580	.1502	1	.1445
9	.1627	2.530	.1562	1	.1501	2	.1444
2.480	.1626	1	.1561	2	.1500	3	.1442
1	.1625	2	.1560	3	.1499	4	.1441
2	.1623	3	.1559	4	.1498	5	.1440
3	.1622	4	.1557	5	.1497	6	.1439
4	.1621	5	.1556	6	.1495	7	.1438
5	.1619	6	.1555	7	.1494	8	.1437
6	.1618	7	.1554	8	.1493	9	.1436

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
2.640	.1435	2.690		2.740		2.790	
1	.1434	2	.1380	3	.1329	4	.1281
2	.1433	3	.1379	4	.1328	5	.1280
3	.1432	4	.1378	5	.1327	6	.1279
4	.1430	5	.1377	6	.1326	7	.1278
5	.1429	6	.1376	7	.1325	8	.1277
6	.1428	7	.1375	8	.1324	9	.1276
7	.1427	8	.1374	9	.1323	2.800	.1276
8	.1426	9	.1373	2.750	.1322	1	.1275
9	.1425	2.700	.1372	1	.1321	2	.1274
2.650	.1424	1	.1371	2	.1320	3	.1273
1	.1423	2	.1370	3	.1319	4	.1272
2	.1422	3	.1369	4	.1318	5	.1271
3	.1421	4	.1368	5	.1318	6	.1270
4	.1420	5	.1367	6	.1317	7	.1269
5	.1419	6	.1366	7	.1316	8	.1268
6	.1418	7	.1365	8	.1315	9	.1267
7	.1417	8	.1364	9	.1314	2.810	.1266
8	.1415	9	.1363	2.760	.1313	1	.1266
9	.1414	2.710	1362	1	.1312	2	.1265
2.660	.1413	1	.1361	2	.1311	3	.1264
1	.1412	2	.1360	3	.1310	4	.1263
2	.1411	3	.1359	4	.1309	5	.1262
3	.1410	4	.1358	5	.1308	6	.1261
4	.1409	5	.1357	6	.1307	7	.1260
5	.1408	6	.1356	7	.1306	8	.1259
6	.1407	7	.1355	8	.1305	9	.1258
7	.1406	8	.1354	9	.1304	2.820	.1257
8	.1405	9	.1353	2.770	.1303	1	.1257
9	.1404	2.720	.1352	1	.1302	2	.1256
2.670	.1403	1	.1351	2	.1301	3	.1255
1	.1402	2	.1350	3	.1300	4	.1254
2	.1401	3	.1349	4	.1300	5	.1253
3	.1400	4	.1348	5	.1299	6	.1252
4	.1399	5	.1347	6	.1298	7	.1251
5	.1398	6	.1346	7	.1297	8	.1250
6	.1396	7	.1345	8	.1296	9	.1249
7	.1395	8	.1344	9	.1295	2.830	.1249
8	.1394	9	.1343	2.780	.1294	1	.1248
9	.1393	2.730	.1342	1	.1293	2	.1247
2.680	.1392	1	.1341	2	.1292	3	.1246
1	.1391	2	.1340	3	.1291	4	.1245
2	.1390	3	.1339	4	.1290	5	.1244
3	.1389	4	.1338	5	.1289	6	.1243
4	.1388	5	.1337	6	.1288	7	.1242
5	.1387	6	.1336	7	.1287	8	.1242
6	.1386	7	.1335	8	.1287	9	.1241
7	.1385	8	.1334	9	.1286	2.840	.1240
8	.1384	9	.1333	2.790	.1285	1	.1239
9	.1383	2.740	.1332	1	.1284	2	.1238
2.690	.1382	1	.1331	2	.1283	3	.1237
1	.1381	2	.1330	3	.1282	4	.1236

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
2.840		2.890		2.940		2.990	
5	.1235	6	.1192	7	.1151	8	.1113
6	.1235	7	.1192	8	.1151	9	.1112
7	.1234	8	.1191	9	.1150	3.000	.1111
8	.1233	9	.1190	2.950	.1149	1	.1110
9	.1232	2.900	.1189	1	.1148	2	.1110
2.850	.1231	1	.1188	2	.1148	3	.1109
1	.1230	2	.1187	3	.1147	4	.1108
2	.1229	3	.1187	4	.1146	5	.1107
3	.1229	4	.1186	5	.1145	6	.1107
4	.1228	5	.1185	6	.1144	7	.1106
5	.1227	6	.1184	7	.1144	8	.1105
6	.1226	7	.1183	8	.1143	9	.1104
7	.1225	8	.1183	9	.1142	3.010	.1104
8	.1224	9	.1182	2.960	.1141	1	.1103
9	.1223	2.910	.1181	1	.1141	2	.1102
2.860	.1223	1	.1180	2	.1140	3	.1102
1	.1222	2	.1179	3	.1139	4	.1101
2	.1221	3	.1178	4	.1138	5	.1100
3	.1220	4	.1178	5	.1137	6	.1099
4	.1219	5	.1177	6	.1137	7	.1099
5	.1218	6	.1176	7	.1136	8	.1098
6	.1217	7	.1175	8	.1135	9	.1097
7	.1217	8	.1174	9	.1134	3.020	.1096
8	.1216	9	.1174	2.970	.1134	1	.1096
9	.1215	2.920	.1173	1	.1133	2	.1095
2.870	.1214	1	.1172	2	.1132	3	.1094
1	.1213	2	.1171	3	.1131	4	.1094
2	.1212	3	.1170	4	.1131	5	.1093
3	.1212	4	.1170	5	.1130	6	.1092
4	.1211	5	.1169	6	.1129	7	.1091
5	.1210	6	.1168	7	.1128	8	.1091
6	.1209	7	.1167	8	.1128	9	.1090
7	.1208	8	.1166	9	.1127	3.030	.1089
8	.1207	9	.1166	2.980	.1126	1	.1088
9	.1206	2.930	.1165	1	.1125	2	.1088
2.880	.1206	1	.1164	2	.1125	3	.1087
1	.1205	2	.1163	3	.1124	4	.1086
2	.1204	3	.1162	4	.1123	5	.1086
3	.1203	4	.1162	5	.1122	6	.1085
4	.1202	5	.1161	6	.1122	7	.1084
5	.1201	6	.1160	7	.1121	8	.1083
6	.1201	7	.1159	8	.1120	9	.1083
7	.1200	8	.1159	9	.1119	3.040	.1082
8	.1199	9	.1158	2.990	.1119	1	.1081
9	.1198	2.940	.1157	1	.1118	2	.1081
2.890	.1197	1	.1156	2	.1117	3	.1080
1	.1196	2	.1155	3	.1116	4	.1079
2	.1196	3	.1155	4	.1116	5	.1079
3	.1195	4	.1154	5	.1115	6	.1078
4	.1194	5	.1153	6	.1114	7	.1077
5	.1193	6	.1152	7	.1113	8	.1076

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
3.040		3.100	.1041	3.150		3.200	
9	.1076	1	.1040	2	.1007	3	.09747
3.050	.1075	2	.1039	3	.1006	4	.09741
1	.1074	3	.1039	4	.1005	5	.09735
2	.1074	4	.1038	5	.1005	6	.09729
3	.1073	5	.1037	6	.1004	7	.09723
4	.1072	6	.1037	7	.1003	8	.09717
5	.1071	7	.1036	8	.1003	9	.09711
6	.1071	8	.1035	9	.1002	3.210	.09705
7	.1070	9	.1035	3.160	.1001	1	.09699
8	.1069	3.110	.1034	1	.1001	2	.09693
9	.1069	1	.1033	2	.1000	3	.09687
3.060	.1068	2	.1033	3	.1000	4	.09681
1	.1067	3	.1032	4	.09989	5	.09675
2	.1067	4	.1031	5	.09983	6	.09669
3	.1066	5	.1031	6	.09977	7	.09663
4	.1065	6	.1030	7	.09970	8	.09657
5	.1064	7	.1029	8	.09964	9	.09651
6	.1064	8	.1029	9	.09958	3.220	.09645
7	.1063	9	.1028	3.170	.09951	1	.09639
8	.1062	3.120	.1027	1	.09945	2	.09633
9	.1062	1	.1027	2	.09939	3	.09627
3.070	.1061	2	.1026	3	.09933	4	.09621
1	.1060	3	.1025	4	.09926	5	.09615
2	.1060	4	.1025	5	.09920	6	.09609
3	.1059	5	.1024	6	.09914	7	.09603
4	.1058	6	.1023	7	.09908	8	.09597
5	.1058	7	.1023	8	.09901	9	.09591
6	.1057	8	.1022	9	.09895	3.230	.09585
7	.1056	9	.1021	3.180	.09889	1	.09579
8	.1056	3.130	.1021	1	.09883	2	.09573
9	.1055	1	.1020	2	.09876	3	.09567
3.080	.1054	2	.1019	3	.09870	4	.09561
1	.1053	3	.1019	4	.09864	5	.09555
2	.1053	4	.1018	5	.09858	6	.09550
3	.1052	5	.1017	6	.09852	7	.09544
4	.1051	6	.1017	7	.09845	8	.09538
5	.1051	7	.1016	8	.09839	9	.09532
6	.1050	8	.1016	9	.09833	3.240	.09526
7	.1049	9	.1015	3.190	.09827	1	.09520
8	.1049	3.140	.1014	1	.09821	2	.09514
9	.1048	1	.1014	2	.09815	3	.09508
3.090	.1047	2	.1013	3	.09808	4	.09502
1	.1047	3	.1012	4	.09802	5	.09497
2	.1046	4	.1012	5	.09796	6	.09491
3	.1045	5	.1011	6	.09790	7	.09485
4	.1045	6	.1010	7	.09784	8	.09479
5	.1044	7	.1010	8	.09778	9	.09473
6	.1043	8	.1009	9	.09772	3.250	.09467
7	.1043	9	.1008	3.200	.09766	1	.09462
8	.1042	3.150	.1008	1	.09760	2	.09456
9	.1041	1	.1007	2	.09753	3	.09450

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
3.250		3.300		3.350		3.400	
4	.09444	5	.09155	6	.08879	7	.08615
5	.09438	6	.09149	7	.08874	8	.08610
6	.09433	7	.09144	8	.08868	9	.08605
7	.09427	8	.09138	9	.08863	3.410	.08600
8	.09421	9	.09133	3.360	.08858	1	.08595
9	.09415	3.310	.09127	1	.08852	2	.08590
3.260	.09409	1	.09122	2	.08847	3	.08585
1	.09404	2	.09116	3	.08842	4	.08580
2	.09398	3	.09111	4	.08837	5	.08575
3	.09392	4	.09105	5	.08831	6	.08570
4	.09386	5	.09100	6	.08826	7	.08565
5	.09381	6	.09094	7	.08821	8	.08560
6	.09375	7	.09089	8	.08816	9	.08555
7	.09369	8	.09083	9	.08810	3.420	.08550
8	.09363	9	.09078	3.370	.08805	1	.08545
9	.09358	3.320	.09072	1	.08800	2	.08540
3.270	.09352	1	.09067	2	.08795	3	.08535
1	.09346	2	.09062	3	.08790	4	.08530
2	.09341	3	.09056	4	.08784	5	.08525
3	.09335	4	.09051	5	.08779	6	.08520
4	.09329	5	.09045	6	.08774	7	.08515
5	.09323	6	.09040	7	.08769	8	.08510
6	.09318	7	.09034	8	.08764	9	.08505
7	.09312	8	.09029	9	.08758	3.430	.08500
8	.09306	9	.09023	3.380	.08753	1	.08495
9	.09301	3.330	.09018	1	.08748	2	.08490
3.280	.09295	1	.09013	2	.08743	3	.08485
1	.09289	2	.09007	3	.08738	4	.08480
2	.09284	3	.09002	4	.08732	5	.08475
3	.09278	4	.08996	5	.08727	6	.08470
4	.09272	5	.08991	6	.08722	7	.08465
5	.09267	6	.08986	7	.08717	8	.08460
6	.09261	7	.08980	8	.08712	9	.08455
7	.09255	8	.08975	9	.08707	3.440	.08451
8	.09250	9	.08969	3.390	.08702	1	.08446
9	.09244	3.340	.08964	1	.08696	2	.08441
3.290	.09239	1	.08959	2	.08691	3	.08436
1	.09233	2	.08953	3	.08686	4	.08431
2	.09227	3	.08948	4	.08681	5	.08426
3	.09222	4	.08943	5	.08676	6	.08421
4	.09216	5	.08937	6	.08671	7	.08416
5	.09211	6	.08932	7	.08666	8	.08411
6	.09205	7	.08927	8	.08661	9	.08406
7	.09199	8	.08921	9	.08656	3.450	.08402
8	.09194	9	.08916	3.400	.08651	1	.08397
9	.09188	3.350	.08911	1	.08645	2	.08392
3.300	.09183	1	.08905	2	.08640	3	.08387
1	.09177	2	.08900	3	.08635	4	.08382
2	.09172	3	.08895	4	.08630	5	.08377
3	.09166	4	.08889	5	.08625	6	.08372
4	.09160	5	.08884	6	.08620	7	.08368

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
3.450		3.500		3.560	.07890	3.610	
8	.08363	9	.08124	1	.07886	2	.07665
9	.08358	3.510	.08117	2	.07882	3	.07661
3.460	.08353	1	.08112	3	.07877	4	.07656
1	.08348	2	.08107	4	.07873	5	.07652
2	.08343	3	.08103	5	.07868	6	.07648
3	.08339	4	.08098	6	.07864	7	.07644
4	.08334	5	.08094	7	.07860	8	.07639
5	.08329	6	.08089	8	.07855	9	.07635
6	.08324	7	.08084	9	.07851	3.620	.07631
7	.08319	8	.08080	3.570	.07846	1	.07627
8	.08315	9	.08075	1	.07842	2	.07623
9	.08310	3.520	.08070	2	.07837	3	.08718
3.470	.08305	1	.08066	3	.07833	4	.07614
1	.08300	2	.08062	4	.07829	5	.07610
2	.08295	3	.08057	5	.07824	6	.07606
3	.08291	4	.08052	6	.07820	7	.07602
4	.08286	5	.08048	7	.07816	8	.07597
5	.08281	6	.08043	8	.07811	9	.07593
6	.08276	7	.08039	9	.07807	3.630	.07589
7	.08272	8	.08034	3.580	.07803	1	.07585
8	.08267	9	.08029	1	.07798	2	.07581
9	.08262	3.530	.08025	2	.07794	3	.07577
3.480	.08257	1	.08020	3	.07789	4	.07572
1	.08253	2	.08016	4	.07785	5	.07568
2	.08248	3	.08012	5	.07781	6	.07564
3	.08243	4	.08007	6	.07776	7	.07560
4	.08238	5	.08002	7	.07772	8	.07556
5	.08234	6	.07998	8	.07768	9	.07552
6	.08229	7	.07994	9	.07763	3.640	.07547
7	.08224	8	.07989	3.590	.07759	1	.07543
8	.08220	9	.07984	1	.07755	2	.07539
9	.08215	3.540	.07980	2	.07750	3	.07535
3.490	.08210	1	.07975	3	.07746	4	.07531
1	.08205	2	.07971	4	.07742	5	.07527
2	.08201	3	.07966	5	.07738	6	.07523
3	.08196	4	.07962	6	.07733	7	.07518
4	.08191	5	.07957	7	.07729	8	.07514
5	.08187	6	.07953	8	.07725	9	.07510
6	.08182	7	.07948	9	.07720	3.650	.07506
7	.08177	8	.07944	3.600	.07716	1	.07502
8	.08173	9	.07939	1	.07712	2	.07498
9	.08168	3.550	.07935	2	.07708	3	.07494
3.500	.08163	1	.07930	3	.07703	4	.07490
1	.08159	2	.07926	4	.07699	5	.07486
2	.08154	3	.07922	5	.07695	6	.07482
3	.08149	4	.07917	6	.07690	7	.07477
4	.08145	5	.07913	7	.07686	8	.07473
5	.08140	6	.07908	8	.07682	9	.07469
6	.08135	7	.07904	9	.07678	3.660	.07465
7	.08134	8	.07899	3.610	.07673	1	.07461
8	.08126	9	.07895	1	.07669	2	.07457

