Доклады Академии наук СССР
1971. Том 196, № 4

УДК 548.734 *ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА*

В. В. КУКОЛЬ, И. Н. ВЕНГЕРОВСКАЯ, А. И. КОВАЛЕВА

ФОРМУЛА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСИИ ИСТИННОГО ПРОФИЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ ЛИНИИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 5 V 1970)

В работах М. Турнари [1] и А. Вильсона [2–10] было показано, что если $f(x)$ — истинный профиль рентгеновской дифракционной линии, то для интеграла

$$V_f(\sigma) = \int_{-\sigma}^{\sigma} x^2 f(x)\, dx\,^* \tag{1}$$

при достаточно больших σ имеет место линейное соотношение (при условии нормировки $F(0) = 1$)

$$V_f(\sigma) = -\pi^{-2}[F'(0)\sigma + {}^1/_4 F''(0)], \tag{2}$$

где $F'(0)$ и $F''(0)$ — первая и вторая производные трансформанты Фурье $F(t)$ функции $f(x)$ при $t = 0$. Известно, что эти величины связаны с относительной среднеквадратичной микродеформацией решетки $\sqrt{\overline{\varepsilon^2}}$ и средним размером областей когерентного рассеяния D [18]:

$$D = [-F'(0)]^{-1}. \tag{3}$$

В методе А. Вильсона [2–14] величину D определяют по наклону линейного участка зависимости (2) при больших σ, а $\sqrt{\overline{\varepsilon^2}}$ — по отрезку, отсекаемому на оси ординат при экстраполяции линейного участка со стороны больших σ.

Однако из эксперимента можно определить не функцию $f(x)$, а функцию

$$h(x) = \int f(x-y)\, g(y)\, dy, \tag{4}$$

где $g(x)$ — инструментальный профиль дифракционной линии эталонного образца. Известно, что дисперсии входящих в выражение функций $h(x)$, $f(x)$ и $g(x)$, определяемые по формуле

$$W_h = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 h(x)\, dx \tag{5}$$

(аналогично для $g(x)$ и $f(x)$), в которой, в отличие от (1), интеграл берется по всей оси, связаны соотношением

$$W_f = W_h - W_g. \tag{6}$$

В работах [10–14] без оснований считают, что таким же соотношением связаны величины $V_f(\sigma)$, $V_h(\sigma)$, $V_g(\sigma)$, и применяют никем не обоснованную формулу

$$V_f(\sigma) = V_h(\sigma) - V_g(\sigma), \tag{7}$$

где $V_h(\sigma)$ и $V_g(\sigma)$ определены аналогично (1). С использованием этой формулы в работах [15, 16] составлены программы электронных вычислительных машин для обработки экспериментальных результатов по методу А. Вильсона.

---

* Если интеграл берется по всей области определения функции, например при $\sigma \to \infty$, а функция $f(x)$ — четная, то величину $W = V|_{\sigma\to\infty}$ называют дисперсией функции $f(x)$.

Ниже показано, что при обычно допускаемых предположениях [2–16] формулы (6), (7) не верны, и приведен вывод правильных формул. Зависимость $V_f(\sigma)$ используют для разделения факторов уширения линий — дисперсности областей когерентного рассеяния (о.к.р.) и микроискажений кристаллической решетки. Предположение о наличии эффекта дисперсности по известным теориям [17, 18] означает, что $F'(0) \neq 0$, а это может быть только в случае, когда функция $f(x)$ убывает на бесконечности не быстрее чем x^{-2} [19]. Это соответствует принятому представлению, что интерференционная функция $f(x)$, связанная с дисперсностью о.к.р., при $x \to \infty$ убывает как x^{-2} [1, 5, 13, 20]. Однако при таком представлении некорректен известный вывод формулы (6) (см., например, [21]) путем умножения обеих частей уравнения (4) на x^2 и интегрирования в бесконечных пределах, так как эти интегралы расходятся.

