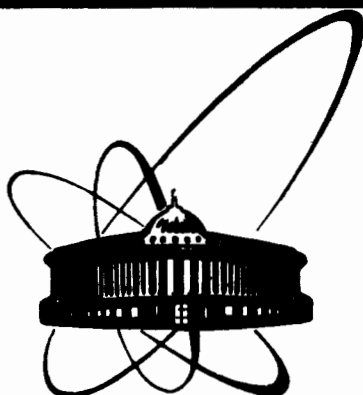


87-744



**сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна**

**P14-87-744**

**А.М.Балагуров, А.И.Бескровный, Н.Попа,  
Д.Сангаа**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ  
СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ  
НА НЕЙТРОННОМ ДИФРАКТОМЕТРЕ ДН-2**

**1987**

В работах <sup>/1,2/</sup> была рассмотрена задача построения функции разрешения в нейтронной дифрактометрии кристаллов вообще и для дифрактометра по времени пролета ДН-2, действующего на импульсном реакторе ИБР-2, в частности. Настоящее сообщение является продолжением этих работ, оно содержит описание методов обработки дифракционных спектров от поликристаллических веществ, в которых существенным образом используется знание функции разрешения.

Дифрактометр ДН-2 <sup>/3/</sup> в основном предназначен для проведения экспериментов с длиннопериодными монокристаллами, и его разрешающая способность, а также особенности распределения нейтронов по длине волны в первичном пучке не являются оптимальными для работы с поликристаллами. Однако в некоторых случаях более существенным фактором становится высокая светосила дифрактометра, позволяющая измерять порошковые нейтронограммы за доли минуты <sup>/4/</sup>.

Современный подход к обработке дифракционных спектров от поликристаллов основан на методе Ритвельда <sup>/5/</sup>, получившем исключительно широкое распространение в нейтронографии <sup>/6/</sup>, хотя не потерял своего значения и более старый метод интегральных интенсивностей. Характерные особенности наших вариантов обработки связаны с начальной стадией анализа спектров, так как на ДН-2 в отличие от большинства порошковых дифрактометров, на которых применяются сфокусированные или снабженные многощелевыми коллиматорами детекторы большой площади, используется позиционно-чувствительная детекторная система, и с учетом конкретных параметров дифрактометра.

## 1. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ДВУМЕРНОГО СПЕКТРА В ОДНОМЕРНЫЙ

На дифрактометре ДН-2 спектры по времени пролета от поликристаллических веществ измеряются однокоординатным позиционно-чувствительным детектором, расположенным в горизонтальной плоскости. В этом случае интенсивность рассеяния есть функция двух переменных:  $\Delta T_0 = T_0 - T_{B0}$  и  $\Delta 2\theta_0 = 2\theta_0 - 2\theta_B$ , где  $T_0$  и  $2\theta_0$  — текущие значения полного времени пролета и угла рассеяния,  $\theta_B$  — угол Брэгга, на который настроена детекторная система, например ему соответствует середина детектора,  $T_{B0}$  — время пролета нейтронов с длиной волны  $\lambda_{B0}$ , рассеянных на угол  $2\theta_0$ . Величины  $\lambda_{B0}$  и  $2\theta_0$  связаны с кристаллическим межплоскостным расстоянием  $d_B$  формулой Брэгга-Вульфа:  $\lambda_{B0} = 2d_B \sin \theta$ , для  $T_{B0}$  эту формулу можно переписать в виде  $T_{B0} =$

$= 252,778 \cdot L \cdot 2 \cdot d_B \cdot \sin \theta_0$  [мкс/м/Å], где  $L$  — полное пролетное расстояние. В [1] показано, что в этих переменных измеряемую интенсивность можно записать в виде

$$I(\Delta T_0, \Delta 2\theta_0) = C \cdot \Phi(\lambda_{B0}) \cdot A(\lambda_{B0}) \cdot \int d(\Delta Q) \cdot R_p(\Delta Q) \cdot \sigma(H_B - H_B) \cdot \frac{\Delta T_0}{T_{B0} + \Delta Q}, \quad (1)$$

где  $C$  — нормирующая константа,  $\Phi(\lambda_{B0})$  — спектральная плотность потока нейтронов на образце, взятая в точке  $\lambda_{B0}$ ,  $A(\lambda_{B0})$  — обычный фактор поглощения нейтронов в образце,  $R_p$  — одномерная функция разрешения,  $\sigma$  — сечение рассеяния нейтронов единичным объемом образца,  $H_B = 2\pi/d_B$  — модуль вектора обратной решетки кристалла. Функция разрешения определяется выражением [1/

$$R_p(\Delta Q) = \frac{L_2 T_0}{Q_0} \iint d\gamma_1 d\gamma_2 \phi(\gamma_1) \cdot P_r(-T_0 \frac{\Delta \lambda^{**}}{\lambda_0}) \cdot D(L_2 \gamma_2), \quad (2)$$