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
3.660		3.710		3.760		3.810	
3	.07453	4	.07250	5	.07055	6	.06867
4	.07449	5	.07246	6	.07051	7	.06864
5	.07445	6	.07242	7	.07047	8	.06860
6	.07441	7	.07238	8	.07043	9	.06856
7	.07437	8	.07234	9	.07040	3.820	.06853
8	.07433	9	.07230	3.770	.07036	1	.06849
9	.07429	3.720	.07226	1	.07032	2	.06846
3.670	.07425	1	.07222	2	.07028	3	.06842
1	.07420	2	.07219	3	.07025	4	.06839
2	.07416	3	.07215	4	.07021	5	.06835
3	.07412	4	.07214	5	.07017	6	.06831
4	.07408	5	.07207	6	.07014	7	.06828
5	.07404	6	.07203	7	.07010	8	.06824
6	.07400	7	.07199	8	.07006	9	.06821
7	.07396	8	.07195	9	.07002	3.830	.06817
8	.07392	9	.07191	3.780	.06999	1	.06813
9	.07388	3.730	.07188	1	.06995	2	.06810
3.680	.07384	1	.07184	2	.06991	3	.06806
1	.07380	2	.07180	3	.06988	4	.06803
2	.07376	3	.07176	4	.06984	5	.06799
3	.07372	4	.07172	5	.06980	6	.06796
4	.07368	5	.07168	6	.06977	7	.06792
5	.07364	6	.07165	7	.06973	8	.06789
6	.07360	7	.07161	8	.06969	9	.06785
7	.07356	8	.07157	9	.06965	3.840	.06782
8	.07352	9	.07153	3.790	.06962	1	.06778
9	.07348	3.740	.07149	1	.06958	2	.06775
3.690	.07344	1	.07145	2	.06954	3	.06771
1	.07340	2	.07142	3	.06951	4	.06768
2	.07336	3	.07138	4	.06947	5	.06764
3	.07332	4	.07134	5	.06943	6	.06761
4	.07328	5	.07130	6	.06940	7	.06757
5	.07324	6	.07126	7	.06936	8	.06754
6	.07320	7	.07122	8	.06933	9	.06750
7	.07316	8	.07119	9	.06929	3.850	.06746
8	.07312	9	.07115	3.800	.06925	1	.06743
9	.07309	3.750	.07111	1	.06922	2	.06739
3.700	.07305	1	.07107	2	.06918	3	.06736
1	.07301	2	.07104	3	.06914	4	.06733
2	.07297	3	.07100	4	.06911	5	.06729
3	.07293	4	.07096	5	.06907	6	.06726
4	.07289	5	.07092	6	.06903	7	.06722
5	.07285	6	.07088	7	.06900	8	.06719
6	.07281	7	.07085	8	.06896	9	.06715
7	.07277	8	.07081	9	.06893	3.860	.06712
8	.07273	9	.07077	3.810	.06889	1	.06708
9	.07269	3.760	.07073	1	.06885	2	.06705
3.710	.07265	1	.07070	2	.06882	3	.06701
1	.07261	2	.07066	3	.06878	4	.06698
2	.07257	3	.07062	4	.06874	5	.06694
3	.07254	4	.07058	5	.06871	6	.06691

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
3.860		3.910		3.960		4.020	.061880
7	.06687	8	.06514	9	.06348	1	.061849
8	.06684	9	.06511	3.970	.06345	2	.061818
9	.06680	3.920	.06508	1	.06342	3	.061787
3.870	.06677	1	.06504	2	.06338	4	.061757
1	.06673	2	.06501	3	.06335	5	.061726
2	.06670	3	.06498	4	.06332	6	.061695
3	.06667	4	.06494	5	.06329	7	.061665
4	.06663	5	.06491	6	.06326	8	.061634
5	.06660	6	.06488	7	.06323	9	.061604
6	.06656	7	.06485	8	.06319	4.030	.061573
7	.06653	8	.06481	9	.06316	1	.061542
8	.06649	9	.06478	3.980	.06313	2	.061512
9	.06646	3.930	.06475	1	.06310	3	.061481
3.880	.06643	1	.06471	2	.06307	4	.061451
1	.06639	2	.06468	3	.06303	5	.061420
2	.06636	3	.06465	4	.06300	6	.061390
3	.06632	4	.06461	5	.06297	7	.061360
4	.06629	5	.06458	6	.06294	8	.061329
5	.06625	6	.06455	7	.06291	9	.061299
6	.06622	7	.06452	8	.06288	4.040	.061269
7	.06619	8	.06448	9	.06284	1	.061238
8	.06615	9	.06445	3.990	.06281	2	.061208
9	.06612	3.940	.06442	1	.06278	3	.061178
3.890	.06608	1	.06439	2	.06275	4	.061147
1	.06605	2	.06435	3	.06272	5	.061117
2	.06602	3	.06432	4	.06269	6	.061087
3	.06598	4	.06429	5	.06266	7	.061057
4	.06595	5	.06425	6	.06263	8	.061027
5	.06591	6	.06422	7	.06259	9	.060996
6	.06588	7	06419	8	.06256	4.050	.060966
7	.06585	8	.06416	9	.06253	1	.060936
8	.06581	9	.06412	4.000	.062500	2	.060906
9	.06578	3.950	.06409	1	.062469	3	.060876
3.900	.06575	1	.06406	2	.062438	4	.060846
1	.06571	2	.06403	3	.062406	5	.060816
2	.06568	3	.06399	4	.062375	6	.060786
3	.06565	4	.06396	5	.062344	7	.060756
4	.06561	5	.06393	6	.062313	8	.060726
5	.06558	6	.06390	7	.062282	9	.060696
6	.06554	7	.06387	8	.062251	4.060	.060666
7	.06551	8	.06384	9	.062220	1	.060636
8	.06548	9	.06380	4.010	.062189	2	.060607
9	.06544	3.960	.06377	1	.062158	3	.060577
3.910	.06541	1	.06374	2	.062127	4	.060547
1	.06538	2	.06370	3	.062096	5	.060517
2	.06534	3	.06367	4	.062065	6	.060487
3	.06531	4	.06364	5	.062034	7	.060458
4	.06528	5	.06361	6	.062003	8	.060428
5	.06524	6	.06358	7	.061972	9	.060398
6	.06521	7	.06354	8	.061941	4.070	.060369
7	.06518	8	.06351	9	.061910	1	.060339

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
4.070		4.120		4.170		4.220	
2	.060309	3	.058827	4	.057398	5	.056020
3	.060280	4	.058798	5	.057370	6	.055994
4	.060250	5	.058770	6	.057343	7	.055967
5	.060221	6	.058741	7	.057315	8	.055941
6	.060191	7	.058713	8	.057288	9	.055915
7	.060161	8	.058684	9	.057261	4.230	.055888
8	.060132	9	.058656	4.180	.057233	1	.055862
9	.060103	4.130	.058627	1	.057206	2	.055835
4.080	.060073	1	.058599	2	.057178	3	.055809
1	.060044	2	.058571	3	.057151	4	.055783
2	.060014	3	.058542	4	.057124	5	.055756
3	.059985	4	.058514	5	.057096	6	.055730
4	.059955	5	.058486	6	.057069	7	.055704
5	.059926	6	.058457	7	.057042	8	.055677
6	.059897	7	.058429	8	.057015	9	.055651
7	.059867	8	.058401	9	.056987	4.240	.055625
8	.059838	9	.058373	4.190	.056960	1	.055599
9	.059809	4.140	.058344	1	.056933	2	.055572
4.090	.059780	1	.058316	2	.056906	3	.055546
1	.059750	2	.058288	3	.056879	4	.055520
2	.059721	3	.058260	4	.056852	5	.055494
3	.059692	4	.058232	5	.056825	6	.055468
4	.059663	5	.058204	6	.056797	7	.055442
5	.059634	6	.058176	7	.056770	8	.055415
6	.059605	7	.058148	8	.056743	9	.055389
7	.059576	8	.058120	9	.056716	4.250	.055363
8	.059546	9	.058092	4.200	.056689	1	.055337
9	.059517	4.150	.058064	1	.056662	2	.055311
4.100	.059488	1	.058036	2	.056635	3	.055285
1	.059459	2	.058008	3	.056608	4	.055259
2	.059430	3	.057980	4	.056582	5	.055233
3	.059401	4	.057952	5	.056555	6	.055207
4	.059372	5	.057924	6	.056528	7	.055181
5	.059344	6	.057896	7	.056501	8	.055155
6	.059315	7	.057868	8	.056474	9	.055130
7	.059286	8	.057840	9	.056447	4.260	.055104
8	.059257	9	.057813	4.210	.056420	1	.055078
9	.059228	4.160	.057785	1	.056394	2	.055052
4.110	.059199	1	.057757	2	.056367	3	.055026
1	.059170	2	.057729	3	.056340	4	.055000
2	.059142	3	.057702	4	.056313	5	.054975
3	.059113	4	.057674	5	.056287	6	.054949
4	.059084	5	.057646	6	.056260	7	.054923
5	.059056	6	.057618	7	.056233	8	.054897
6	.059027	7	.057591	8	.056207	9	.054872
7	.058998	8	.057563	9	.056180	4.270	.054846
8	.058969	9	.057536	4.220	.056153	1	.054820
9	.058941	4.170	.057508	1	.056127	2	.054795
4.120	.058912	1	.057480	2	.056100	3	.054769
1	.058884	2	.057453	3	.056074	4	.054743
2	.058855	3	.057425	4	.056047	5	.054718

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
4.270		4.320		4.370		4.420	
6	.054692	7	.053410	8	.052173	9	.050979
7	.054667	8	.053386	9	.052150	4.430	.050956
8	.054641	9	.053361	4.380	.052125	1	.050933
9	.054615	4.330	.053336	1	.052102	2	.050910
4.280	.054590	1	.053312	2	.052078	3	.050887
1	.054564	2	.053287	3	.052054	4	.050864
2	.054539	3	.053263	4	.052031	5	.050841
3	.054513	4	.053238	5	.052007	6	.050818
4	.054488	5	.053214	6	.051983	7	.050795
5	.054463	6	.053189	7	.051959	8	.050772
6	.054437	7	.053164	8	.051936	9	.050749
7	.054412	8	.053140	9	.051912	4.440	.050726
8	.054386	9	.053115	4.390	.051888	1	.050704
9	.054361	4.340	.053091	1	.051865	2	.050681
4.290	.054336	1	.053067	2	.051841	3	.050658
1	.054310	2	.053042	3	.051818	4	.050635
2	.054285	3	.053018	4	.051794	5	.050612
3	.054260	4	.052993	5	.051770	6	.050590
4	.054235	5	.052969	6	.051747	7	.050567
5	.054209	6	.052944	7	.051723	8	.050544
6	.054184	7	.052920	8	.051700	9	.050521
7	.054159	8	.052896	9	.051676	4.450	.050499
8	.054134	9	.052871	4.400	.051653	1	.050476
9	.054108	4.350	.052847	1	.051629	2	.050453
4.300	.054083	1	.052823	2	.051606	3	.050431
1	.054058	2	.052799	3	.051583	4	.050408
2	.054033	3	.052774	4	.051559	5	.050385
3	.054008	4	.052750	5	.051536	6	.050362
4	.053983	5	.052726	6	.051512	7	.050340
5	.053958	6	.052702	7	.051489	8	.050318
6	.053933	7	.052677	8	.051466	9	.050295
7	.053908	8	.052653	9	.051442	4.460	.050272
8	.053883	9	.052629	4.410	.051419	1	.050250
9	.053858	4.360	.052605	1	.051396	2	.050227
4.310	.053833	1	.052581	2	.051372	3	.050205
1	.053808	2	.052557	3	.051349	4	.050182
2	.053783	3	.052533	4	.051326	5	.050160
3	.053758	4	.052509	5	.051303	6	.050137
4	.053733	5	.052485	6	.051279	7	.050115
5	.053708	6	.052461	7	.051256	8	.050093
6	.053683	7	.052436	8	.051233	9	.050070
7	.053658	8	.052412	9	.051210	4.470	.050048
8	.053633	9	.052388	4.420	.051187	1	.050025
9	.053608	4.370	.052365	1	.051163	2	.050003
4.320	.053584	1	.052341	2	.051140	3	.049981
1	.053559	2	.052317	3	.051117	4	.049958
2	.053534	3	.052293	4	.051094	5	.049936
3	.053509	4	.052269	5	.051071	6	.049914
4	.053485	5	.052245	6	.051048	7	.049891
5	.053460	6	.052221	7	.051025	8	.049869
6	.053435	7	.052197	8	.051002	9	.049847

