

纪尼叶聚焦相机——一种提高分辨率的衍射装置

魏 明 秀

(中国有色总公司矿产地质研究院)

X射线粉末衍射法已有很长的历史。在近十至十五年内，计算机应用的结果，使得粉末法在粉末图谱指标化和晶胞参数精细测定等方面均有较大的进展，可以取得更多更深的结构信息。粉末数据现代计算方法的基础是粉末图谱的分辨率和衍射角测量的精确度。怎样获得高质量的粉末数据？采用纪尼叶聚焦照相技术看来是一种很好的手段。

一、记录面网间距的方法

记录X射线粉末衍射的面网间距有两种常用的方法：（一）X射线源与德拜相机联用，用X光胶片记录；（二）X射线源与衍射仪的测角仪联用，用核物理的电子仪器记录。尽管后者比前者多数情况是改善了相分析的分辨率和精确度，然而，两者都以非单色光作为光源，由于连续波散射的背景都相当高，因而影响其检测限。主辐射的K系还包含 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 及 $K\beta$ 三种特征波长。在结构分析中，只有 $K\alpha_1$ 线是有用的，因此，高精度的结构分析需要尽可能消除其他波长的干扰和影响，于是在X射线源与记录装置之间用单色器来获得严格的单色辐射就十分有必要了。纪尼叶聚焦相机就是采用这种工作原理的X射线衍射装置。

纪尼叶聚焦相机有几种。最常用的一种也称X射线单色四重聚焦相机^[1]。它属于半聚焦的纪尼叶-德沃尔夫(Guinier-De wolff)型相机，目前，我国已经能生产它。另一种采用全聚焦单色器，称为纪尼叶-黑格(Guinier-Hägg)型相机，在近几年才问世。如果和自动扫描测微光度系统联用，就可获得一张有线形的强度分布图形。这对于进行物相定量分析和Rietveld方法的研究是十分方便的。

二、工 作 原 理

纪尼叶聚焦相机由单色器和相机盒等部分组成(图1)。纪尼叶相机由下列部分构成(照片1)：

1. 单色器

单色器利用弯曲的单晶片的聚焦作用，把球面发散的特征辐射聚拢，使其精细地聚焦成一条线象。单色器可分为全聚焦单色器与半聚焦单色器。

将按一定切向的石英晶片弯曲成半径为 r （与聚焦圆的直径 $2R$ 相等）、再使其内侧一面磨制成曲率为 R 的一种弯曲晶体，这就是纪尼叶-黑格相机全聚焦单色器的基本形式。

为了适应各种靶材的辐射波长，必须配用一系列半径的全聚焦单色器。只用一块晶片，弹性弯曲成所选定的不同靶材要求的曲率半径 $r(2R)$ ，虽然它与聚焦圆的贴合不够严密，但实践证明这类半聚焦弯晶体仍能达到十分良好的单色效果，这就是纪尼叶-德沃尔夫相机半聚焦单色器的基本形式。

单色器的调节必须满足：（1）“X射线源S、分光晶体N及聚焦象D必须位于同一聚焦上”——笔者称之为聚焦第一条件；（2）“X射线源、分光晶体及聚焦象的位置排列必须满足X射线的入射角等于反射角的布拉格条件”——笔者称之为聚焦第二条件。由此可知，源到晶体中心的距离为 $SN=2R\sin\theta$ ，源到聚焦象的距离为 $SD=2R\sin2\theta^{[2]}$ 。