где  $\Delta \lambda^{**}/\lambda_0 = -1/2 \operatorname{ctg} \theta_0 (\gamma_1 - \gamma_2) - \Delta Q/Q_0$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — углы в горизонтальной плоскости, определяющие отклонение волнового вектора нейтрона от среднего направления в первичном и рассеянном пучках,  $L_2$  — расстояние от образца до детектора,  $Q_0 = 4\pi \cdot (\sin \theta_0 / \lambda_0)$ , функции  $\phi$  и  $P_r$  представляют собой плотности вероятности соответственно для углового и временного распределений первичного пучка на образце,  $D$  — разрешающая способность детектора по координате.

Используя связь  $\Delta T_0$  и  $\Delta 2\theta_0$ , можно с помощью суммирования по группам от двумерной функции  $I(\Delta T_0, \Delta 2\theta_0)$  перейти к одномерной  $I(\Delta x_0)$ , причем параметр сканирования  $\Delta x_0$  может быть выбран в прямом или обратном пространствах, то есть  $\Delta x_0 = \Delta d_0 = d_0 - d_B$  или  $\Delta x_0 = \Delta Q_0 = Q_0 - H_B$ . Эта процедура возможна, если функция разрешения слабо меняется в интервале суммирования, то есть фактически не зависит от  $\Delta 2\theta_0$ . Аналогичное условие — практическую независимость  $\Phi_0$  и  $A$  от длины волны в интервале суммирования — необходимо иметь в виду, если нормировка на  $\Phi_0$  и учет поглощения делаются после преобразования  $I(\Delta T_0, \Delta 2\theta_0)$  в  $I(\Delta x_0)$ . Предполагая, что условие выполняется (что справедливо, по крайней мере, при  $\theta_B \rightarrow 90^\circ$ ), запишем окончательно:

$$I(\Delta x) = C \cdot \Phi(\lambda_B) \cdot A(\lambda_B) \cdot \frac{T_0}{x_0} \int d(\Delta x_0) \cdot R_p(\Delta x_0) \cdot \sigma[H_B \cdot (1 \pm \frac{\Delta x_0 + \Delta x}{x_0})], \quad (3)$$

$$R_p(\Delta x) = \frac{L_2 T_0}{x_0} \iint d\gamma_1 d\gamma_2 \phi(\gamma_1) P_r(-T_0 \frac{\Delta \lambda^{**}}{\lambda_0}) \cdot D(L_2 \gamma_2), \quad (4)$$

где  $\Delta \lambda^{**}/\lambda = -1/2 \cdot \operatorname{ctg} \theta_B \cdot (\gamma_1 - \gamma_2) \mp \Delta x/x_0$ , причем для  $x_0 = Q_0$  следует выбрать верхний знак, а для  $x_0 = d_0$  — нижний.

## 2. МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ

Задачами, возникающими при обработке дифракционных спектров от поликристаллов, обычно являются определение параметров элементарной ячейки и уточнение структурных характеристик: координат атомов, факторов заселенности, тепловых параметров. Для их решения необходимо воспользоваться представлением об "идеальном" поликристалле.

### 2.1. Интенсивность в случае идеального поликристалла

Для поликристаллического вещества без текстуры, с неуширенными дифракционными линиями и с пренебрежимой экстинкцией сечение рассеяния можно считать  $\delta$ -образным и связанным со структурным фактором кристалла  $F_H$  соотношением

$$\sigma(\theta) = 2\pi^2 \cdot \frac{j_H \cdot |F_H|^2}{V_0^2 \cdot H_B^2} \cdot \delta(\theta - H_B), \quad (5)$$

где  $j_H$  — фактор повторяемости для пика  $H_B$ ,  $V_0$  — объем элементарной ячейки. Подставляя (5) в (3), получим для  $d$ -шкалы

$$I(\Delta d_0) = C \cdot \Phi_0(d_B) \cdot A(d_B) \cdot j_H \cdot |F_H|^2 \cdot d_B^4 \cdot R_p(-\Delta d_0), \quad (6)$$

где в  $C$  вошли вновь появившиеся величины, не зависящие от  $d_B$ .

$I(\Delta d_0)$  представляет собой распределение интенсивности брэгговского рассеяния в окрестности точки  $d_B$  дифракционного спектра, в которой находится одиночный пик. Для описания реально измеряемой интенсивности необходимо учесть возможный вклад других пиков и фон, то есть в точке  $d_i$

$$I(d_i) = C \cdot \Phi_0(d_i) \cdot A(d_i) \sum_n j_n \cdot |F_n|^2 d_n^4 \cdot R_p(d_n - d_i) + I'(d_i), \quad (7)$$

где  $\Phi_0$  и  $A$  взяты для удобства в  $d_i$ , сумма берется по всем пикам, вносящим вклад в  $I(d_i)$ ,  $I'$  — фоновая интенсивность (для краткости индекс  $B$  у  $d_{Bn}$  опущен).