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
4.480	.049825	4.530		4.580		4.630	
1	.049802	2	.048688	3	.047610	4	.046568
2	.049780	3	.048666	4	.047589	5	.046548
3	.049758	4	.048645	5	.047569	6	.046528
4	.049736	5	.048623	6	.047548	7	.046508
5	.049714	6	.048602	7	.047527	8	.046488
6	.049691	7	.048581	8	.047507	9	.046468
7	.049669	8	.048559	9	.047486	4.640	.046448
8	.049647	9	.048538	4.590	.047465	1	.046428
9	.049625	4.540	.048516	1	.047444	2	.046408
4.490	.049603	1	.048495	2	.047424	3	.046388
1	.049581	2	.048474	3	.047403	4	.046368
2	.049559	3	.048452	4	.047383	5	.046348
3	.049537	4	.048431	5	.047362	6	.046328
4	.049515	5	.048410	6	.047341	7	.046308
5	.049493	6	.048388	7	.047321	8	.046288
6	.049471	7	.048367	8	.047300	9	.046268
7	.049449	8	.048346	9	.047280	4.650	.046248
8	.049427	9	.048325	4.600	.047259	1	.046228
9	.049405	4.550	.048303	1	.047238	2	.046208
4.500	.049383	1	.048282	2	.047218	3	.046189
1	.049361	2	.048261	3	.047197	4	.046169
2	.049339	3	.048240	4	.047177	5	.046149
3	.049317	4	.048219	5	.047156	6	.046129
4	.049295	5	.048197	6	.047136	7	.046109
5	.049273	6	.048176	7	.047115	8	.046089
6	.049251	7	.048155	8	.047095	9	.046070
7	.049229	8	.048134	9	.047075	4.660	.046050
8	.049208	9	.048113	4.610	.047054	1	.046030
9	.049186	4.560	.048092	1	.047034	2	.046010
4.510	.049164	1	.048071	2	.047013	3	.045991
1	.049142	2	.048050	3	.046993	4	.045971
2	.049120	3	.048029	4	.046973	5	.045951
3	.049099	4	.048007	5	.046952	6	.045931
4	.049077	5	.047986	6	.046932	7	.045912
5	.049055	6	.047965	7	.046912	8	.045892
6	.049033	7	.047944	8	.046891	6	.045872
7	.049012	8	.047923	9	.046871	4.670	.045853
8	.048990	9	.047902	4.620	.046851	1	.045833
9	.048968	4.570	.047881	1	.046830	2	.045814
4.520	.048947	1	.047861	2	.046810	3	.045794
1	.048925	2	.047840	3	.046790	4	.045774
2	.048903	3	.047819	4	.046770	5	.045755
3	.048882	4	.047798	5	.046749	6	.045735
4	.048860	5	.047777	6	.046729	7	.045716
5	.048839	6	.047756	7	.046709	8	.045696
6	.048817	7	.047735	8	.046689	9	.045677
7	.048795	8	.047714	9	.046669	4.680	.045657
8	.048774	9	.047693	4.630	.046649	1	.045638
9	.048752	4.580	.047673	1	.046628	2	.045618
4.530	.048731	1	.047652	2	.046608	3	.045599
1	.048709	2	.047631	3	.046588	4	.045579

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
4.680		4.730		4.780		4.830	
5	.045560	6	.044584	7	.043639	8	.042724
6	.045540	7	.044565	8	.043621	9	.042706
7	.045521	8	.044546	9	.043602	4.840	.042688
8	.045501	9	.044527	4.790	.043584	1	.042671
9	.045482	4.740	.044509	1	.043566	2	.042653
4.690	.045463	1	.044490	2	.043548	3	.042635
1	.045443	2	.044471	3	.043530	4	.042618
2	.045424	3	.044452	4	.043511	5	.042600
3	.045405	4	.044434	5	.043493	6	.042583
4	.045385	5	.044415	6	.043475	7	.042565
5	.045366	6	.044396	7	.043457	8	.042548
6	.045347	7	.044377	8	.043439	9	.042530
7	.045327	8	.044359	9	.043421	4.850	.042512
8	.045308	9	.044340	4.800	.043403	1	.042495
9	.045289	4.750	.044321	1	.043385	2	.042477
4.700	.045269	1	.044303	2	.043367	3	.042460
1	.045250	2	.044284	3	.043349	4	.042442
2	.045231	3	.044265	4	.043331	5	.042425
3	.045212	4	.044247	5	.043313	6	.042408
4	.045192	5	.044228	6	.043294	7	.042390
5	.045173	6	.044210	7	.043276	8	.042373
6	.045154	7	.044191	8	.043258	9	.042355
7	.045135	8	.044172	9	.043240	4.860	.042338
8	.045116	9	.044154	4.810	.043223	1	.042320
9	.045096	4.760	.044135	1	.043205	2	.042303
4.710	.045077	1	.044117	2	.043187	3	.042286
1	.045058	2	.044098	3	.043169	4	.042268
2	.045039	3	.044080	4	.043151	5	.042251
3	.045020	4	.044061	5	.043133	6	.042233
4	.045001	5	.044043	6	.043115	7	.042216
5	.044982	6	.044024	7	.043097	8	.042199
6	.044963	7	.044006	8	.043079	9	.042181
7	.044944	8	.043987	9	.043061	4.870	.042164
8	.044925	9	.043969	4.820	.043043	1	.042147
9	.044906	4.770	.043950	1	.043025	2	.042129
4.720	.044887	1	.043932	2	.043008	3	.042112
1	.044868	2	.043914	3	.042990	4	.042095
2	.044849	3	.043895	4	.042972	5	.042078
3	.044830	4	.043877	5	.042954	6	.042060
4	.044811	5	.043858	6	.042936	7	.042043
5	.044792	6	.043840	7	.042919	8	.042026
6	.044773	7	.043822	8	.042901	9	.042009
7	.044754	8	.043803	9	.042883	4.880	.041991
8	.044735	9	.043785	4.830	.042865	1	.041974
9	.045716	4.780	.043767	1	.042848	2	.041957
4.730	.044697	1	.043748	2	.042830	3	.041940
1	.044678	2	.043730	3	.042812	4	.041923
2	.044659	3	.043712	4	.042794	5	.041905
3	.044640	4	.043694	5	.042777	6	.041888
4	.044621	5	.043675	6	.042759	7	.041871
5	.044603	6	.043657	7	.042741	8	.041854

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
4.880		4.940	.040978	4.990		5.040	
9	.041837	1	.040961	2	.040128	3	.039321
4.890	.041820	2	.040944	3	.040112	4	.039305
1	.041803	3	.040928	4	.040096	5	.039290
2	.041786	4	.040911	5	.040080	6	.039274
3	.041769	5	.040895	6	.040064	7	.039258
4	.041752	6	.040878	7	.040048	8	.039243
5	.041734	7	.040862	8	.040032	9	.039227
6	.041717	8	.040845	9	.040016	5.050	.039212
7	.041700	9	.040829	5.000	.040000	1	.039196
8	.041683	4.950	.040812	1	.039984	2	.039181
9	.041666	1	.040796	2	.039968	3	.039165
4.900	.041649	2	.040779	3	.039952	4	.039150
1	.041632	3	.040763	4	.039936	5	.039134
2	.041615	4	.040746	5	.039920	6	.039119
3	.041598	5	.040730	6	.039904	7	.039103
4	.041581	6	.040713	7	.039888	8	.039088
5	.041564	7	.040697	8	.039872	9	.039072
6	.041548	8	.040681	9	.039856	5.060	.039057
7	.041531	9	.040664	5.010	.039840	1	.039042
8	.041514	4.960	.040648	1	.039825	2	.039026
9	.041497	1	.040631	2	.039809	3	.039011
4.910	.041480	2	.040615	3	.039793	4	.038995
1	.041463	3	.040599	4	.039777	5	.038980
2	.041446	4	.040582	5	.039761	6	.038965
3	.041429	5	.040566	6	.039745	7	.038949
4	.041412	6	.040550	7	.039729	8	.038934
5	.041395	7	.040533	8	.039714	9	.038918
6	.041379	8	.040517	9	.039698	5.070	.038903
7	.041362	9	.040501	5.020	.039682	1	.038888
8	.041345	4.970	.040484	1	.039666	2	.038872
9	.041328	1	.040468	2	.039650	3	.038857
4.920	.041311	2	.040452	3	.039635	4	.038842
1	.041295	3	.040436	4	.039619	5	.038826
2	.041278	4	.040419	5	.039603	6	.038811
3	.041261	5	.040403	6	.039587	7	.038796
4	.041244	6	.040387	7	.039571	8	.038781
5	.041228	7	.040371	8	.039556	9	.038765
6	.041211	8	.040354	9	.039540	5.080	.038750
7	.041194	9	.040338	5.030	.039524	1	.038735
8	.041177	4.980	.040322	1	.039509	2	.038720
9	.041161	1	.040306	2	.039493	3	.038704
4.930	.041144	2	.040290	3	.039477	4	.038689
1	.041127	3	.040273	4	.039462	5	.038674
2	.041111	4	.040257	5	.039446	6	.038659
3	.041094	5	.040241	6	.039430	7	.038644
4	.041077	6	.040225	7	.039415	8	.038628
5	.041061	7	.040209	8	.039399	9	.038613
6	.041044	8	.040193	9	.039383	5.090	.038598
7	.041027	9	.040177	5.040	.039368	1	.038583
8	.041011	4.990	.040160	1	.039352	2	.038568
9	.040994	1	.040144	2	.039336	3	.038553

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
5.090		5.140		5.190		5.240	
4	.038537	5	.037777	6	.037039	7	.036323
5	.038522	6	.037762	7	.037025	8	.036309
6	.038507	7	.037748	8	.037011	9	.036295
7	.038492	8	.037733	9	.036996	5.250	.036281
8	.038477	9	.037718	5.200	.036982	1	.036267
9	.038462	5.150	.037704	1	.036968	2	.036254
5.100	.038447	1	.037689	2	.036954	3	.036240
1	.038432	2	.037675	3	.036940	4	.036226
2	.038417	3	.037660	4	.036925	5	.036212
3	.038402	4	.037645	5	.036911	6	.036198
4	.038387	5	.037631	6	.036897	7	.036185
5	.038371	6	.037616	7	.036883	8	.036171
6	.038356	7	.037602	8	.036869	9	.036157
7	.038341	8	.037587	9	.036855	5.260	.036143
8	.038326	9	.037572	5.210	.036840	1	.036130
9	.038311	5.160	.037558	1	.036826	2	.036116
5.110	.038296	1	.037543	2	.036812	3	.036102
1	.038281	2	.037529	3	.036798	4	.036088
2	.038266	3	.037514	4	.036784	5	.036075
3	.038252	4	.037500	5	.036770	6	.036061
4	.038237	5	.037485	6	.036756	7	.036047
5	.038222	6	.037471	7	.036742	8	.036034
6	.038207	7	.037456	8	.036728	9	.036020
7	.038192	8	.037442	9	.036713	5.270	.036006
8	.038177	9	.037427	5.220	.036699	1	.035993
9	.038162	5.170	.037413	1	.036685	2	.035979
5.120	.038147	1	.037398	2	.036671	3	.035965
1	.038132	2	.037384	3	.036657	4	.035952
2	.038117	3	.037369	4	.036643	5	.035938
3	.038102	4	.037355	5	.036629	6	.035924
4	.038087	5	.037340	6	.036615	7	.035911
5	.038073	6	.037326	7	.036601	8	.035897
6	.038058	7	.037312	8	.036587	9	.035884
7	.038043	8	.037297	9	.036573	5.280	.035870
8	.038028	9	.037283	5.230	.036559	1	.035856
9	.038013	5.180	.037268	1	.036545	2	.035843
5.130	.037998	1	.037254	2	.036531	3	.035829
1	.037984	2	.037240	3	.036517	4	.035816
2	.037969	3	.037225	4	.036503	5	.035802
3	.037954	4	.037211	5	.036489	6	.035789
4	.037939	5	.037197	6	.036475	7	.035775
5	.037924	6	.037182	7	.036462	8	.035762
6	.037910	7	.037168	8	.036448	9	.035748
7	.037895	8	.037154	9	.036434	5.290	.035735
8	.037880	9	.037139	5.240	.036420	1	.035721
9	.037865	5.190	.037125	1	.036406	2	.035708
5.140	.037851	1	.037111	2	.036392	3	.035694
1	.037836	2	.037096	3	.036378	4	.035681
2	.037821	3	.037082	4	.036364	5	.035667
3	.037807	4	.037068	5	.036350	6	.035654
4	.037792	5	.037053	6	.036337	7	.035640

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
5.290		5.350	.034938	5.400		5.450	
8	.035627	1	.034924	3	.034255	5	.033606
9	.035613	2	.034911	4	.034243	6	.033593
5.300	.035600	3	.034898	5	.034230	7	.033581
1	.035586	4	.034885	6	.034217	8	.033569
2	.035573	5	.034872	7	.034205	9	.033556
3	.035560	6	.034859	8	.034192	5.460	.033544
4	.035546	7	.034846	9	.034180	1	.033532
5	.035533	8	.034833	5.410	.034167	2	.033519
6	.035519	9	.034820	1	.034154	3	.033507
7	.035506	5.360	.034807	2	.034142	4	.033495
8	.035493	1	.034794	3	.034129	5	.033483
9	.035479	2	.034781	4	.034116	6	.033470
5.310	.035466	3	.034768	5	.034104	7	.033458
1	.035453	4	.034755	6	.034091	8	.033446
2	.035439	5	.034742	7	.034079	9	.033434
3	.035426	6	.034730	8	.034066	5.470	.033421
4	.035413	7	.034717	9	.034054	1	.033409
5	.035399	8	.034704	5.420	.034041	2	.033397
6	.035386	9	.034691	1	.034028	3	.033385
7	.035373	5.370	.034678	2	.034016	4	.033373
8	.035359	1	.034665	3	.034003	5	.033360
9	.035346	2	.034652	4	.033991	6	.033348
5.320	.035333	3	.034639	5	.033978	7	.033336
1	.035319	4	.034626	6	.033966	8	.033324
2	.035306	5	.034613	7	.033953	9	.033312
3	.035293	6	.034600	8	.033941	5.480	.033300
4	.035280	7	.034588	9	.033928	1	.033287
5	.035266	8	.034575	5.430	.033916	2	.033275
6	.035253	9	.034562	1	.033903	3	.033263
7	.035240	5.380	.034549	2	.033891	4	.033251
8	.035227	1	.034536	3	.033878	5	.033239
9	.035213	2	.034523	4	.033866	6	.033227
5.330	.035200	3	.034511	5	.033853	7	.033215
1	.035187	4	.034498	6	.033841	8	.033203
2	.035174	5	.034485	7	.033828	9	.033190
3	.035161	6	.034472	8	.033816	5.490	.033178
4	.035147	7	.034459	9	.033804	1	.033166
5	.035134	8	.034446	5.440	.033791	2	.033154
6	.035121	9	.034434	1	.033779	3	.033142
7	.035108	5.390	.034421	2	.033766	4	.033130
8	.035095	1	.034408	3	.033754	5	.033118
9	.035082	2	.034395	4	.033741	6	.033106
5.340	.035069	3	.034383	5	.033729	7	.033094
1	.035055	4	.034370	6	.033717	8	.033082
2	.035042	5	.034357	7	.033704	9	.033070
3	.035029	6	.034344	8	.033692	5.500	.033058
4	.035016	7	.034332	9	.033680	1	.033046
5	.035003	8	.034319	5.450	.033667	2	.033034
6	.034990	9	.034306	1	.033655	3	.033022
7	.034977	5.400	.034294	2	.033643	4	.033010
8	.034964	1	.034281	3	.033630	5	.032998
9	.034951	2	.034268	4	.033618	6	.032986