Совершенно произвольной является также формула (7), применяемая по аналогии с (6), фактически без всяких обоснований. Заметим, что вывод соотношения (2) для функции $f(x)$ [2–7] в той же мере применим для функций $h(x)$ и $g(x)$, т. е. при нормировке $H(0) = G(0) = 1$ и при больших σ

$$\begin{aligned} V_h(\sigma) &= -\pi^{-2}[H'(0)\sigma + {}^1/_4 H''(0)], \\ V_g(\sigma) &= -\pi^{-2}[G'(0)\sigma + {}^1/_4 G''(0)]. \end{aligned} \tag{8}$$

Таким образом, величины производных трансформант Фурье $H(t)$ и $G(t)$ функций $h(x)$ и $g(x)$ при больших σ можно определить по линейным участкам зависимостей $V_h(\sigma)$ и $V_g(\sigma)$. С другой стороны, из известного соотношения

$$F(t) = H(t) \,/\, G(t) \tag{9}$$

можно определить производные $F(t)$

$$F'(0) = H'(0) - G'(0), \tag{10}$$

$$F''(0) = H''(0) - G''(0) - 2G'(0)[H'(0) - G'(0)]. \tag{11}$$

Подставляя эти выражения в (2) и учитывая (8), получим для линейного участка зависимости $V_f(\sigma)$

$$\overline{V}_f(\sigma) = \overline{V}_h(\sigma) - \overline{V}_g(\sigma) - \frac{1}{2\pi^2} G'(0)[H'(0) - G'(0)]. \tag{12}$$

Эта формула отличается от применявшихся формул (6), (7) наличием третьего слагаемого. Она справедлива при любых достаточно больших σ. Отсюда видно, что формула (6) справедлива только при условии $F'(0) = H'(0) - G'(0) = 0$, т. е. когда функция $f(x)$ убывает на бесконечности быстрее, чем x^{-2} [19], а применяли ее фактически при противоположном предположении. Это заключение полностью соответствует тому, что, как было отмечено выше, только при этом условии справедлив известный вывод формулы (6) [21], а применение ее для случая, когда $f(x) \to \infty \sim x^{-2}$, фактически было некорректным.

Из (12) также видно, что область линейности и наклон зависимости $V_f(\sigma)$ получаются такими же, как и в применявшейся формуле (7), но неучет в (7) третьего слагаемого правильной формулы (12) мог приводить к значительной ошибке в определении величины $F'(0)$, по которой рассчитывали микродеформацию кристаллической решетки.

Для оценки величины погрешности, связанной с применением неверной формулы (7), рассмотрим пример с функциями типа Коши, которые использовал сам автор метода при его обосновании [5] и которые иногда считают общим универсальным видом профиля в случае эффекта дисперсности [20].

Пусть $f(x) = \dfrac{k_f}{\pi} \dfrac{1}{(1 + k_f^2 x^2)}$; при значении $k_f = 320$; трансформанта Фурье этой функции $F(x) = \exp(-2\pi t \,/\, k)$, и по [3] ей соответствует средний размер о.к.р. $D = k_f \,/\, 2\pi = 50$ Å (при межплоскостном расстоянии, равном 1 Å). Пусть $g(x)$ описывается функцией того же типа со значением $k_g = 1000$.

Известно, что при подстановке этих функций в (4) ($h(x)$ получается в виде функций того же типа со значением $k_h = k_g k_f \,/\, (k_g + k_f) = 242{,}4$. Графики функций $h(x)$ и $g(x)$ приведены на рис. 1. Для $h(x)$ можно аналитически вычислить величину

$$V_h(\sigma) = \int\limits_{-\sigma}^{\sigma} \frac{k_h x^2 dx}{\pi (1 + k_h^2 x^2)} = \frac{2}{\pi k_h} \sigma - \frac{2}{\pi k_h^2} \operatorname{arc\,tg} k_h \sigma \tag{13}$$

(рис. 1, кривая *1*). При достаточно больших σ величина V_h линейно зависит от σ

$$\overline{V}_h = \frac{2}{\pi k_h} \sigma - \frac{1}{k_h^2} \,. \tag{14}$$

Экстраполяция этого линейного участка со стороны больших σ, находящихся за пределами рисунка, показана на рис. 1 пунктирной прямой *3*.