Напомним теперь, как из дифракционного спектра с помощью описания (7) извлекается структурная информация, заключенная в величинах  $|F_n|^2$  и  $d_n$ .

### 2.2. Метод интегральных интенсивностей

В этом методе процесс обработки разделяется на два этапа: на первом определяются площади пиков (интегральные интенсивности), на втором — они переводятся в "экспериментальные" структурные факторы  $F_{n3}^2$ , которые сравниваются по МНК с расчетными  $|F_{np}|^2$ . Если дифракционные пики не перекрываются совсем, то первый этап

можно проделать, не зная функции разрешения, так как при интегрировании  $I(d_i)$  по  $d_i$  зависимость от  $R_p$  исчезает. Задавая каким-либо образом форму пиков (с помощью рассчитанной функции разрешения или как экспериментально измеренную гистограмму<sup>/7/</sup>), можно определить интегральные интенсивности и для перекрывающихся пиков, если только перекрытие не слишком велико, то есть если  $d_{Bn} - d_{Bn+1} \geq W_n$ , где  $W_n$  — ширина  $n$ -го пика. В этом случае необходимо использовать МНК и на первом этапе, причем помимо  $F_{n\theta}^2$  определяются и точные значения положений дифракционных пиков, непосредственно связанные с  $d_n$ . Программы для ЭВМ, реализующие этот метод, описаны в работе<sup>/8/</sup>.

С увеличением перекрытия пиков корреляции между параметрами (амплитудами и положениями отдельных пиков) быстро нарастают, что приводит к большим погрешностям в значениях  $F_{n\theta}^2$ . Как следствие, метод интегральных интенсивностей годится только при малом числе уточняемых параметров или для обработки спектров, измеренных с очень хорошим разрешением.

### 2.3. Метод Ритвельда

В работах Ритвельда<sup>/9,10/</sup> было предложено использовать для уточнения структурных характеристик кристалла непосредственно формулу (7), соответствующим образом параметризованную, то есть минимизировать функционал

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i [I(d_i) - J(d_i)]^2, \quad (8)$$

где  $I$  и  $J$  — измеренная и рассчитанная по (7) интенсивности в канале  $d_i$ ,  $\omega_i$  — вес  $i$ -й точки. Если в экспериментальные значения интенсивности не вносятся никакие поправки (нормировка, вычитание фона и т.д.), то для  $I_i$  справедливо распределение Пуассона и  $\omega_i = 1/I_i$ . Нормирующий параметр  $C$  является общим для всего спектра. Все характеристики атомов кристалла входят в  $F_n$ , которые в изотропном по тепловым колебаниям приближении рассчитываются обычным образом:

$$F_n = \sum_j r_j b_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)] \exp(-1/8 B_j/d_n^2), \quad (9)$$

где  $n$ -й пик определяется тройкой индексов Миллера ( $h, k, \ell$ ), сумма берется по всем независимым атомам ячейки,  $r_j$  — фактор, определяющий количество атомов сорта  $j$  в ячейке (он же при необходимости учитывает заполнение кристаллографической позиции  $j$ -м атомом),  $b_j$  — когерентная амплитуда рассеяния,  $(x, y, z, B)_j$  — координаты и тепловой параметр  $j$ -го атома. Положения дифракционных пиков определяются соотношением

$$d_n = D \cdot L_t \cdot \sin(\theta_B + \theta') / H_n + d', \quad (10)$$

где  $D$  — известная константа, включающая коэффициент перевода спектра из временной шкалы в  $d$ -шкалу,  $L_t$  — полное пролетное расстояние от источника до детектора,  $\theta'$  и  $d'$  — свободные параметры, учитывающие возможные сдвиги нуля в отсчете угла Брэгга и  $d$ -шкалы.

Параметры элементарной ячейки кристалла входят в  $H_n$ , которые обычно записываются через  $a_i^*$  и  $\gamma_i^*$ -параметры обратной решетки. Таким образом, свободными величинами, определяющими положения дифракционных пиков, могут быть  $L_t, \theta'$  и  $d'$  или  $a_i^*, \gamma_i^*$  и  $d'$  в зависимости от задачи: проводится уточнение экспериментальных условий с тестовым кристаллом или уточняются параметры элементарной ячейки.