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
5.500		5.550		5.610		5.660	
7	.032974	9	.032360	1	.031763	3	.031182
8	.032962	5.560	.032348	2	.031752	4	.031171
9	.032950	1	.032337	3	.031740	5	.031160
5.510	.032938	2	.032325	4	.031729	6	.031149
1	.032926	3	.032313	5	.031718	7	.031138
2	.032914	4	.032302	6	.031706	8	.031127
3	.032902	5	.032290	7	.031695	9	.031116
4	.032890	6	.032279	8	.031684	5.670	.031105
5	.032878	7	.032267	9	.031672	1	.031094
6	.032866	8	.032255	5.620	.031661	2	.031083
7	.032854	9	.032244	1	.031650	3	.031072
8	.032843	5.570	.032232	2	.031639	4	.031061
9	.032831	1	.032221	3	.031627	5	.031050
5.520	.032819	2	.032209	4	.031616	6	.031040
1	.032807	3	.032197	5	.031605	7	.031029
2	.032795	5	.032186	6	.031594	8	.031018
3	.032783	5	.032174	7	.031582	9	.031007
4	.032771	6	.032163	8	.031571	5.680	.030996
5	.032759	7	.032151	9	.031560	1	.030985
6	.032748	8	.032140	5.630	.031549	2	.030974
7	.032736	9	.032128	1	.031538	3	.030963
8	.032724	5.580	.032117	2	.031526	4	.030952
9	.032712	1	.032105	3	.031515	5	.030941
5.530	.032700	2	.032094	4	.031504	6	.030930
1	.032688	3	.032082	5	.031493	7	.030920
2	.032677	4	.032071	6	.031482	8	.030909
3	.032665	5	.032059	7	.031471	9	.030898
4	.032653	6	.032048	8	.031459	5.690	.030887
5	.032641	7	.032036	9	.031448	1	.030876
6	.032629	8	.032025	5.640	.031437	2	.030865
7	.032618	9	.032013	1	.031426	3	.030854
8	.032606	5.590	.032002	2	.031415	4	.030844
9	.032594	1	.031991	3	.031404	5	.030833
5.540	.032582	2	.031979	4	.031393	6	.030822
1	.032570	3	.031968	5	.031381	7	.030811
2	.032559	4	.031956	6	.031370	8	.030800
3	.032547	5	.031945	7	.031359	9	.030790
4	.032535	6	.031933	8	.031348	5.700	.030779
5	.032523	7	.031922	9	.031337	1	.030768
6	.032512	8	.031911	5.650	.031326	2	.030757
7	.032500	9	.031899	1	.031315	3	.030746
8	.032488	5.600	.031888	2	.031304	4	.030736
9	.032477	1	.031876	3	.031293	5	.030725
5.550	.032465	2	.031865	4	.031282	6	.030714
1	.032453	3	.031854	5	.031270	7	.030703
2	.032442	4	.031842	6	.031259	8	.030692
3	.032430	5	.031831	7	.031248	9	.030682
4	.032418	6	.031820	8	.031237	5.710	.030671
5	.032406	7	.031808	9	.031226	1	.030660
6	.032395	8	.031797	5.660	.031215	2	.030650
7	.032383	9	.031786	1	.031204	3	.030639
8	.032372	5.610	.031774	2	.031193	4	.030628

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
5.710		5.760		5.810		5.870	
5	.030617	7	.030068	9	.029533	1	.029012
6	.030607	8	.030057	5.820	.029523	2	.029002
7	.030596	9	.030047	1	.029512	3	.028992
8	.030585	5.770	.030036	2	.029502	4	.028982
9	.030575	1	.030026	3	.029492	5	.028972
5.720	.030564	2	.030016	4	.029482	6	.028963
1	.030553	3	.030005	5	.029472	7	.028953
2	.030542	4	.029995	6	.029462	8	.028943
3	.030532	5	.029984	7	.029452	9	.028933
4	.030521	6	.029974	8	.029442	5.880	.028923
5	.030510	7	.029964	9	.029431	1	.028913
6	.030500	8	.029953	5.830	.029421	2	.028903
7	.030489	9	.029943	1	.029411	3	.028894
8	.030479	5.780	.029933	2	.029401	4	.028884
9	.030468	1	.029922	3	.029391	5	.028874
5.730	.030457	2	.029912	4	.029381	6	.028864
1	.030447	3	.029902	5	.029371	7	.028854
2	.030436	4	.029891	6	.029361	8	.028845
3	.030425	5	.029881	7	.029351	9	.028835
4	.030415	6	.029871	8	.029341	5.890	.028825
5	.030404	7	.029860	9	.029331	1	.028815
6	.030394	8	.029850	5.840	.029321	2	.028805
7	.030383	9	.029840	1	.029311	3	.028796
8	.030372	5.790	.029829	2	.029301	4	.028786
9	.030362	1	.029819	3	.029291	5	.028776
5.740	.030351	2	.029809	4	.029281	6	.028766
1	.030341	3	.029798	5	.029271	7	.028757
2	.030330	4	.029788	6	.029261	8	.028747
3	.030320	5	.029778	7	.029251	9	.028737
4	.030309	6	.029768	8	.029241	5.900	.028727
5	.030298	7	.029757	9	.029231	1	.028718
6	.030288	8	.029747	5.850	.029221	2	.028708
7	.030277	9	.029737	1	.029211	3	.028698
8	.030267	5.800	.029727	2	.029201	4	.028688
9	.030256	1	.029716	3	.029191	5	.028679
5.750	.030246	2	.029706	4	.029181	6	.028669
1	.030235	3	.029696	5	.029171	7	.028659
2	.030225	4	.029686	6	.029161	8	.028650
3	.030214	5	.029675	7	.029151	9	.028640
4	.030204	6	.029665	8	.029141	5.910	.028630
5	.030193	7	.029655	9	.029131	1	.028621
6	.030183	8	.029645	5.860	.029121	2	.028611
7	.030172	9	.029634	1	.029111	3	.028601
8	.030162	5.810	.029624	2	.029101	4	.028592
9	.030151	1	.029614	3	.029091	5	.028582
5.760	.030141	2	.029604	4	.029081	6	.028572
1	.030130	3	.029594	5	.029071	7	.028563
2	.030120	4	.029584	6	.029061	8	.028553
3	.030109	5	.029573	7	.029051	9	.028543
4	.030099	6	.029563	8	.029042	5.920	.028534
5	.030089	7	.029553	9	.029032	1	.028524
6	.030078	8	.029543	5.870	.029022	2	.028514

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
5.920		5.970		6.020		6.070	
3	.028505	5	.028011	7	.027529	9	.027060
4	.028495	6	.028001	8	.027520	6.080	.027052
5	.028485	7	.027992	9	.027511	1	.027043
6	.028476	8	.027983	6.030	.027502	2	.027034
7	.028466	9	.027973	1	.027493	3	.027025
8	.028457	5.980	.027964	2	.027484	4	.027016
9	.028447	1	.027955	3	.027475	5	.027007
5.930	.028437	2	.027945	4	.027466	6	.026998
1	.028428	3	.027936	5	.027457	7	.026989
2	.028418	4	.027927	6	.027447	8	.026981
3	.028409	5	.027917	7	.027438	9	.026972
4	.028399	6	.027908	8	.027429	6.090	.026963
5	.028390	7	.027899	9	.027420	1	.026954
6	.028380	8	.027889	6.040	.027411	2	.026945
7	.028370	9	.027880	1	.027402	3	.026936
8	.028361	5.990	.027871	2	.027393	4	.026927
9	.028351	1	.027861	3	.027384	5	.026919
5.940	.028342	2	.027852	4	.027375	6	.026910
1	.028332	3	.027843	5	.027366	7	.026901
2	.028323	4	.027833	6	.027357	8	.026982
3	.028313	5	.027824	7	.027348	9	.026883
4	.028304	6	.027815	8	.027339	6.100	.026874
5	.028294	7	.027806	9	.027330	1	.026866
6	.028285	8	.027796	6.050	.027321	2	.026857
7	.028275	9	.027787	1	.027312	3	.026848
8	.028266	6.000	.027778	2	.027302	4	.026839
9	.028256	1	.027769	3	.027293	5	.026830
5.950	.028247	2	.027759	4	.027284	6	.026822
1	.028237	3	.027750	5	.027275	7	.026813
2	.028228	4	.027741	6	.027266	8	.026804
3	.028218	5	.027732	7	.027257	9	.026795
4	.028209	6	.027722	8	.027248	6.110	.026787
5	.028199	7	.027713	9	.027239	1	.026778
6	.028190	8	.027704	6.060	.027230	2	.026769
7	.028180	9	.027695	1	.027221	3	.026760
8	.028171	6.010	.027685	2	.027212	4	.026752
9	.028161	1	.027676	3	.027204	5	.026743
5.960	.028152	2	.027667	4	.027195	6	.026734
1	.028142	3	.027659	5	.027186	7	.026725
2	.028133	4	.027649	6	.027177	8	.026717
3	.028124	5	.027639	7	.027168	9	.026708
4	.028114	6	.027630	8	.027159	6.120	.026699
5	.028105	7	.027621	9	.027150	1	.026690
6	.028095	8	.027612	6.070	.027141	2	.026682
7	.028086	9	.027603	1	.027132	3	.026673
8	.028076	6.020	.027594	2	.027123	4	.026664
9	.028067	1	.027584	3	.027114	5	.026656
5.970	.028058	2	.027575	4	.027105	6	.026647
1	.028048	3	.027566	5	.027096	7	.026638
2	.028039	4	.027557	6	.027087	8	.026629
3	.028029	5	.027548	7	.027078	9	.026621
4	.028020	6	.027539	8	.027069	6.130	.026612

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
6.130		6.180		6.230		6.280	
1	.026603	3	.026158	5	.025723	7	.025300
2	.026595	4	.026149	6	.025715	8	.025292
3	.026586	5	.026141	7	.025707	9	.025283
4	.026577	6	.026132	8	.025699	6.290	.025275
5	.026569	7	.026125	9	.025690	1	.025267
6	.026560	8	.026116	6.240	.025682	2	.025259
7	.026551	9	.026107	1	.025674	3	.025251
8	.026543	6.190	.026099	2	.025666	4	.025243
9	.026534	1	.026090	3	.025657	5	.025235
6.140	.026525	2	.026082	4	.025649	6	.025227
1	.026517	3	.026073	5	.025641	7	.025219
2	.026508	4	.026065	6	.025633	8	.025211
3	.026500	5	.026057	7	.025625	9	.025203
4	.026491	6	.026048	8	.025616	6.300	.025195
5	.026482	7	.026040	9	.025608	1	.025187
6	.026474	8	.026031	6.250	.025600	2	.025179
7	.026465	0	.026023	1	.025592	3	.025171
8	.026456	6.200	.026015	2	.025584	4	.025163
9	.026448	1	.026006	3	.025575	5	.025155
6.150	.026439	2	.025998	4	.025567	6	.025147
1	.026431	3	.025989	5	.025559	7	.025139
2	.026422	4	.025981	6	.025551	8	.025131
3	.026414	5	.025973	7	.025543	9	.025123
4	.026405	6	.025964	8	.025535	6.310	.025115
5	.026396	7	.025956	9	.025527	1	.025108
6	.026388	8	.025948	6.260	.025518	2	.025100
7	.026379	9	.025939	1	.025510	3	.025092
8	.026371	6.210	.025931	2	.025502	4	.025084
9	.026362	1	.025923	3	.025494	5	.025076
6.160	.026354	2	.025914	4	.025486	6	.025068
1	.026345	3	.025906	5	.025478	7	.025060
2	.026336	4	.025897	6	.025469	8	.025052
3	.026328	5	.025889	7	.025461	9	.025044
4	.026319	6	.025881	8	.025453	6.320	.025036
5	.026311	7	.025872	9	.025445	1	.025028
6	.026302	8	.025864	6.270	.025437	2	.025020
7	.026294	9	.025856	1	.025429	3	.025012
8	.026285	6.220	.025848	2	.025421	4	.025004
9	.026277	1	.025839	3	.025413	5	.024996
6.170	.026268	2	.025831	4	.025405	6	.024989
1	.026260	3	.025823	5	.025396	7	.024981
2	.026251	4	.025814	6	.025388	8	.024973
3	.026243	5	.025806	7	.025380	9	.024965
4	.026234	6	.025798	8	.025372	6.330	.024957
5	.026226	7	.025789	9	.025364	1	.024949
6	.026217	8	.025781	6.280	.025356	2	.024941
7	.026209	9	.025773	1	.025348	3	.024933
8	.026200	6.230	.025765	2	.025340	4	.024926
9	.026192	1	.025756	3	.025332	5	.024918
6.180	.026183	2	.025748	4	.025324	6	.024910
1	.026175	3	.025740	5	.025316	7	.024902
2	.026166	4	.025732	6	.025308	8	.024894

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
6.330		6.390		6.440		6.490	
9	.024886	1	.024483	3	.024089	5	.023705
6.340	.024878	2	.024475	4	.024082	6	.023698
1	.024870	3	.024468	5	.024074	7	.023691
2	.024863	4	.024460	6	.024067	8	.023683
3	.024855	5	.024452	7	.024059	9	.023676
4	.024847	6	.024445	8	.024052	6.500	.023669
5	.024839	7	.024437	9	.024044	1	.023661
6	.024831	8	.024429	6.450	.024037	2	.023654
7	.024823	9	.024422	1	.024030	3	.023647
8	.024816	6.400	.024414	2	.024022	4	.023640
9	.024808	1	.024406	3	.024015	5	.023632
6.350	.024800	2	.024399	4	.024007	6	.023625
1	.024792	3	.024391	5	.024000	7	.023618
2	.024784	4	.024384	6	.023992	8	.023610
3	.024777	5	.024376	7	.023985	9	.023603
4	.024769	6	.024368	8	.023978	6.510	.023596
5	.024761	7	.024361	9	.023970	1	.023589
6	.024753	8	.024353	6.460	.023963	2	.023581
7	.024745	9	.024346	1	.023955	3	.023574
8	.024738	6.410	.024338	2	.023948	4	.023567
9	.024730	1	.024330	3	.023940	5	.023560
6.360	.024722	2	.024323	4	.023933	6	.023553
1	.024714	3	.024315	5	.023926	7	.023545
2	.024707	4	.024308	6	.023918	8	.023538
3	.024699	5	.024300	7	.023911	9	.023531
4	.024691	6	.024292	8	.023903	6.520	.023524
5	.024683	7	.024285	9	.023896	1	.023516
6	.024676	8	.024277	6.470	.023889	2	.023509
7	.024668	9	.024270	1	.023881	3	.023502
8	.024660	6.420	.024262	2	.023874	4	.023495
9	.024652	1	.024255	3	.023867	5	.023488
6.370	.024645	2	.024247	4	.023859	6	.023480
1	.024637	3	.024240	5	.023852	7	.023473
2	.024629	4	.024232	6	.023844	8	.023466
3	.024621	5	.024224	7	.023837	9	.023459
4	.024614	6	.024217	8	.023830	6.530	.023452
5	.024606	7	.024209	9	.023822	1	.023444
6	.024598	8	.024202	6.480	.023815	2	.023437
7	.024590	9	.024194	1	.023808	3	.023430
8	.024583	6.430	.024187	2	.023800	4	.023423
9	.024575	1	.024179	3	.023793	5	.023416
6.380	.024567	2	.024172	4	.023786	6	.023409
1	.024560	3	.024164	5	.023778	7	.023401
2	.024552	4	.024157	6	.023771	8	.023394
3	.024544	5	.024149	7	.023764	9	.023387
4	.024537	6	.024142	8	.023756	6.540	.023380
5	.024529	7	.024134	9	.023749	1	.023373
6	.024521	8	.024127	6.490	.023742	2	.023366
7	.024514	9	.024119	1	.023734	3	.023359
8	.024506	6.440	.024112	2	.023727	4	.023351
9	.024498	1	.024104	3	.023720	5	.023344
6.390	.024491	2	.024097	4	.023712	6	.023337