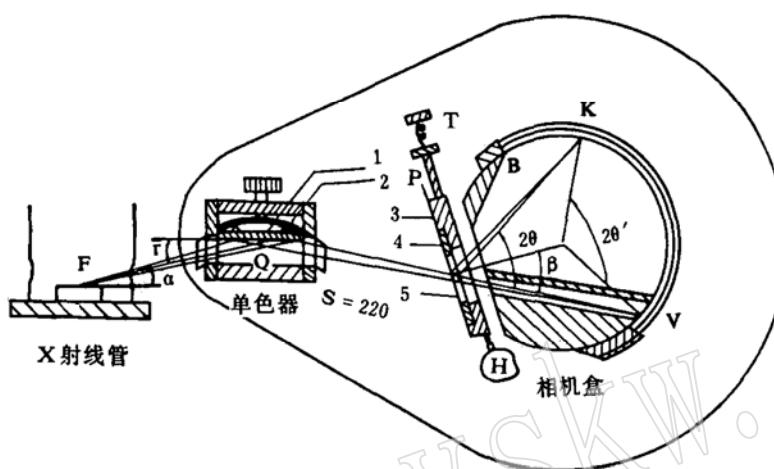


图 1. 纪尼叶相机聚焦原理示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the principle of Guinier type focusing camera

1—单色器晶体；2—弹性金属片；3—样品架；4—一样品板；5—样品；F—X光源； α —X光出射角； γ —反射面与晶体平面夹角；V—零标记；B—底片； $\beta=30^\circ$ ；K—橡皮带；P、H、T—分别表示样品平动机构

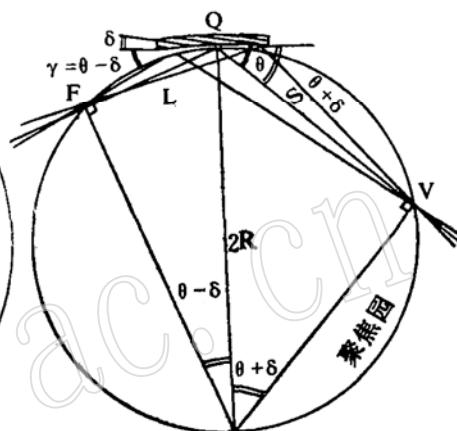


图 2. 石英单色器原理图

Fig. 2. Schematic diagram of quartz monochromator

为了缩短光程，特将单色器Q至X光管焦斑F的距离减小，纪尼叶-德沃尔夫相机具备一片特制的石英晶片，其表面与衍射晶面 $(10\bar{1}1)$ 切割成特定的角度 δ 。当晶片弯成曲率半径 $2R$ 时，并使晶片中心Q、焦斑F和衍射线汇聚点V都同在半径为 R 的聚焦圆上（图2），由焦斑到晶片中心的距离 $L=2R\sin(\theta-\delta)$ ；由晶片中心到汇聚点的距离 $S=2R\sin(\theta+\delta)$ ，在此 θ 为衍射角。由此可见， $S>L$ 。 S 为固定值（220毫米）， δ 角为 4.5° （适用于管靶Cu—Cr）。

单色器可绕 θ 角转动。晶片的曲率半径 $r(2R)$ 由压在晶片两端的一个具有弹性金属片的曲率调节机构来实现，以满足针对Cu、Fe、Co、Cr不同靶的聚焦条件。

2. 相机盒

按照透射式塞曼-巴林（Seemann-Bohlin）型聚焦相机原理设计的相机盒，直径为114.6毫米。

纪尼叶相机的衍射线的聚焦几何条件有如下要求：X射线源（在此为虚象）、试样的衍射晶面与衍射线的聚焦象都必须在半径为57.3毫米的聚焦圆上。胶片紧贴在聚焦圆柱

的壁上，即相机盒的圆周上。样品架平动的位置恰好与聚焦圆相切（图1）。

单色器与照相机的联用使之起双重聚焦的作用。在双晶X射线衍射的术语中，将晶片的入射线与试样的衍射线在晶片与试样中心连线的同侧的排列方式称（+，+）排列，而异侧的排列方式则称（+，-）排列。为使 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 双线的距离缩短或重合，应采取（+，-）排列。若样品平面法线与入射线QV的夹角 β 为 30° ，则可算出底片上V点处 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 线的分离距离 $\Delta L = S \cdot \Delta\theta' / \cos\beta$ 。对Cu靶而言， $\Delta\theta' = 0.034^\circ$ ，则 ΔL 为0.149毫米。这就是零标线 $K\alpha$ 双线的分离距离。在试样处 $K\alpha$ 双线的分离距离 $\Delta a = (S - 2r\cos\beta) \Delta\theta' / \cos\beta$ ，在此 r 为相机盒半径。入射的X射线QV中 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 对样品同一点的衍射也形成分离的两条线，其分离距离 $\Delta b = 4r\Delta\theta_a - 2r\Delta\theta'$ ，在此， $\Delta\theta_a$ 是在样品的某衍射角 θ 处 $K\alpha$ 双线的衍射角之差，即 $\Delta\theta_a = \Delta\lambda_a / \lambda_a \cdot \tan\theta$ 。由此可见，胶片上某一衍射角 θ 处实际的 $K\alpha$ 衍射线分开距离为：