Последней группой параметров, входящих в (7), являются параметры в выражении для фона. Во многих случаях для учета фона достаточно разделить дифракционный спектр на ряд участков и аппроксимировать фон линейной или квадратичной функцией. Иногда необходимо учитывать, что  $I'(d_i)$  содержит слагаемое, пропорциональное  $\Phi_0(d_i)$ .

### 3. УЧЕТ ЭФФЕКТИВНОГО СПЕКТРА НЕЙТРОНОВ И ФАКТОРА ПОГЛОЩЕНИЯ

Эффективный спектр нейтронов, то есть спектральная плотность потока нейтронов из источника с учетом зависящих от  $\lambda$  поправок на поглощение нейтронов на пролетных базах и эффективности детектора, обычно определяется с помощью стандартного некогерентного рассеивателя, например ванадия. Для ДН-2, который работает в очень широком диапазоне длин волн, был применен комбинированный метод<sup>/11/</sup>. На разных по  $\lambda$  участках спектр измерялся по рассеянию на ванадии, по дифракции на тестовом поликристалле  $Fe(CN)_6 K_3$  и по отражению нейтронов от Ni-зеркала. В области длин волн до  $5 \text{ \AA}$  точность описания спектра составила ~2%, к  $\lambda = 10 \text{ \AA}$  погрешности возросли до 4%.

#### Фактор поглощения

$$A = 1/V \int \exp(-qt) dv,$$

где  $t$  — путь нейтронов в объеме образца, является функцией параметра  $q$ . Для наиболее распространенной цилиндрической формы образца (без контейнера)  $q = \mu \cdot R \cdot \rho' / \rho$  где  $\mu(\lambda)$  — линейный коэффициент поглощения,  $R$  — радиус цилиндра,  $\rho'$  и  $\rho$  — реальная плотность образца и плотность его монокристаллического состояния. Линейный коэффициент поглощения удобно рассчитывать по формуле  $\mu = \sum_i n_i \sigma_i$ , где  $n_i = K_i Z / V_c$ ,  $K_i$  — число атомов сорта  $i$  в формульной единице соединения,  $Z$  — число формульных единиц в элементарной ячейке,  $V_c$  — ее объем,  $\sigma_i = \sigma_{iinc} + \sigma_{iabs}$ ,  $(\sigma_{iinc}, \sigma_{iabs})_i$  — сечения некогерентного рассеяния и поглощения для  $i$ -го атома. В принципе,  $\sigma$  должно включать сечения когерентного  $\sigma_{coh}$  и неупругого  $\sigma_{in}$  рассеяния. Однако

их учет возможен только методом последовательных приближений (так как, например,  $\sigma_{coh} \sim \sum |F_n|^2$  и заранее неизвестно) и обычно не проводится. Для большинства ядер  $\sigma_{inc}$  и  $\sigma_{abs}$  известны и содержатся в таблицах<sup>/12/</sup>. Особым случаем является водород. Для него  $\sigma_{inc}$  может меняться от 20 б до 80 б в зависимости от энергии нейтрона и силы связи атома водорода в структуре. Эмпирическое соотношение<sup>/13/</sup>  $\sigma_{inc} = (23 \pm 12 \cdot \lambda[\text{Å}])$  б справедливо для многих веществ в диапазоне  $0,7 \leq \lambda \leq 3,0$  Å. Обычно фактор поглощения рассчитывается заранее и в процессе минимизации не уточняется, если только не происходит существенного изменения величин  $r_j$ .

Корректность учета эффективного спектра и фактора поглощения слабо сказывается на значениях координат атомов, но очень сильно коррелирует с величинами тепловых параметров.

#### 4. ФОРМА ДИФРАКЦИОННОГО ПИКА

Она определяется сверткой (3) и для  $\delta$ -образного сечения рассеяния повторяет форму функции разрешения. Для расчета  $R_p(d)$  по (4) необходимо знать распределения  $\phi$ ,  $P_r$  и  $D$ . Подробное описание процедуры измерения этих распределений и расчета  $R_p$  дано в<sup>/2/</sup>. Для иллюстрации на рис. 1 приведена функция разрешения ДН-2 для фиксированного  $\theta_B = 30^\circ$  и разных  $d_B$ . Она не очень сильно отличается от гауссиана, что связано с почти гауссовой формой и сравнительно большой шириной импульса мощности реактора ИБР-2. Отличия реальной формы пика от гауссиана нарастают с ростом угла рассеяния и длины

волны и при  $2\theta \geq 150^\circ$  и  $\lambda \geq 4$  Å. R-фактор по профилю пика становится  $> 0,05$ , если при обработке использована гауссова форма. Обработка одиночных пиков с функцией разрешения дает R-фактор по профилю не хуже 0,025, по крайней мере в диапазоне  $1,2 \div 8$  Å.