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
6.540		6.590		6.650		6.700	
7	.023330	9	.022964	1	.022606	3	.022257
8	.023323	6.600	.022957	2	.022599	4	.022250
9	.023316	1	.022950	3	.022593	5	.022243
6.550	.023309	2	.022943	4	.022586	6	.022237
1	.023302	3	.022936	5	.022579	7	.022230
2	.023294	4	.022929	6	.022572	8	.022224
3	.023287	5	.022922	7	.022565	9	.022217
4	.023280	6	.022915	8	.022559	6.710	.022210
5	.023273	7	.022908	9	.022552	1	.022204
6	.023266	8	.022901	6.660	.022545	2	.022197
7	.023259	9	.022894	1	.022538	3	.022190
8	.023252	6.610	.022887	2	.022532	4	.022184
9	.023245	1	.022881	3	.022525	5	.022177
6.560	.023238	2	.022874	4	.022518	6	.022171
1	.023231	3	.022867	5	.022511	7	.022164
2	.023223	4	.022860	6	.022505	8	.022157
3	.023216	5	.022853	7	.022498	9	.022151
4	.023209	6	.022846	8	.022491	6.720	.022144
5	.023202	7	.022839	9	.022484	1	.022138
6	.023195	8	.022832	6.670	.022478	2	.022131
7	.023188	9	.022825	1	.022471	3	.022125
8	.023181	6.620	.022818	2	.022464	4	.022118
9	.023174	1	.022811	3	.022457	5	.022111
6.570	.023167	2	.022805	4	.022451	6	.022105
1	.023160	3	.022798	5	.022444	7	.022098
2	.023153	4	.022791	6	.022437	8	.022092
3	.023146	5	.022784	7	.022430	9	.022085
4	.023139	6	.022777	8	.022424	6.730	.022079
5	.023132	7	.022770	9	.022417	1	.022072
6	.023125	8	.022763	6.680	.022410	2	.022065
7	.023118	9	.022756	1	.022404	3	.022059
8	.023111	6.630	.022750	2	.022397	4	.022052
9	.023104	1	.022743	3	.022390	5	.022046
6.580	.023097	2	.022736	4	.022383	6	.022039
1	.023090	3	.022729	5	.022377	7	.022033
2	.023083	4	.022722	6	.022370	8	.022026
3	.023076	5	.022715	7	.022363	9	.022020
4	.023069	6	.022708	8	.022357	6.740	.022013
5	.023062	7	.022702	9	.022350	1	.022007
6	.023055	8	.022695	6.690	.022343	2	.022000
7	.023048	9	.022688	1	.022337	3	.021993
8	.023041	6.640	.022681	2	.022330	4	.021987
9	.023034	1	.022674	3	.022323	5	.021980
6.590	.023027	2	.022667	4	.022317	6	.021974
1	.023020	3	.022661	5	.022310	7	.021967
2	.023013	4	.022654	6	.022303	8	.021961
3	.023006	5	.022647	7	.022297	9	.021954
4	.022999	6	.022640	8	.022290	6.750	.021948
5	.022992	7	.022633	9	.022283	1	.021941
6	.022985	8	.022627	6.700	.022277	2	.021935
7	.022978	9	.022620	1	.022270	3	.021928
8	.022971	6.650	.022613	2	.022263	4	.021922

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
6.750		6.800		6.850		6.910	
5	.021915	7	.021582	9	.021256	1	.020937
6	.021909	8	.021576	6.860	.021250	2	.020931
7	.021902	9	.021569	1	.021243	3	.020925
8	.021896	6.810	.021563	2	.021237	4	.020919
9	.021889	1	.021556	3	.021231	5	.020913
6.760	.021883	2	.021550	4	.021225	6	.020907
1	.021877	3	.021544	5	.021219	7	.020901
2	.021870	4	.021538	6	.021213	8	.020895
3	.021864	5	.021531	7	.021206	9	.020889
4	.021857	6	.021525	8	.021200	6.920	.020883
5	.021851	7	.021519	9	.021194	1	.020877
6	.021844	8	.021512	6.870	.021188	2	.020871
7	.021838	9	.021506	1	.021182	3	.020865
8	.021831	6.820	.021500	2	.021176	4	.020859
9	.021825	1	.021493	3	.021169	5	.020853
6.770	.021818	2	.021487	4	.021163	6	.020847
1	.021812	3	.021481	5	.021157	7	.020841
2	.021806	4	.021474	6	.021151	8	.020835
3	.021799	5	.021468	7	.021145	9	.020829
4	.021793	6	.021462	8	.021139	6.930	.020823
5	.021786	7	.021456	9	.021132	1	.020817
6	.021780	8	.021449	6.880	.021126	2	.020811
7	.021773	9	.021443	1	.021120	3	.020805
8	.021767	6.830	.021437	2	.021114	4	.020799
9	.021760	1	.021430	3	.021108	5	.020793
6.780	.021754	2	.021424	4	.021102	6	.020787
1	.021748	3	.021418	5	.021096	7	.020781
2	.021741	4	.021412	6	.021089	8	.020775
3	.021735	5	.021405	7	.021083	9	.020769
4	.021728	6	.021399	8	.021077	6.940	.020763
5	.021722	7	.021393	9	.021071	1	.020757
6	.021716	8	.021387	6.890	.021065	2	.020751
7	.021709	9	.021380	1	.021059	3	.020745
8	.021703	6.840	.021374	2	.021053	4	.020739
9	.021696	1	.021368	3	.021047	5	.020733
6.790	.021690	2	.021362	4	.021041	6	.020727
1	.021684	3	.021355	5	.021034	7	.020721
2	.021677	4	.021349	6	.021028	8	.020715
3	.021671	5	.021343	7	.021022	9	.020709
4	.021665	6	.021337	8	.021016	6.950	.020703
5	.021658	7	.021330	9	.021010	1	.020697
6	.021652	8	.021324	6.900	.021004	2	.020691
7	.021645	9	.021318	1	.020998	3	.020685
8	.021639	6.850	.021312	2	.020992	4	.020679
9	.021633	1	.021306	3	.020986	5	.020673
6.800	.021626	2	.021299	4	.020980	6	.020667
1	.021620	3	.021293	5	.020974	7	.020661
2	.021614	4	.021287	6	.020968	8	.020655
3	.021607	5	.021281	7	.020961	9	.020649
4	.021601	6	.021274	8	.020955	6.960	.020643
5	.021595	7	.021268	9	.020949	1	.020637
6	.021588	8	.021262	6.910	.020943	2	.020632

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
6.960		7.010		7.060		7.110	
3	.020626	5	.020321	7	.020023	9	.019732
4	.020620	6	.020315	8	.020017	7.120	.019726
5	.020614	7	.020309	9	.020012	1	.019721
6	.020608	8	.020304	7.070	.020006	2	.019715
7	.020602	9	.020298	1	.020000	3	.019709
8	.020596	7.020	.020292	2	.019995	4	.019704
9	.020590	1	.020286	3	.019989	5	.019698
6.970	.020584	2	.020280	4	.019983	6	,019693
1	.020578	3	.020275	5	.019978	7	.019687
2	.020572	4	.020269	6	.019972	8	.019682
3	.020567	5	.020263	7	.019966	9	.019676
4	.020561	6	.020257	8	.019961	7.130	.019671
5	.020555	7	.020252	9	.019955	1	.019665
6	.020549	8	.020246	7.080	.019950	2	.019660
7	.020543	9	.020240	1	.019944	3	.019654
8	.020537	7.030	.020234	2	.019938	4	.019649
9	.020531	1	.020229	3	.019933	5	.019643
6.980	.020525	2	.020223	4	.019927	6	.019638
1	.020519	3	.020217	5	.019921	7	.019632
2	.020514	4	.020211	6	.019916	8	.019627
3	.020508	5	.020206	7	.019910	9	.019621
4	.020502	6	.020200	8	.019905	7.140	.019616
5	.020496	7	.020194	9	.019899	1	.019610
6	.020490	8	.020188	7.090	.019893	2	.019605
7	.020484	9	.020183	1	.019888	3	.019599
8	.020478	7.040	.020177	2	.019882	4	.019594
9	.020472	1	.020171	3	.019877	5	.019588
6.990	.020467	2	.020165	4	.019871	6	.019583
1	.020461	3	.020160	5	.019865	7	.019577
2	.020455	4	.020154	6	.019860	8	.019572
3	.020449	5	.020148	7	.019854	9	.019566
4	.020443	6	.020143	8	.019849	7.150	.019561
5	.020437	7	.020137	9	.019843	1	.019555
6	.020432	8	.020131	7.100	.019837	2	.019550
7	.020426	9	.020125	1	.019832	3	.019544
8	.020420	7.050	.020120	2	.019826	4	.019539
9	.020414	1	.020114	3	.019821	5	.019534
7.000	.020408	2	.020108	4	.019815	6	.019528
1	.020402	3	.020103	5	.019809	7	.019523
2	.020397	4	.020097	6	.019804	8	.019517
3	.020391	5	.020091	7	.019798	9	.019512
4	.020385	6	.020086	8	.019793	7.160	.019506
5	.020379	7	.020080	9	.019787	1	.019501
6	.020373	8	.020074	7.110	.019782	2	.019495
7	.020367	9	.020068	1	.019776	3	.019490
8	.020362	7.060	.020063	2	.019770	4	.019484
9	.020356	1	.020057	3	.019765	5	.019479
7.010	.020350	2	.020051	4	.019759	6	.019474
1	.020344	3	.020046	5	.019754	7	.019468
2	.020338	4	.020040	6	.019748	8	.019463
3	.020333	5	.020034	7	.019743	9	.019457
4	.020327	6	.020029	8	.019737	7.170	.019452

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
7.170		7.220		7.270		7.320	
1	.019446	3	.019167	5	.018894	7	.018627
2	.019441	4	.019162	6	.018889	8	.018622
3	.019436	5	.019157	7	.018884	9	.018617
4	.019430	6	.019152	8	.018879	7.330	.018612
5	.019425	7	.019146	9	.018874	1	.018607
6	.019419	8	.019141	7.280	.018868	2	.018602
7	.019414	9	.019136	1	.018863	3	.018597
8	.019409	7.230	.019130	2	.018858	4	.018592
9	.019403	1	.019125	3	.018853	5	.018587
7.180	.019398	2	.019120	4	.018848	6	.018582
1	.019392	3	.019115	5	.018843	7	.018576
2	.019387	4	.019109	6	.018837	8	.018571
3	.019382	5	.019104	7	.018832	9	.018566
4	.019376	6	.019099	8	.018827	7.340	.018561
5	.019371	7	.019093	9	.018822	1	.018556
6	.019365	8	.019088	7.290	.018817	2	.018551
7	.019360	9	.019083	1	.018812	3	.018546
8	.019355	7.240	.019078	2	.018806	4	.018541
9	.019349	1	.019072	3	.018801	5	.018536
7.190	.019344	2	.019067	4	.018796	6	.018531
1	.019338	3	.019062	5	.018791	7	.018526
2	.019333	4	.019056	6	.018786	8	.018521
3	.019328	5	.019051	7	.018781	9	.018516
4	.019322	6	.019046	8	.018776	7.350	.018511
5	.019317	7	.019041	9	.018770	1	.018506
6	.019312	8	.019035	7.300	.018765	2	.018501
7	.019306	9	.019030	1	.018760	3	.018496
8	.019301	7.250	.019025	2	.018755	4	.018491
9	.019295	1	.019020	3	.018750	5	.018486
7.200	.019290	2	.019014	4	.018745	6	.018481
1	.019285	3	.019009	5	.018740	7	.018476
2	.019279	4	.019004	6	.018734	8	.018471
3	.019274	5	.018999	7	.018729	9	.018466
4	.019269	6	.018994	8	.018724	7.360	.018461
5	.019263	7	.018988	9	.018719	1	.018456
6	.019258	8	.018983	7.310	.018714	2	.018451
7	.019253	9	.018978	1	.018709	3	.018445
8	.019247	7.260	.018973	2	.018704	4	.018440
9	.019242	1	.018967	3	.018699	5	.018435
7.210	.019237	2	.018962	4	.018693	6	.018430
1	.019231	3	.018957	5	.018688	7	.018425
2	.019226	4	.018952	6	.018683	8	.018420
3	.019221	5	.018946	7	.018678	9	.018415
4	.019215	6	.018941	8	.018673	7.370	.018410
5	.019210	7	.018936	9	.018668	1	.018405
6	.019205	8	.018931	7.320	.018663	2	.018400
7	.019199	9	.018926	1	.018658	3	.018395
8	.019194	7.270	.018920	2	.018653	4	.018391
9	.019189	1	.018915	3	.018648	5	.018386
7.220	.019183	2	.018910	4	.018642	6	.018381
1	.019178	3	.018905	5	.018637	7	.018376
2	.019173	4	.018900	6	.018632	8	.018371