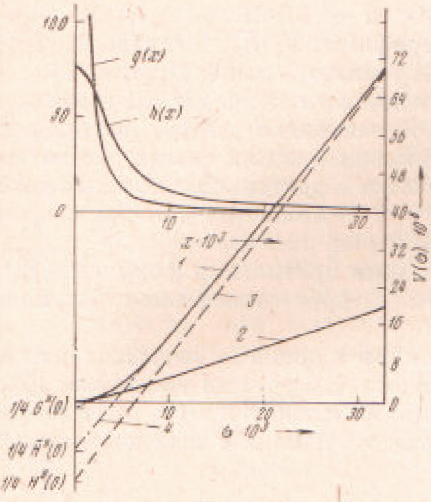

Рис. 1

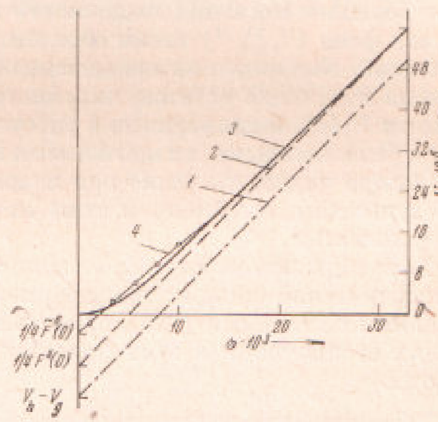

Рис. 2

Рис. 1. Графики функции типа Коши, моделирующие профили уширенной линии $h(x)$ и эталона $g(x)$ и соответствующие им графики зависимости дисперсий: *1* — $V_h(\sigma)$; *2* — $V_g(\sigma)$; *3* — истинный линейный участок $C_h(\sigma)$; *4* — кажущийся линейный участок $V_h(\sigma)$

Рис. 2. Графики дисперсий $V_f(\sigma)$. *1* — по неправильной формуле (7); *2* — по правильной формуле (12); *3* — по аналитическому выражению (13); *4* — по кажущемуся линейному участку *4* рис. 1

По формуле (8) при значении $k_g = 1000$ вычисляли величину $V_g(\sigma)$, график которой также показан на рис. 1, *2*, а область линейности по (9) начинается при значениях $\sigma \approx 0{,}001$.

Штрих-пунктирная прямая *1* на рис. 2 представляет экстраполяцию со стороны больших σ линейного участка, полученного по неправильной формуле (7), а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, по применявшемуся методу приняли бы за $\frac{1}{4}F''(0) = -16{,}02 \cdot 10^{-6}$. В действительности по правильной формуле (12) получается пунктирная прямая *2* на рис. 2, по которой получается значение $\frac{1}{4}F''(0) = -9{,}76 \cdot 10^{-6}$, совпадающее с полученным аналитическим путем дифференцирования в точке $t = 0$ трансформанта Фурье функции $f(x)$. Сплошная кривая представляет график точного выражения $V_f(\sigma)$, вычисленного по формуле (13) при $k_f = 320$. В данном случае это значение отличается от значения, полученного по неправильной формуле (7), на 64%, откуда видно, что само применение формулы (7) могло приводить к значительным ошибкам в определении $F''(0)$.