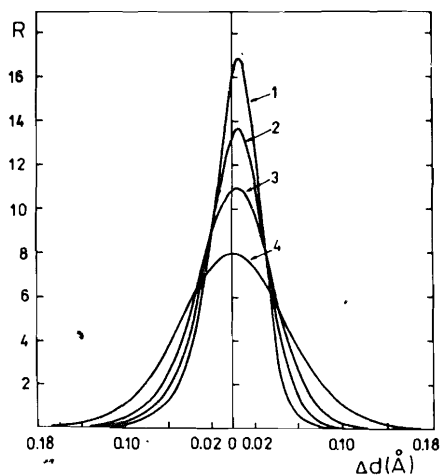


Рис. 1. Функция разрешения ДН-2 в шкале  $\Delta d = d - \bar{d}$  ( $\bar{d}$  — центр тяжести пика) при  $\theta_B = 30^\circ$ ,  $L_2 = 125$  см,  $\tau = 64$  мкс,  $n_g = 32$  и различных  $d_0$ : 1 — 1 Å, 2 — 3 Å, 3 — 6 Å, 4 — 9 Å.

#### 5. СТРУКТУРА ПРОГРАММ ОБРАБОТКИ

Комплекс для обработки дифракционных спектров по методу Ритвельда (язык Фортран-IV, ЭВМ PDP-11/70) состоит из нескольких программ, связь между которыми осуществляется через файлы данных. На предварительном этапе (до минимизации) образуются файлы, содержащие структурные данные, в том числе начальные значения координат и тепловых параметров атомов, кристаллографические данные (набор межплоскостных расстояний с индексами Миллера и  $j_n$ ), вспомогательную экспериментальную информацию и дифракционный спектр. В набор  $d_n$  включаются только разрешенные для заданной пространственной группы рефлексы. Специальная программа образует из этих данных входной файл для программы минимизации, в ней же рассчитываются фактор поглощения и границы участков, содержащих дифракционные пики. Функция разрешения рассчитывается заранее при заданных экспериментальных условиях для каждого  $d_n$  и хранится в специальном файле в виде коэффициентов кубических сплайнов. При расчетах по МНК ее форма считается неизменной, так как уточнение параметров решетки кристалла приводит только к малым сдвигам центров тяжести пиков. Для минимизации функционала применяется стандартная подпрограмма FUMILI<sup>/14/</sup>. Выходной файл содержит уточненные значения параметров, их ошибки и факторы корреляции, экспериментальный и вычисленный спектры, стандартные характеристики качества обработки  $\chi_n^2$  и различные R-факторы:

$$R_1 = \sum |I_i - J_i| / \sum I_i \quad \text{— фактор для всего профиля,}$$

$$R_2 = \sum |I_i - J_i| / \sum |I_i - I_i'| \quad \text{— фактор для профиля с вычтенным фоном,}$$

$$R_3 = [\sum \omega_i (I_i - J_i)^2 / \sum \omega_i I_i^2]^{1/2} \quad \text{— весовой фактор.}$$

Исходный спектр может быть разделен на участки (до 5) с независимой подгонкой фона на каждом участке. В простейшем варианте программы максимальная длина обрабатываемого спектра — 300 точек, он может содержать до 50 дифракционных пиков, одновременно могут уточняться до 50 параметров.

#### 6. ПРИМЕРЫ АНАЛИЗА ДИФРАКЦИОННЫХ СПЕКТРОВ

Тестовый эксперимент был проведен на стандартном образце  $Al_2O_3$  (керамика в виде цилиндра высотой 20 мм и диаметром 6 мм,  $V_{обр} = 0,57$  см<sup>3</sup>), применяемом для сравнения нейтронных дифрактометров<sup>/15/</sup>. Спектры измерялись однокоординатным позиционно-чувствительным детектором, установленным на расстоянии 1 м от образца. Ширина позиционной группы составляла 0,62 см, полное число групп 32. Время измерения спектров на одном угле рассеяния равнялось 1 часу. Относительная ширина пика (210) (ромбоэдрические индексы) составила при  $2\theta = 150^\circ$   $\Delta d/d_B = 0,015$ , отношение пиковой интенсивно-

сти к фону  $I_n/I_\phi = 115$ . Для сравнения укажем, что аналогичные величины для порошкового дифрактометра высокого разрешения (HRPD) в ANL (США) таковы  $^{16/}$ :  $t_{изм} = 197$  часов на образце с объемом  $4,58 \text{ см}^3$  (~ 24 часа после увеличения интенсивности пучка),  $I_n/I_\phi = 157$ ,  $\Delta d/d_B = 0,0027$ , то есть ДН-2 примерно в 200 раз светосильнее HRPD и в 6 раз уступает ему по разрешающей способности. После перекодирования спектров в  $d$ -шкалу и обработки по методу Ритвельда получены результаты, которые для трех углов рассеяния приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Кристаллографические и структурные параметры  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
и характеристики обработки спектров