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
7.370		7.430		7.480		7.530	
9	.018366	1	.018109	3	.017859	5	.017613
7.380	.018361	2	.018105	4	.017854	6	.017608
1	.018356	3	.018100	5	.017849	7	.017604
2	.018351	4	.018095	6	.017844	8	.017599
3	.018346	5	.018090	7	.017840	9	.017594
4	.018341	6	.018085	8	.017835	7.540	.017590
5	.018336	7	.018080	9	.017830	1	.017585
6	.018331	8	.018075	7.490	.017825	2	.017580
7	.018326	9	.018071	1	.017821	3	.017576
8	.018321	7.440	.018066	2	.017816	4	.017571
9	.018316	1	.018061	3	.017811	5	.017566
7.390	.018311	2	.018056	4	.017806	6	.017562
1	.018306	3	.018051	5	.017802	7	.017557
2	.018301	4	.018046	6	.017797	8	.017552
3	.018296	5	.018041	7	.017792	9	.017548
4	.018291	6	.018037	8	.017787	7.550	.017543
5	.018286	7	.018032	9	.017783	1	.017538
6	.018281	8	.018027	7.500	.017778	2	.017534
7	.018276	9	.018022	1	.017773	3	.017529
8	.018271	7.450	.018017	2	.017768	4	.017525
9	.018266	1	.018012	3	.017764	5	.017520
7.400	.018262	2	.018008	4	.017759	6	.017515
1	.018257	3	.018003	5	.017754	7	.017511
2	.018252	4	.017998	6	.017749	8	.017506
3	.018247	5	.017993	7	.017745	9	.017501
4	.018242	6	.017988	8	.017740	7.560	.017497
5	.018237	7	.017983	9	.017735	1	.017492
6	.018232	8	.017979	7.510	.017730	2	.017487
7	.018227	9	.017974	1	.017726	3	.017483
8	.018222	7.460	.017969	2	.017721	4	.017478
9	.018217	1	.017964	3	.017716	5	.017474
7.410	.018212	2	.017959	4	.017712	6	.017469
1	.018207	3	.017954	5	.017707	7	.017464
2	.018202	4	.017950	6	.017702	8	.017460
3	.018198	5	.017945	7	.017697	9	.017455
4	.018193	6	.017940	8	.017693	7.570	.017451
5	.018188	7	.017935	9	.017688	1	.017446
6	.018183	8	.017930	7.520	.017683	2	.017441
7	.018178	9	.017926	1	.017679	3	.017437
8	.018173	7.470	.017921	2	.017674	4	.017432
9	.018168	1	.017916	3	.017669	5	.017427
7.420	.018163	2	.017911	4	.017665	6	.017423
1	.018158	3	.017906	5	.017660	7	.017418
2	.018153	4	.017902	6	.017655	8	.017414
3	.018149	5	.017897	7	.017650	9	.017409
4	.018144	6	.017892	8	.017646	7.580	.017405
5	.018139	7	.017887	9	.017641	1	.017400
6	.018134	8	.017883	7.530	.017636	2	.017395
7	.018129	9	.017878	1	.017632	3	.017391
8	.018124	7.480	.017873	2	.017627	4	.017386
9	.018119	1	.017868	3	.017622	5	.017382
7.430	.018114	2	.017863	4	.017618	6	.017377

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
7.580		7.630		7.690		7.740	
7	.017372	9	.017137	1	.016906	3	.016679
8	.017368	7.640	.017132	2	.016901	4	.016675
9	.017363	1	.017128	3	.016897	5	.016671
7.590	.017359	2	.017123	4	.016893	6	.016667
1	.017354	3	.017119	5	.016888	7	.016662
2	.017350	4	.017114	6	.016884	8	.016658
3	.017345	5	.017110	7	.016879	9	.016654
4	.017340	6	.017105	8	.016875	7.750	.016649
5	.017335	7	.017101	9	.016871	1	.016645
6	.017331	8	.017096	7.700	.016866	2	.016641
7	.017327	9	.017092	1	.016862	3	.016636
8	.017322	7.650	.017087	2	.016857	4	.016632
9	.017318	1	.017083	3	.016853	5	.016628
7.600	.017313	2	.017079	4	.016849	6	.016624
1	.017308	3	.017074	5	.016844	7	.016619
2	.017304	4	.017070	6	.016840	8	.016615
3	.017299	5	.017065	7	.016836	9	.016611
4	.017295	6	.017061	8	.016831	7.760	.016606
5	.017290	7	.017056	9	.016827	1	.016602
6	.017286	8	.017052	7.710	.016823	2	.016598
7	.017281	9	.017047	1	.016818	3	.016594
8	.017277	7.660	.017043	2	.016814	4	.016589
9	.017272	1	.017038	3	.016809	5	.016585
7.610	.017268	2	.017034	4	.016805	6	.016581
1	.017263	3	.017031	5	.016801	7	.016577
2	.017258	4	.017025	6	.016796	8	.016572
3	.017254	5	.017021	7	.016792	9	.016568
4	.017249	6	.017016	8	.016788	7.770	.016564
5	.017245	7	.017012	9	.016783	1	.016559
6	.017240	8	.017007	7.720	.016779	2	.016555
7	.017236	9	.017003	1	.016775	3	.016551
8	.017231	7.670	.016998	2	.016770	4	.016547
9	.017227	1	.016994	3	.016766	5	.016542
7.620	.017222	2	.016990	4	.016762	6	.016538
1	.017218	3	.016985	5	.016757	7	.016534
2	.017213	4	.016981	6	.016753	8	.016530
3	.017209	5	.016976	7	.016749	9	.016525
4	.017204	6	.016972	8	.016744	7.780	.016521
5	.017200	7	.016967	9	.016740	1	.016517
6	.017195	8	.016963	7.730	.016736	2	.016513
7	.017191	9	.016959	1	.016731	3	.016508
8	.017186	7.680	.016954	2	.016727	4	.016504
9	.017182	1	.016950	3	.016723	5	.016500
7.630	.017177	2	.016945	4	.016718	6	.016496
1	.017173	3	.016941	5	.016714	7	.016491
2	.017168	4	.016937	6	.016710	8	.016487
3	.017164	5	.016932	7	.016705	9	.016483
4	.017159	6	.016928	8	.016701	7.790	.016479
5	.017155	7	.016923	9	.016697	1	.016475
6	.017150	8	.016919	7.740	.016692	2	.016470
7	.017146	9	.016915	1	.016688	3	.016466
8	.017141	7.690	.016910	2	.016684	4	.016462

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
7.790		7.840		7.890		7.950	
5	.016458	7	.016240	9	.016027	1	.015818
6	.016453	8	.016236	7.900	.016023	2	.015814
7	.016449	9	.016232	1	.016019	3	.015810
8	.016445	7.850	.016228	2	.016015	4	.015806
9	.016441	1	.016224	3	.016011	5	.015802
7.800	.016437	2	.016220	4	.016007	6	.015798
1	.016432	3	.016215	5	.016003	7	.015794
2	.016428	4	.016211	6	.015999	8	.015790
3	.016424	5	.016207	7	.015995	9	.015786
4	.016420	6	.016203	8	.015991	7.960	.015782
5	.016416	7	.016199	9	.015987	1	.015778
6	.016411	8	.016195	7.910	.015983	2	.015775
7	.016407	9	.016191	1	.015979	3	.015771
8	.016403	7.860	.016187	2	.015975	4	.015767
9	.016399	1	.016182	3	.015970	5	.015763
7.810	.016394	2	.016178	4	.015966	6	.015759
1	.016390	3	.016174	5	.015962	7	.015755
2	.016386	4	.016170	6	.015958	8	.015751
3	.016382	5	.016166	7	.015954	9	.015747
4	.016378	6	.016162	8	.015950	7.970	.015743
5	.016374	7	.016158	9	.015946	1	.015739
6	.016369	8	.016154	7.920	.015942	2	.015735
7	.016365	9	.016150	1	.015938	3	.015731
8	.016361	7.870	.016145	2	.015934	4	.015727
9	.016357	1	.016141	3	.015930	5	.015723
7.820	.016353	2	.016137	4	.015926	6	.015719
1	.016348	3	.016133	5	.015922	7	.015715
2	.016344	4	.016129	6	.015918	8	.015711
3	.016340	5	.016125	7	.015914	9	.015707
4	.016336	6	.016121	8	.015910	7.980	.015703
5	.016332	7	.016117	9	.015906	1	.015699
6	.016328	8	.016113	7.930	.015902	2	.015696
7	.016323	9	.016109	1	.015898	3	.015692
8	.016319	7.880	.016105	2	.015894	4	.015688
9	.016315	1	.016100	3	.015890	5	.015684
7.830	.016311	2	.016096	4	.015886	6	.015680
1	.016307	3	.016092	5	.015882	7	.015676
2	.016303	4	.016088	6	.015878	8	.015672
3	.016298	5	.016084	7	.015874	9	.015668
4	.016294	6	.016080	8	.015870	7.990	.015664
5	.016290	7	.016076	9	.015866	1	.015660
6	.016286	8	.016072	7.940	.015862	2	.015656
7	.016282	9	.016068	1	.015858	3	.015652
8	.016278	7.890	.016064	2	.015854	4	.015648
9	.016273	1	.016060	3	.015850	5	.015645
7.840	.016269	2	.016056	4	.015846	6	.015641
1	.016265	3	.016052	5	.015842	7	.015637
2	.016261	4	.016047	6	.015838	8	.015633
3	.016257	5	.016043	7	.015834	9	.015629
4	.016253	6	.016039	8	.015830	8.000	.015625
5	.016249	7	.016035	9	.015826	1	.015621
6	.016244	8	.016031	7.950	.015822	2	.015617

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
8.000		8.050		8.100		8.150	
3	.015613	5	.015412	7	.015215	9	.015022
4	.015609	6	.015409	8	.015212	8.160	.015018
5	.015605	7	.015405	9	.015208	1	.015015
6	.015602	8	.015401	8.110	.015204	2	.015011
7	.015598	9	.015397	1	.015200	3	.015007
8	.015594	8.060	.015393	2	.015197	4	.015004
9	.015590	1	.015389	3	.015193	5	.015000
8.010	.015586	2	.015386	4	.015189	6	.014996
1	.015582	3	.015382	5	.015185	7	.014993
2	.015578	4	.015378	6	.015182	8	.014989
3	.015574	5	.015374	7	.015178	9	.014985
4	.015570	6	.015370	8	.015174	8.170	.014982
5	.015567	7	.015367	9	.015170	1	.014978
6	.015563	8	.015363	8.120	.015167	2	.014974
7	.015559	9	.015359	1	.015163	3	.014971
8	.015555	8.070	.015355	2	.015159	4	.014967
9	.015551	1	.015351	3	.015155	5	.014963
8.020	.015547	2	.015348	4	.015152	6	.014960
1	.015543	3	.015344	5	.015148	7	.014956
2	.015539	4	.015340	6	.015144	8	.014952
3	.015536	5	.015336	7	.015140	9	.014949
4	.015532	6	.015332	8	.015137	8.180	.014945
5	.015528	7	.015329	9	.015133	1	.014941
6	.015524	8	.015325	8.130	.015129	2	.014938
7	.015520	9	.015321	1	.015126	3	.014934
8	.015516	8.080	.015317	2	.015122	4	.014930
9	.015512	1	.015313	3	.015118	5	.014927
8.030	.015508	2	.015310	4	.015114	6	.014923
1	.015505	3	.015306	5	.015111	7	.014919
2	.015501	4	.015302	6	.015107	8	.014916
3	.015497	5	.015298	7	.015103	9	.014912
4	.015493	6	.015294	8	.015100	8.190	.014908
5	.015489	7	.015291	9	.015096	1	.014905
6	.015485	8	.015288	8.140	.015092	2	.014901
7	.015481	9	.015283	1	.015088	3	.014898
8	.015478	8.090	.015279	2	.015085	4	.014894
9	.015474	1	.015276	3	.015081	5	.014890
8.040	.015470	2	.015272	4	.015077	6	.014887
1	.015466	3	.015268	5	.015074	7	.014883
2	.015462	4	.015264	6	.015070	8	.014879
3	.015458	5	.015260	7	.015066	9	.014876
4	.015455	6	.015257	8	.015063	8.200	.014872
5	.015451	7	.015253	9	.015059	1	.014868
6	.015447	8	.015249	8.150	.015055	2	.014865
7	.015443	9	.015245	1	.015051	3	.014861
8	.015439	8.100	.015242	2	.015048	4	.014858
9	.015435	1	.015238	3	.015044	5	.014854
8.050	.015432	2	.015234	4	.015040	6	.014850
1	.015428	3	.015230	5	.015037	7	.014847
2	.015424	4	.015227	6	.015033	8	.014843
3	.015420	5	.015223	7	.015029	9	.014840
4	.015416	6	.015219	8	.015026	8 210	.014836

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
8.210		8.260		8.310		8.360	
1	.014832	3	.014646	5	.014464	7	.014284
2	.014829	4	.014643	6	.014460	8	.014281
3	.014825	5	.014639	7	.014457	9	.014278
4	.014821	6	.014636	8	.014453	8.370	.014274
5	.014818	7	.014632	9	.014450	1	.014271
6	.014814	8	.014628	8.320	.014446	2	.014267
7	.014811	9	.014625	1	.014443	3	.014264
8	.014807	8.270	.014621	2	.014439	4	.014260
9	.014803	1	.014618	3	.014436	5	.014257
8.220	.014800	2	.014614	4	.014432	6	.014254
1	.014796	3	.014611	5	.014429	7	.014250
2	.014793	4	.014607	6	.014425	8	.014247
3	.014789	5	.014604	7	.014422	9	.014243
4	.014785	6	.014600	8	.014418	8.380	.014240
5	.014782	7	.014597	9	.014415	1	.014237
6	.014778	8	.014593	8.330	.014412	2	.014233
7	.014775	9	.014590	1	.014408	3	.014230
8	.014771	8.280	.014586	2	.014405	4	.014226
9	.014767	1	.014583	3	.014401	5	.014223
8.230	.014764	2	.014579	4	.014398	6	.014220
1	.014760	3	.014576	5	.014394	7	.014216
2	.014757	4	.014572	6	.014391	8	.014213
3	.014753	5	.014569	7	.014387	9	.014210
4	.014750	6	.014565	8	.014384	8.390	.014206
5	.014746	7	.014561	9	.014380	1	.014203
6	.014742	8	.014558	8.340	.014377	2	.014199
7	.014739	9	.014554	1	.014374	3	.014196
8	.014735	8.290	.014551	2	.014370	4	.014193
9	.014732	1	.014547	3	.014367	5	.014189
8.240	.014728	2	.014544	4	.014363	6	.014186
1	.014724	3	.014540	5	.014360	7	.014182
2	.014721	4	.014537	6	.014356	8	.014179
3	.014717	5	.014533	7	.014353	9	.014176
4	.014714	6	.014530	8	.014349	8.400	.014172
5	.014710	7	.014526	9	.014346	1	.014169
6	.014707	8	.014523	8.350	.014343	2	.014166
7	.014703	9	.014519	1	.014339	3	.014162
8	.014700	8.300	.014516	2	.014336	4	.014159
9	.014696	1	.014512	3	.014332	5	.014155
8.250	.014692	2	.014509	4	.014329	6	.014152
1	.014689	3	.014505	5	.014325	7	.014149
2	.014685	4	.014502	6	.014322	8	.014145
3	.014682	5	.014498	7	.014319	9	.014142
4	.014678	6	.014495	8	.014315	8.410	.014139
5	.014675	7	.014491	9	.014312	1	.014135
6	.014671	8	.014488	8.360	.014308	2	.014132
7	.014667	9	.014484	1	.014305	3	.014129
8	.014664	8.310	.014481	2	.014301	4	.014125
9	.014660	1	.014477	3	.014298	5	.014122
8.260	.014657	2	.014474	4	.014295	6	.014118
1	.014653	3	.014471	5	.014291	7	.014115
2	.014650	4	.014467	6	.014288	8	.014112