Необходимо также обратить внимание на следующее обстоятельство. Линейный участок (14) кривой $V_h(\sigma)$ лежит за пределами рис. 1 в области x, в которой значения $h(x)$ составляют менее 1,5% максимального значения $h(0)$. В этой области в эксперименте $h(x)$ невозможно было бы отличить от фона некогерентного рассеяния, что лишило бы возможности построить истинно линейный участок графика $V_h(\sigma)$ при достаточно больших σ. Вместо этого при обработке экспериментальных данных за требуемый по теории метода линейный участок ошибочно приняли бы участок $V_h(\sigma)$, начиная от $\sigma = 0{,}008$, экстраполированный на рис. 1 штрих-пунктирной прямой и отсекающий отрезок, по которому нашли бы $\frac{1}{4}H''(0) = -10{,}40\cdot10^{-6}$, что заметно отличается от истинного значения $\frac{1}{4}H''(0) = -17{,}02\cdot10^{-6}$. Наклон этого отрезка $H'(0) = 2{,}4\cdot10^{-3}$ также отличается от истинного $H'(0) = 2{,}6\cdot10^{-3}$. При использовании этих неточных значений в формулах (11), (12) получается прямая *4* на рис. 2, по которой значения $F'(0) = 1{,}7\cdot10^{-3}$ и $\frac{1}{4}F''(0) = -3{,}6\cdot10^{-6}$ значительно отличаются от истинных значений (соответственно $2{,}0\cdot10^{-3}$ и $-9{,}76\cdot10^{-6}$).

Эта обработка выполнена по точным графикам $V_f(\sigma)$, в случае же экспериментальных данных ошибки были бы гораздо больше. Поэтому вызывает большие сомнения надежность применяемого критерия для выбора уровня фона ([10], [13], [16]) таким образом, чтобы зависимость $V_f(\sigma)$ получалась линейной. Как видно из приведенных примеров, вряд ли можно рассчитывать на получение истинно линейного участка в доступной для измерений области $V_f(\sigma)$, а полученные в работах ([10], [13], [16]) линейные участки, скорее всего, были ложными, аналогичными прямой *4* на рис. 2.

Отсюда видно, что даже при использовании правильной формулы (12) к результатам, полученным этим методом, следует относиться с большой осторожностью.

Хотя в данной работе используются распространенные представления и математический аппарат трансформант функций Фурье из уравнения (4), заданных на всей оси ([1-21]), проведенный нами аналогично ([22]) учет физических ограничений в этих представлениях не изменяет выводов данной работы.

Украинский научно-исследовательский
институт металлов
Харьков

Поступило
24 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. Tournarie, C. R., 242, 2161 (1956). [2] A. J. C. Wilson, Proc. Phys. Soc. London, 78, 249 (1961). [3] A. J. C. Wilson, Nature, 193, № 4815, 568 (1962). [4] A. J. C. Wilson, Proc. Phys. Soc. London, 80, 286, 303 (1962). [5] A. J. C. Wilson, Norelco Rep., 9, № 3 (1962). [6] A. J. C. Wilson, Proc. Phys. Soc. London, 81, 41 (1963). [7] A. J. C. Wilson, ibid., 82, 986 (1963). [8] A. J. C. Wilson, Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry, 1963. [9] A. J. C. Wilson, X-Ray Powder Diffractometry Advanced Methods of Crystallography, London, 1964, p. 221. [10] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, Crystallography and Crystal Perfection, London, 1963, p. 207. [11] F. W. Willets, J. Appl. Phys., 16, 323 (1965). [12] E. N. Aqua, Acta crystallogr., 20, 560 (1966). [13] J. I. Langford, J. Appl. Crystallogr., 1, 48 (1968). [14] Я. Д. Вишняков, А. Н. Иванов, М. Н. Перегудов, Кристаллография, 13, 1093 (1968). [15] N. W. Grimes, R. J. Hilleardt et al., Proc. Phys. Soc., 1, 663 (1968). [16] R. J. Hilleard, J. A. Webster, J. Appl. Crystallogr., 2, № 5, 193 (1969). [17] E. F. Bertaut, Acta Crystallogr., 3, 14 (1950). [18] B. E. Warren, B. L. Averbach, J. Appl. Phys., 21, 595 (1950). [19] В. В. Куколь, Физ. тверд. тела, 4, 724 (1962). [20] А. Г. Хачатурян, Кристаллография, 5, № 3, 534 (1960). [21] A. Fingerland, Czechosl. J. Phys., 10, № 3, 253 (1960). [22] В. В. Куколь, Кристаллография, 8, № 5, 812 (1963).