	150°	120°	120°	85°	HRPD
$a_0$ (Å)	5,134 (7)	5,134 (9)	5,134 (9)	—	5,1340 (1)
$\alpha_0$ (°)	55,27 (1)	55,27 (1)	55,27 (1)	—	55,270 (1)
U(Al)	0,3529 (3)	0,3538 (6)	0,3524 (1)	0,351 (1)	0,35222 (5)
U(O)	0,5530 (4)	0,5544 (7)	0,5541 (2)	0,553 (1)	0,55642 (5)
$d_{\min}$ (Å)	1,1	1,2	1,1	1,5	0,50
$d_{\max}$ (Å)	3,5	3,5	3,5	3,5	2,17
M	25	17	25	11	240
$R_1$ (%)	5,7	5,8	4,1	5,9	2,7
$R_2$ (%)	7,1	7,1	4,9	7,4	4,0
$R_3$ (%)	7,6	7,5	5,7	7,7	3,9
$R_s$ (%)	5,1	4,2	2,2	4,6	—
$\chi^2_n$	1,49	1,79	2,62	1,67	3,78

Там же для сравнения приведены величины, полученные на HRPD. Параметры решетки и координаты атомов Al и O даны для ромбоэдрической установки группы  $R\bar{3}c$ . Кроме R-факторов, определенных ранее, приведен еще "статистический"  $R_s$ -фактор:

$$R_s = (N / \sum I_i)^{1/2},$$

$N$  — число точек в сумме, выражение для которого получается из  $R_3$ , если положить  $(I_i - J_i)^2 = \sigma_i^2 = 1/\omega_i$ ,  $\sigma_i = \sqrt{I_i}$ . Величина  $R_s$ -фактора определяется набранной статистикой, при идеальном соответствии расчетной модели и эксперимента величины  $R_3$  и  $R_s$  должны быть близки. Для угла  $120^\circ$  в табл. 1 приведены данные для двух независимых измерений, в одном из которых набрана в ~ 2 раза лучшая статистика ( $R_s = 0,022$ ). Небольшой участок спектра, измеренного при этом угле, показан на рис. 2.

Из табл. 1 видно, что несмотря на сравнительно малое число дифракционных пиков  $M$ , включенных в обработку, структурные параметры

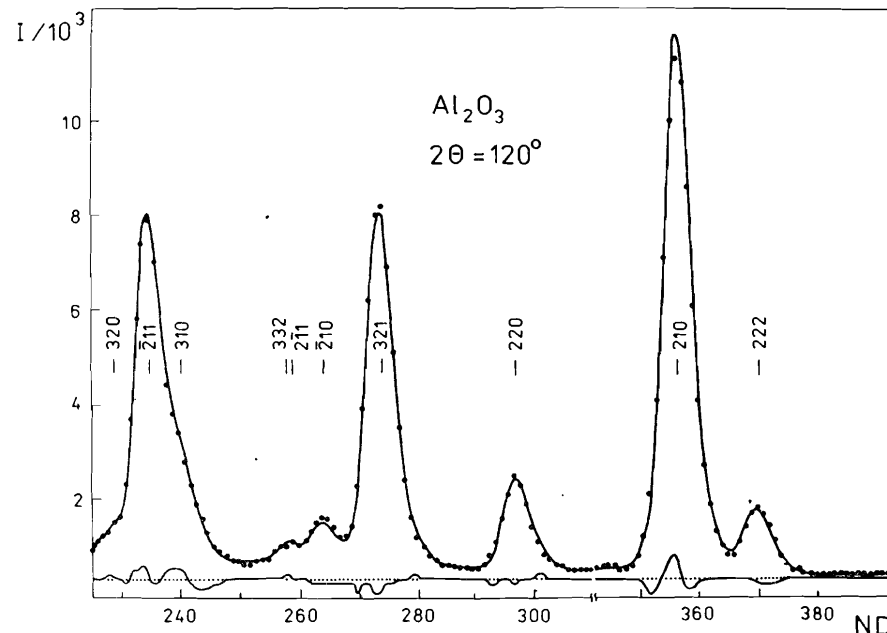


Рис. 2. Участок дифракционного спектра от  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Точки — экспериментальные значения, гладкая кривая — рассчитанный спектр, внизу показана разностная кривая, черточки с индексами Миллера — рассчитанные положения пиков.

U(Al) и U(O) определяются с удовлетворительной точностью (~ 0,01 Å в абсолютных единицах). Ситуация с тепловыми параметрами существенно хуже, их величина сильно коррелирует с величиной интервала  $d_{\min} \div d_{\max}$ , и при таком числе пиков корректно они не определяются.