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
8.410		8.470		8.520		8.570	
9	.014108	1	.013936	3	.013766	5	.013600
8.420	.014105	2	.013932	4	.013763	6	.013597
1	.014102	3	.013929	5	.013760	7	.013593
2	.014098	4	.013926	6	.013757	8	.013590
3	.014095	5	.013923	7	.013753	9	.013587
4	.014092	6	.013919	8	.013750	8.580	.013584
5	.014088	7	.013916	9	.013747	1	.013581
6	.014085	8	.013913	8.530	.013744	2	.013578
7	.014082	9	.013909	1	.013740	3	.013574
8	.014078	8.480	.013906	2	.013737	4	.013571
9	.014075	1	.013903	3	.013734	5	.013568
8.430	.014072	2	.013900	4	.013731	6	.013565
1	.014068	3	.013896	5	.013728	7	.013562
2	.014065	4	.013893	6	.013724	8	.013559
3	.014062	5	.013890	7	.013721	9	.013555
4	.014058	6	.013887	8	.013718	8.590	.013552
5	.014055	7	.013883	9	.013715	1	.013549
6	.014052	8	.013880	8.540	.013711	2	.013546
7	.014048	9	.013877	1	.013708	3	.013543
8	.014045	8.490	.013873	2	.013705	4	.013540
9	.014042	1	.013870	3	.013702	5	.013537
8.440	.014038	2	.013867	4	.013699	6	.013533
1	.014035	3	.013864	5	.013695	7	.013530
2	.014032	4	.013860	6	.013692	8	.013527
3	.014028	5	.013857	7	.013689	9	.013524
4	.014025	6	.013854	8	.013686	8.600	.013521
5	.014022	7	.013851	9	.013683	1	.013518
6	.014018	8	.013847	8.550	.013679	2	.013515
7	.014015	9	.013844	1	.013676	3	.013511
8	.014012	8.500	.013841	2	.013673	4	.013508
9	.014008	1	.013838	3	.013670	5	.013505
8.450	.014005	2	.013834	4	.013667	6	.013502
1	.014002	3	.013831	5	.013663	7	.013499
2	.013998	4	.013828	6	.013660	8	.013496
3	.013995	5	.013825	7	.013657	9	.013493
4	.013992	6	.013821	8	.013654	8.610	.013489
5	.013989	7	.013818	9	.013651	1	.013486
6	.013985	8	.013815	8.560	.013647	2	.013483
7	.013982	9	.013812	1	.013644	3	.013480
8	.013979	8.510	.013808	2	.013641	4	.013477
9	.013975	1	.013805	3	.013638	5	.013474
8.460	.013972	2	.013802	4	.013635	6	.013471
1	.013969	3	.013799	5	.013632	7	.013468
2	.013965	4	.013795	6	.013628	8	.013464
3	.013962	5	.013792	7	.013625	9	.013461
4	.013959	6	.013789	8	.013622	8.620	.013458
5	.013956	7	.013786	9	.013619	1	.013455
6	.013952	8	.013782	8.570	.013616	2	.013452
7	.013949	9	.013779	1	.013612	3	.013449
8	.013946	8.520	.013776	2	.013609	4	.013446
9	.013942	1	.013773	3	.013606	5	.013443
8.470	.013939	2	.013769	4	.013603	6	.013439

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
8.620		8.670		8.730		8.780	
7	.013436	9	.013276	1	.013118	3	.012963
8	.013433	8.680	.013273	2	.013115	4	.012960
9	.013430	1	.013270	3	.013112	5	.012957
8.630	.013427	2	.013267	4	.013109	6	.012954
1	.013424	3	.013264	5	.013106	7	.012951
2	.013421	4	.013261	6	.013103	8	.012949
3	.013418	5	.013257	7	.013100	9	.012946
4	.013415	6	.013254	8	.013097	8.790	.012943
5	.013411	7	.013251	9	.013094	1	.012940
6	.013408	8	.013248	8.740	.013091	2	.012937
7	.013405	9	.013245	1	.013088	3	.012934
8	.013402	8.690	.013242	2	.013085	4	.012931
9	.013399	1	.013239	3	.013082	5	.012928
8.640	.013396	2	.013236	4	.013079	6	.012925
1	.013393	3	.013233	5	.013076	7	.012922
2	.013390	4	.013230	6	.013073	8	.012919
3	.013387	5	.013227	7	.013070	9	.012916
4	.013384	6	.013224	8	.013067	8.800	.012913
5	.013380	7	.013221	9	.013064	1	.012910
6	.013377	8	.013218	8.750	.013061	2	.012907
7	.013374	9	.013215	1	.013058	3	.012904
8	.013371	8.700	.013212	2	.013055	4	.012901
9	.013368	1	.013209	3	.013052	5	.012899
8.650	.013365	2	.013206	4	.013049	6	.012896
1	.013362	3	.013203	5	.013046	7	.012893
2	.013359	4	.013200	6	.013043	8	.012890
3	.013356	5	.013197	7	.013040	9	.012887
4	.013353	6	.013194	8	.013037	8.810	.012884
5	.013350	7	.013191	9	.013034	1	.012881
6	.013346	8	.013188	8.760	.013031	2	.012878
7	.013343	9	.013184	1	.013028	3	.012875
8	.013340	8.710	.013181	2	.013025	4	.012872
9	.013337	1	.013178	3	.013023	5	.012869
8.660	.013334	2	.013175	4	.013020	6	.012866
1	.013331	3	.013172	5	.013017	7	.012863
2	.013328	4	.013169	6	.013014	8	.012861
3	.013325	5	.013166	7	.013011	9	.012858
4	.013322	6	.013163	8	.013008	8.820	.012855
5	.013319	7	.013160	9	.013005	1	.012852
6	.013316	8	.013157	8.770	.013002	2	.012849
7	.013313	9	.013154	1	.012999	3	.012846
8	.013310	8.720	.013151	2	.012996	4	.012843
9	.013306	1	.013148	3	.012993	5	.012840
8.670	.013303	2	.013145	4	.012990	6	.012837
1	.013300	3	.013142	5	.012987	7	.012834
2	.013297	4	.013139	6	.012984	8	.012831
3	.013294	5	.013136	7	.012981	9	.012829
4	.013291	6	.013133	8	.012978	8.830	.012826
5	.013288	7	.013130	9	.012975	1	.012823
6	.013285	8	.013127	8.780	.012972	2	.012820
7	.013282	9	.013124	1	.012969	3	.012817
8	.013279	8.730	.013121	2	.012966	4	.012814

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
8.830		8.880		8.930		8.990	
5	.012811	7	.012662	9	.012515	1	.012371
6	.012808	8	.012659	8.940	.012512	2	.012368
7	.012805	9	.012656	1	.012509	3	.012365
8	.012802	8.890	.012653	2	.012506	4	.012362
9	.012800	1	.012650	3	.012504	5	.012359
8.840	.012797	2	.012647	4	.012501	6	.012357
1	.012794	3	.012645	5	.012498	7	.012354
2	.012791	4	.012642	6	.012495	8	.012351
3	.012788	5	.012639	7	.012492	9	.012348
4	.012785	6	.012636	8	.012490	9.000	.012346
5	.012782	7	.012633	9	.012487	1	.012343
6	.012779	8	.012630	8.950	.012484	2	.012340
7	.012776	9	.012628	1	.012481	3	.012337
8	.012773	8.900	.012625	2	.012478	4	.012335
9	.012771	1	.012622	3	.012476	5	.012332
8.850	.012768	2	.012619	4	.012473	6	.012329
1	.012765	3	.012616	5	.012470	7	.012326
2	.012762	4	.012613	6	.012467	8	.012324
3	.012759	5	.012610	7	.012464	9	.012321
4	.012756	6	.012608	8	.012462	9.010	.012318
5	.012753	7	.012605	9	.012459	1	.012316
6	.012750	8	.012602	8.960	.012456	2	.012313
7	.012748	9	.012599	1	.012453	3	.012310
8	.012745	8.910	.012596	2	.012451	4	.012307
9	.012742	1	.012594	3	.012448	5	.012305
8.860	.012739	2	.012591	4	.012445	6	.012302
1	.012736	3	.012588	5	.012442	7	.012299
2	.012733	4	.012585	6	.012439	8	.012296
3	.012730	5	.012582	7	.012437	9	.012294
4	.012727	6	.012579	8	.012434	9.020	.012291
5	.012725	7	.012577	9	.012431	1	.012288
6	.012722	8	.012574	8.970	.012428	2	.012286
7	.012719	9	.012571	1	.012426	3	.012283
8	.012716	8.920	.012568	2	.012423	4	.012280
9	.012713	1	.012565	3	.012420	5	.012277
8.870	.012710	2	.012562	4	.012417	6	.012275
1	.012707	3	.012560	5	.012415	7	.012272
2	.012704	4	.012557	6	.012412	8	.012269
3	.012702	5	.012554	7	.012409	9	.012267
4	.012699	6	.012551	8	.012406	9.030	.012264
5	.012696	7	.012548	9	.012403	1	.012261
6	.012693	8	.012546	8.980	.012401	2	.012258
7	.012690	9	.012543	1	.012398	3	.012256
8	.012687	8.930	.012540	2	.012395	4	.012253
9	.012684	1	.012537	3	.012392	5	.012250
8.880	.012682	2	.012534	4	.012390	6	.012248
1	.012679	3	.012532	5	.012387	7	.012245
2	.012676	4	.012529	6	.012384	8	.012242
3	.012673	5	.012526	7	.012381	9	.012239
4	.012670	6	.012523	8	.012379	9.040	.012237
5	.012667	7	.012520	9	.012376	1	.012234
6	.012664	8	.012518	8.990	.012373	2	.012231

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
9.040		9.090		9.140		9.190	
3	.012229	5	.012089	7	.011952	9	.011817
4	.012226	6	.012086	8	.011949	9.200	.011815
5	.012223	7	.012084	9	.011947	1	.011812
6	.012220	8	.012081	9.150	.011944	2	.011810
7	.012218	9	.012078	1	.011942	3	.011807
8	.012215	9.100	.012076	2	.011939	4	.011804
9	.012212	1	.012073	3	.011936	5	.011802
9.050	.012210	2	.012071	4	.011934	6	.011799
1	.012207	3	.012068	5	.011931	7	.011797
2	.012204	4	.012065	6	.011929	8	.011794
3	.012202	5	.012063	7	.011926	9	.011792
4	.012199	6	.012060	8	.011923	9.210	.011789
5	.012196	7	.012057	9	.011921	1	.011787
6	.012193	8	.012055	9.160	.011918	2	.011784
7	.012191	9	.012052	1	.011916	3	.011781
8	.012188	9.110	.012049	2	.011913	4	.011779
9	.012185	1	.012047	3	.011910	5	.011776
9.060	.012183	2	.012044	4	.011908	6	.011774
1	.012180	3	.012041	5	.011905	7	.011771
2	.012177	4	.012039	6	.011903	8	.011769
3	.012175	5	.012036	7	.011900	9	.011766
4	.012172	6	.012033	8	.011897	9.220	.011764
5	.012169	7	.012031	9	.011895	1	.011761
6	.012167	8	.012028	9.170	.011892	2	.011758
7	.012164	9	.012026	1	.011890	3	.011756
8	.012161	9.120	.012023	2	.011887	4	.011753
9	.012159	1	.012020	3	.011884	5	.011751
9.070	.012156	2	.012018	4	.011882	6	.011748
1	.012153	3	.012015	5	.011879	7	.011746
2	.012150	4	.012012	6	.011877	8	.011743
3	.012148	5	.012010	7	.011874	9	.011741
4	.012145	6	.012007	8	.011871	9.230	.011738
5	.012142	7	.012004	9	.011869	1	.011736
6	.012140	8	.012002	9.180	.011866	2	.011733
7	.012137	9	.011999	1	.011864	3	.011730
8	.012134	9.130	.011997	2	.011861	4	.011728
9	.012132	1	.011994	3	.011859	5	.011725
9.080	.012129	2	.011991	4	.011856	6	.011723
1	.012126	3	.011989	5	.011853	7	.011720
2	.012124	4	.011986	6	.011851	8	.011718
3	.012121	5	.011983	7	.011848	9	.011715
4	.012118	6	.011981	8	.011846	9.240	.011713
5	.012116	7	.011978	9	.011843	1	.011710
6	.012113	8	.011976	9.190	.011840	2	.011708
7	.012110	9	.011973	1	.011838	3	.011705
8	.012108	9.140	.011970	2	.011835	4	.011703
9	.012105	1	.011968	3	.011833	5	.011700
9.090	.012102	2	.011965	4	.011830	6	.011697
1	.012100	3	.011963	5	.011828	7	.011695
2	.012097	4	.011960	6	.011825	8	.011692
3	.012094	5	.011957	7	.011822	9	.011690
4	.012092	6	.011955	8	.011820	9.250	.011687

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
9.250		9.300		9.350		9.400	
1	.011685	3	.011555	5	.011426	7	.011301
2	.011682	4	.011552	6	.011424	8	.011298
3	.011680	5	.011550	7	.011422	9	.011296
4	.011677	6	.011547	8	.011319	9.410	.011293
5	.011675	7	.011545	9	.011417	1	.011291
6	.011672	8	.011542	9.360	.011414	2	.011288
7	.011670	9	.011540	1	.011412	3	.011286
8	.011667	9.310	.011537	2	.011409	4	.011284
9	.011665	1	.011535	3	.011407	5	.011281
9.260	.011662	2	.011532	4	.011405	6	.011278
1	.011660	3	.011530	5	.011402	7	.011276
2	.011657	4	.011527	6	.011400	8	.011274
3	.011655	5	.011525	7	.011397	9	.011272
4	.011652	6	.011522	8	.011395	9.420	.011269
5	.011650	7	.011520	9	.011392	1	.011267
6	.011647	8	.011517	9.370	.011390	2	.011265
7	.011645	9	.011515	1	.011387	3	.011262
8	.011642	9.320	.011512	2	.011385	4	.011260
9	.011640	1	.011510	3	.011383	5	.011257
9.270	.011637	2	.011508	4	.011380	6	.011255
1	.011634	3	.011505	5	.011378	7	011253
2	.011632	4	.011503	6	.011375	8	.011250
3	.011629	5	.011500	7	.011373	9	.011248
4	.011627	6	.011498	8	.011370	9.430	.011245
5	.011624	7	.011495	9	.011368	1	.011243
6	.011622	8	.011493	9.380	.011366	2	.011241
7	.011619	9	.011490	1	.011363	3	.011238
8	.011617	9.330	.011488	2	.011361	4	.011236
9	.011614	1	.011485	3	.011358	5	.011234
9.280	.011612	2	.011483	4	.011356	6	.011231
1	.011609	3	.011480	5	.011354	7	.011229
2	.011607	4	.011478	6	.011351	8	.011226
3	.011604	5	.011475	7	.011349	9	.011224
4	.011602	6	.011473	8	.011346	9.440	.011222
5	.011599	7	.011471	9	.011344	1	.011219
6	.011597	8	.011468	9.390	.011341	2	.011217
7	.011594	9	.011466	1	.011339	3	.011215
8	.011592	9.340	.011463	2	.011337	4	.011212
9	.011589	1	.011461	3	.011334	5	.011210
9.290	.011587	2	.011458	4	.011332	6	.011207
1	.011584	3	.011456	5	.011329	7	.011205
2	.011582	4	.011453	6	.011327	8	.011203
3	.011579	5	.011451	7	.011325	9	.011200
4	.011577	6	.011448	8	.011322	9.450	.011198
5	.011574	7	.011446	9	.011320	1	.011196
6	.011572	8	.011444	9.400	.011317	2	.011193
7	.011569	9	.011441	1	.011315	3	.011191
8	.011567	9.350	.011439	2	.011313	4	.011188
9	.011565	1	.011436	3	.011310	5	.011186
9.300	.011562	2	.011434	4	.011308	6	.011184
1	.011560	3	.011431	5	.011305	7	.011181
2	.011557	4	.011429	6	.011303	8	.011179