Еще одна проверка методики проведена на модельном сегнетоэлектрике  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  (DKDP). При комнатной температуре кристалл DKDP находится в параэлектрической фазе и атомы дейтерия разупорядочены с вероятностью 0,5 по двум минимумам двухъямного потенциала с координатами:  $(0,150 \ 0,220 \ 0,120)$  и  $(0,150 \ 0,280 \ 0,130)$  (в пр. гр.  $I42d$ )  $^{17/}$ , то есть координаты  $y$  и  $z$  дейтерия смещены относительно частных положений  $1/4$  и  $1/8$  на 0,030 и 0,005 соответственно. Интересно было выяснить, с какой точностью по ограниченным данным от поликристалла можно определить эти положения.

Дифракционный спектр от поликристаллического  $\text{KD}_8\text{H}_{1-\delta}\text{PO}_4$  с  $\delta = 0,9$  (образец в виде цилиндра длиной 13 мм, диаметром 10 мм) был измерен за 5 мин (статистика оказалась достаточной) при  $2\theta_B = 140^\circ$ . Анализ спектра проведен в интервале  $1,35 \div 4,0$  Å (29 пиков), варьировались координаты дейтерия ( $x, y, z$ ) и его процентное содержание. Результаты обработки представлены в табл. 2 и на рис. 3.

Абсолютные значения координат дейтерия с точностью 0,02 Å совпадают с литературными данными, качество обработки спектра достаточно

Таблица 2  
Результаты обработки спектра от  $KD_2PO_4$  ( $x, y, z$ ) — координаты одного из минимумов потенциала для дейтерия,  $\delta$  — содержание дейтерия в образце

$x$	0,1477 (3)	$R_1$	3,3
$y$	0,224 (1)	$R_2$	11,1
$z$	0,121 (1)	$R_3$	6,1
$\delta$	0,904 (7)	$R_s$	1,5

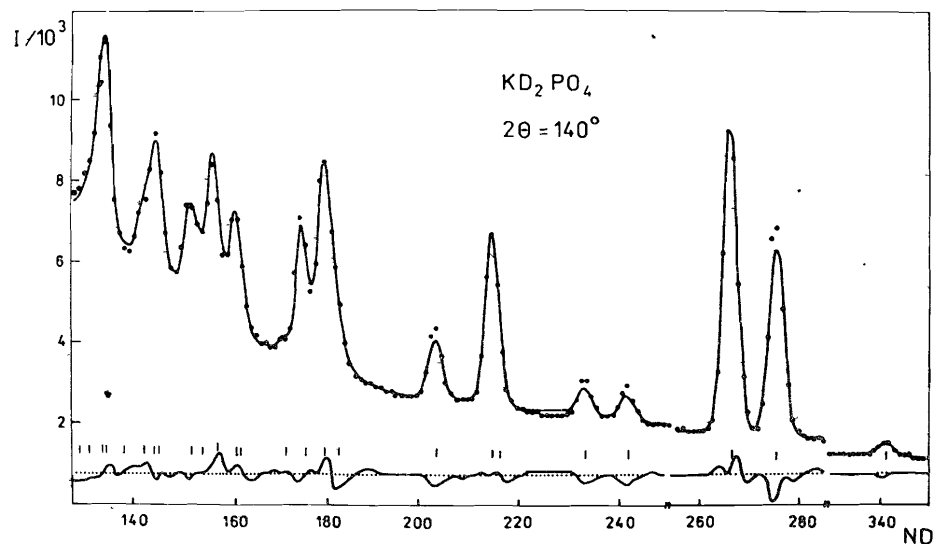
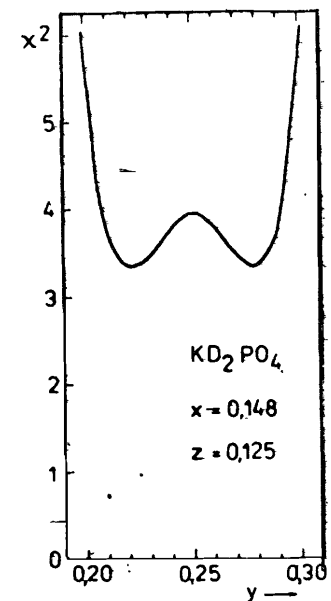


Рис. 3. Участок дифракционного спектра от  $KD_2PO_4$ . Обозначения те же, что и на рис. 2.

хорошее, несколько завышенное значение  $R_s$  фактора связано с большим уровнем фона в области малых  $d$ . На рис. 4 представлен разрез функционала  $\chi^2$  вдоль координаты  $y$  дейтерия при фиксированных  $x = 0,148$  и  $z = 0,125$ . Отчетливо выражены минимумы при  $y = 0,220$  и  $0,280$ , что соответствует координатам минимумов потенциала. Максимум между ними хотя и не очень большой ( $\chi^2(0,250)/\chi^2(0,220) = 1,19$ ), но обеспечивает хорошую сходимость задачи и малую ошибку результата.

Рис. 4. Разрез  $\chi^2(y)$  (в единицах  $10^3$ ) при  $x = 0,148$  и  $z = 0,125$ . Значения минимумов соответствуют координатам дейтерия. При  $z = 0,125$   $\chi^2$  симметрично относительно  $y = 0,250$ .



В заключение можно отметить, что определение функции разрешения дифрактометра является довольно трудоемкой задачей, но возможности, появляющиеся в результате, интересны и разнообразны. Кроме примеров, приведенных в настоящей работе, к ним относятся и определение сечения рассеяния кристалла как функции переданного импульса при деконволюции одно- и двумерных дифракционных спектров<sup>1/</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Попа Н. ОИЯИ, P14-87-293, Дубна, 1987.
2. Балагуров А.М., Бескровный А.И., Попа Н. ОИЯИ, P3-87-531, Дубна, 1987.
3. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, 3-84-291, Дубна, 1984.
4. Балагуров А.М., Миронова Г.М. — В сб.: Краткие сообщения ОИЯИ, №19-86. Дубна: ОИЯИ, 1986, с.50.
5. Cheetman A.K., Taylor J.C. — J. Solid St. Chemistry, 1977, 21, p.253.
6. Albinati A., Willis B.T.M. — J. Appl. Cryst., 1982, 15, p.361.
7. Zlokazov V.B. — Nucl. Instr. and Meth., 1975, 130, p.543.
8. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, P10-11107, Дубна, 1977.
9. Rietveld H.M. — Acta Cryst., 1967, 22, p.151.
10. Rietveld H.M. — J. Appl. Cryst., 1969, 2, p.65.
11. Балагуров А.М., Бескровный А.И., Попа Н. ОИЯИ, P3-84-765, Дубна, 1984.
12. Sears V.F. CRNL, AECL-8490, Chalk River, Ontario, 1984.
13. Melkonian E. — Phys. Rev., 1949, 76, p.1750.
14. Силин И.Н. ОИЯИ, 11-3362, Дубна, 1967.
15. Andresen A.F., Sabine T.M. — J. Appl. Cryst., 1977, 10, p.497.
16. Jorgensen J.D., Rotella F.J. — J. Appl. Cryst., 1982, 15, p.27.
17. Kennedy N.S.J., Nelmes R.J., Thorneley F.R. — Ferroelectrics, 1976, 14, p.591.

Рукопись поступила в издательский отдел  
13 октября 1987 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

D7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р.55 к.
D2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р.00 к.
D13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р.50 к.
D2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р.30 к.
D1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблеме физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р.50 к.
D10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983.	3 р.50 к.
D17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р.75 к.
D11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р.00 к.
D13-85-793	Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна, 1985.	4 р.80 к.
D4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1985.	3 р.75 к.
D3,4,17-86-747	Труды V Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1986.	4 р.50 к.
	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984. /2 тома/	13 р.50 к.
D1,2-86-668	Труды VIII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1986. /2 тома/	7 р.35 к.
D9-87-105	Труды X Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1986. /2 тома/	13 р.45 к.
D7-87-68	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Дубна, 1986	7 р.10 к.
D2-87-123	Труды Совещания "Ренормгруппа-86". Дубна, 1986	4 р.45 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79. Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.

Балагуров А.М. и др.

P14-87-744

Определение и анализ структурных факторов поликристаллов на нейтронном дифрактометре ДН-2

Приведено описание методики обработки дифракционных спектров от поликристаллических веществ, измеряемых на нейтронном дифрактометре по времени пролета ДН-2. Методика включает преобразование двумерных спектров в одномерные и применение метода Ритвельда для определения структурных параметров. Для описания формы дифракционного пика использована функция разрешения ДН-2, построенная в широком диапазоне межплоскостных расстояний и углов рассеяния. Даны примеры обработки спектров от модельных кристаллов  $Al_2O_3$  и  $KD_2PO_4$ .

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

Balagurov A.M. et al.

P14-87-744

Determination and Analysis of Polycrystal Structure Factors on DN-2 Neutron Diffractometer

The procedure of handling the diffraction spectra of polycrystal substances being measured with a neutron diffractometer by a time-of-flight method is presented. The given procedure contains the transformation of two-dimension spectra into one-dimension ones and the application of the Retveld method to the structure parameters determination. To describe the diffraction peak the DN-2 resolution function constructed in a wide range of interplane distances and scattering angles is used. The examples of handling the  $Al_2O_3$  and  $KD_2PO_4$  model crystals are given.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987