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
9.450		9.510		9.560		9.610	
9	.011177	1	.011055	3	.010935	5	.010817
9.460	.011174	2	.011052	4	.010933	6	.010815
1	.011172	3	.011050	5	.010930	7	.010812
2	.011170	4	.011048	6	.010928	8	.010810
3	.011167	5	.011045	7	.010926	9	.010808
4	.011165	6	.011043	8	.010923	9.620	.010806
5	.011162	7	.011041	9	.010921	1	.010803
6	.011160	8	.011038	9.570	.010919	2	.010801
7	.011158	9	.011036	1	.010916	3	.010799
8	.011155	9.520	.011034	2	.010914	4	.010797
9	.011153	1	.011032	3	.010912	5	.010794
9.470	.011151	2	.011029	4	.010910	6	.010792
1	.011148	3	.011027	5	.010909	7	.010790
2	.011146	4	.011025	6	.010905	8	.010788
3	.011144	5	.011022	7	.010903	9	.010785
4	.011141	6	.011020	8	.010901	9.630	.010783
5	.011139	7	.011018	9	.010898	1	.010781
6	.011137	8	.011015	9.580	.010896	2	.010779
7	.011134	9	.011013	1	.010894	3	.010776
8	.011132	9.530	.011011	2	.010891	4	.010774
9	.011129	1	.011008	3	.010889	5	.010772
9.480	.011127	2	.011006	4	.010887	6	.010770
1	.011125	3	.011004	5	.010885	7	.010768
2	.011122	4	.011001	6	.010882	8	.010765
3	.011120	5	.010999	7	.010880	9	.010763
4	.011118	6	.010997	8	.010878	9.640	.010762
5	.011115	7	.010995	9	.010876	1	.010759
6	.011113	8	.010992	9.590	.010873	2	.010756
7	.011111	9	.010990	1	.010871	3	.010754
8	.011108	9.540	.010988	2	.010869	4	.010752
9	.011106	1	.010985	3	.010866	5	.010750
9.490	.011104	2	.010983	4	.010864	6	.010747
1	.011101	3	.010981	5	.010862	7	.010745
2	.011099	4	.010978	6	.010860	8	.010743
3	.011097	5	.010976	7	.010857	9	.010741
4	.011094	6	.010974	8	.010855	9.650	.010738
5	.011092	7	.010972	9	.010853	1	.010736
6	.011090	8	.010969	9.600	.010851	2	.010734
7	.011087	9	.010967	1	.010848	3	.010732
8	.011085	9.550	.010965	2	.010846	4	.010730
9	.011083	1	.010962	3	.010844	5	.010727
9.500	.011080	2	.010960	4	.010842	6	.010725
1	.011078	3	.010958	5	.010839	7	.010723
2	.011076	4	.010955	6	.010837	8	.010721
3	.011073	5	.010953	7	.010835	9	.010718
4	.011071	6	.010951	8	.010833	9.660	.010716
5	.011069	7	.010949	9	.010830	1	.010714
6	.011066	8	.010946	9.610	.010828	2	.010712
7	.011064	9	.010944	1	.010827	3	.010710
8	.011062	9.560	.010942	2	.010824	4	.010707
9	.011059	1	.010939	3	.010821	5	.010705
9.510	.011057	2	.010937	4	.010819	6	.010703

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
9.660		9.710		9.770		9.820	
7	.010701	9	.010587	1	.010474	3	.010364
8	.010698	9.720	.010584	2	.010472	4	.010362
9	.010696	1	.010582	3	.010470	5	.010359
9.670	.010694	2	.010580	4	.010468	6	.010357
1	.010692	3	.010578	5	.010466	7	.010355
2	.010690	4	.010576	6	.010464	8	.010353
3	.010688	5	.010574	7	.010461	9	.010351
4	.010685	6	.010571	8	.010459	9.830	.010349
5	.010683	7	.010569	9	.010457	1	.010347
6	.010681	8	.010567	9.780	.010455	2	.010345
7	.010679	9	.010565	1	.010453	3	.010342
8	.010676	9.730	.010563	2	.010451	4	.010340
9	.010674	1	.010560	3	.010448	5	.010338
9.680	.010672	2	.010558	4	.010446	6	.010336
1	.010670	3	.010556	5	.010444	7	.010334
2	.010668	4	.010554	6	.010442	8	.010332
3	.010665	5	.010552	7	.010440	9	.010330
4	.010663	6	.010550	8	.010438	9.840	.010328
5	.010661	7	.010548	9	.010436	1	.010326
6	.010659	8	.010545	9.790	.010434	2	.010324
7	.010657	9	.010543	1	.010431	3	.010322
8	.010654	9.740	.010541	2	.010429	4	.010320
9	.010652	1	.010539	3	.010427	5	.010317
9.690	.010650	2	.010537	4	.010425	6	.010315
1	.010648	3	.010534	5	.010423	7	.010313
2	.010646	4	.010532	6	.010421	8	.010311
3	.010643	5	.010530	7	.010419	9	.010309
4	.010641	6	.010528	8	.010416	9.850	.010307
5	.010639	7	.010526	9	.010414	1	.010305
6	.010637	8	.010524	9.800	.010412	2	.010303
7	.010635	9	.010522	1	.010410	3	.010301
8	.010632	9.750	.010519	2	.010408	4	.010298
9	.010630	1	.010517	3	.010406	5	.010296
9.700	.010628	2	.010515	4	.010404	6	.010294
1	.010626	3	.010513	5	.010402	7	.010292
2	.010624	4	.010511	6	.010400	8	.010290
3	.010622	5	.010509	7	.010397	9	.010288
4	.010619	6	.010506	8	.010395	9.860	.010286
5	.010617	7	.010504	9	.010393	1	.010284
6	.010615	8	.010502	9.810	.010391	2	.010282
7	.010613	9	.010500	1	.010389	3	.010280
8	.010611	9.760	.010498	2	.010387	4	.010278
9	.010608	1	.010496	3	.010385	5	.010276
9.710	.010606	2	.010494	4	.010383	6	.010273
1	.010604	3	.010491	5	.010381	7	.010271
2	.010602	4	.010489	6	.010378	8	.010269
3	.010600	5	.010487	7	.010376	8	.010267
4	.010598	6	.010485	8	.010374	9.870	.010265
5	.010595	7	.010483	9	.010372	1	.010263
6	.010593	8	.010481	9.820	.010370	2	.010261
7	.010591	9	.010479	1	.010368	3	.010259
8	.010589	9.770	.010476	2	.010366	4	.010257

Продолжение табл. 5

d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$	d	$1/d^2$
9.870		9.900		9.930		9.970	
5	.010255	7	.010189	9	.010123	1	.010058
6	.010253	8	.010186	9.940	.010121	2	.010056
7	.010251	9	.010184	1	.010119	3	.010054
8	.010248	9.910	.010182	2	.010117	4	.010052
9	.010246	1	.010180	3	.010115	5	.010050
9.880	.010244	2	.010178	4	.010113	6	.010048
1	.010242	3	.010176	5	.010111	7	.010046
2	.010240	4	.010174	6	.010109	8	.010044
3	.010238	5	.010172	7	.010107	9	.010042
4	.010236	6	.010170	8	.010105	9.980	.010040
5	.010234	7	.010168	9	.010103	1	.010038
6	.010232	8	.010166	9.950	.010101	2	.010036
7	.010230	9	.010164	1	.010099	3	.010034
8	.010228	9.920	.010162	2	.010097	4	.010032
9	.010226	1	.010160	3	.010095	5	.010030
9.890	.010224	2	.010158	4	.010093	6	.010028
1	.010222	3	.010156	5	.010091	7	.010026
2	.010220	4	.010154	6	.010088	8	.010024
3	.010217	5	.010152	7	.010086	9	.010022
4	.010215	6	.010150	8	.010084	9.990	.010020
5	.010213	7	.010148	9	.010082	1	.010018
6	.010211	8	.010146	9.960	.010080	2	.010016
7	.010209	9	.010144	1	.010078	3	.010014
8	.010207	9.930	.010141	2	.010076	4	.010012
9	.010205	1	.010139	3	.010074	5	.010010
9.900	.010203	2	.010137	4	.010072	6	.010008
1	.010201	3	.010135	5	.010070	7	.010006
2	.010199	4	.010133	6	.010068	8	.010004
3	.010197	5	.010131	7	.010066	9	.010002
4	.010195	6	.010129	8	.010064	10.000	.010000
5	.010193	7	.010127	9	.010062		
6	.010191	8	.010125	9.970	.010060		

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Глава I. Основные сведения по физике рентгеновских лучей
§ 1. Спектры испускания лучей 5
§ 2. Спектры поглощения рентгеновских лучей 8
§ 3. Дифракция рентгеновских лучей 13
§ 4. Преломление рентгеновских лучей 15
§ 5. Способы регистрации рентгеновского излучения 15
Литература 18

Глава II. Аппаратура для рентгенофазового анализа
§ 1. Рентгеновские установки 19
§ 2. Рентгеновские камеры для съемки дебаеграмм 24
§ 3. Выбор основных параметров съемки 26
§ 4. Приготовление образцов 27
§ 5. Влияние формы и размеров фокуса на качество рентгенограмм 28
§ 6. Съемка дифрактограмм 29
§ 7. Съемка рентгенограмм в монохроматическом излучении . . 31
Литература 38

Глава III. Методика рентгенофазового анализа
§ 1. Промер и расчет рентгенограммы порошка 39
§ 2. Идентификация вещества по межплоскостным расстояниям . 45
Литература 51

Глава IV. Элементы кристаллографии
§ 1. Решетки Браве 52
§ 2. Элементы симметрии. Пространственные группы 54
§ 3. Индексы плоскости. Понятие об обратной решетке 55
Литература 57

Глава V. Индицирование рентгенограмм порошка
§ 1. Зависимость межплоскостных расстояний от симметрии и параметров решетки 58
§ 2. Индицирование рентгенограмм кубических веществ 61
§ 3. Индицирование дебаеграмм в случае средних сингоний . . . 65
§ 4. Аналитический метод индицирования дебаеграмм ромбических кристаллов (метод Хесса—Липсона) 72
§ 5. Индицирование дебаеграмм методом Ито 76
§ 6. Метод подбора изоструктурного соединения 82
§ 7. Применение метода гомологии при индицировании дебаеграмм 85
§ 8. Политипия. Интерпретация рентгенограмм слоистых структур со сложным характером чередования слоев 109
Литература 112

Глава VI. Монокристальные методы в рентгенофазовом анализе
§ 1. Выбор монокристалла и съемка в камере РКОП 113
§ 2. Определение параметров ячейки и дифракционного класса . . 115
§ 3. Юстировка кристалла 116
§ 4. Работа с камерой КФОР-4 118
Литература 123

Глава VII. Количественный фазовый анализ
§ 1. Интенсивность линий на рентгенограммах порошка 124
§ 2. Влияние текстуры на интенсивность 131
§ 3. Количественный фазовый анализ 132
Литература 135

Глава VIII. Прецизионное определение параметров решетки
§ 1. Источники ошибок в определении межплоскостных расстояний . 136
§ 2. Зависимость точности в определении d от угла отражения . . 138

§ 3. Графическая экстраполяция 138
§ 4. Метод наименьших квадратов 140
§ 5. Термостатирование образца 146
§ 6. Поправка на преломление 147
Литература 147

Глава IX. Влияние размеров кристаллитов и несовершенств решетки на дифракционную картину
§ 1. Определение размеров кристаллитов и микронапряжений . . 149
§ 2. Статические искажения (дефекты III рода) 154
Литература 155

Глава X. Использование метода порошка в рентгеноструктурном анализе
§ 1. Возможные области применения метода порошка 156
§ 2. Субструктура и сверхструктура. Преобразование координат точек при преобразовании векторов ячейки 157
§ 3. Некоторые примеры определения структур методом порошка . 161
Литература 169

Глава XI. Техника безопасности при работе в рентгеновской лаборатории 170
Литература 172

Глава XII. Практические работы по рентгенофазовому анализу
§ 1. Съемка образца в камере РКД-57 или РКУ-86 173
§ 2. Подбор излучения, фильтра и экрана для поглощения вторичного излучения 174
§ 3. Промер дебаеграмм, индицирование дебаеграммы кубического вещества и определение параметров решетки 176
§ 4. Фазовый анализ смеси двух веществ 177
§ 5. Индицирование дебаеграмм тетрагональных и гексагональных веществ 178
§ 6. Индицирование дебаеграмм методом гомологии 179
§ 7. Количественный фазовый анализ (определение содержания кварца в смеси) 181

Приложение 183

ЛЕОНИД МИХАЙЛОВИЧ КОВБА,
ВАДИМ КОНСТАНТИНОВИЧ ТРУНОВ

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Тематический план 1975 г. № 141

Редактор *Р. А. Бунатян*
Переплет художника *В. С. Казакевича*
Технический редактор *Н. А. Лебедева*
Корректоры *И. А. Большакова, И. А. Мушникова*

Сдано в набор 10/II 1975 г. Подписано к печати 22/I 1976 г. Л-54472 Формат 60×90¹/₁₆
Бумага тип. № 1 Физ. печ. л. 14,5 Уч.-изд. л. 15,25 Изд. № 2478 Заказ 43
Тираж 4350 экз. Цена 64 коп.

Издательство
Московского университета.
Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.
Типография Изд-ва МГУ.
Москва, Ленинские горы