$$W_a = \Delta a - \Delta b = r \cdot \frac{\Delta\lambda_a}{\lambda_a} \left[\frac{s \cdot \tan\theta'}{r \cdot \cos\beta} - 4 \tan\theta \right].$$

聚焦相机在设计时考虑使得在某一衍射角 θ_0 处 $K\alpha$ 双线完全重合，这时 $\Delta a_0 = \Delta b_0$ ，即 $\tan\theta_0 = S \cdot \tan\theta' / 4r \cdot \cos\beta$ 。譬如说，可选 $\theta_0 = 15^\circ$ （对Cu靶而言）。

实际应用表明，几乎在纪尼叶相机衍射角有效范围内， $K\alpha$ 的分离距离 W_a 为零或者非常接近于零值。因此，本方法具有使 $K\alpha$ 双线重合的特点。

三、分辨率与 d 值准确度

相机分开面网间距近乎相同的点组面网衍射线的能力($d/\Delta d$ 值)一般称为分辨本领。德拜相机的分辨本领为：

$$\frac{d}{\Delta d} = \frac{-2R}{\Delta S} \cdot \tan\theta$$

式中， d 为平均面网间距， Δd 为两组面网间距的差值，而 ΔS 则为底片上两根衍射线刚能被分辨开的距离。显然，分辨本领与相机直径 $2R$ 成正比。

塞曼-巴林聚焦相机的分辨本领为：

$$\frac{d}{\Delta d} = \frac{-4R}{\Delta S} \cdot \tan\theta$$

纪尼叶相机盒直径为114.6毫米，因此分辨本领是直径57.3毫米德拜相机的4倍。

衍射线宽度和两根 d 值接近的可分辨的最小分裂距离是实验中所关心的问题。据德沃尔夫对常见化合物纪尼叶相机衍射数据所作的统计，正常结晶物质衍射线的宽度约为 0.05° (θ)；两根分裂距离小至 0.02 — 0.04° (θ)的衍射线，尽管两者强度可能相差甚远，仍能明晰地测量之^[3]。笔者应用Nonius的Guinier-II型及国产XDSJ-821型相机所作的大量实验结果都证实了这一点。根据测微光度计测量的结果，发现其谱线的峰形宽度通常也比衍射仪的峰宽减少 $30\sim50\%$ 。

为了比较这两种方法的分辨率，用石英粉末样品，选择Cu靶辐射，衍射仪在 2θ 为 67° — 69° 之间阶梯扫描的结果如图3(a)所示。衍射仪记录了5条可分辨峰值的衍射线： $122\alpha_1$ 、 $122\alpha_2$ 、 $203\alpha_1$ 、 $203\alpha_2 + 301\alpha_1$ 和 $301\alpha_2$ 。相对于 $203\alpha_1$ 、 $301\alpha_2$ 之距为 0.17° ，而 $203\alpha_2$ 之距

为 0.19° ，即使衍射仪调到最佳状态也无法将 $301\alpha_1$ 与 $203\alpha_2$ 分开。这种峰形的重叠与拟合现象（图中实线为测量值）对真实峰的分解位置与强度（虚线）都将产生误差。纪尼叶法的优点如图3(b)所示，它没有 $K\alpha_2$ 峰的分量，减少了谱线的重叠，故就指标化和结构解析的工作来看，纪尼叶-黑格聚焦相机总是比较成功的。只要分辨率和背景值都调至最佳状态，衍射仪也可满足此要求。而德拜相机则不能满足这一要求。

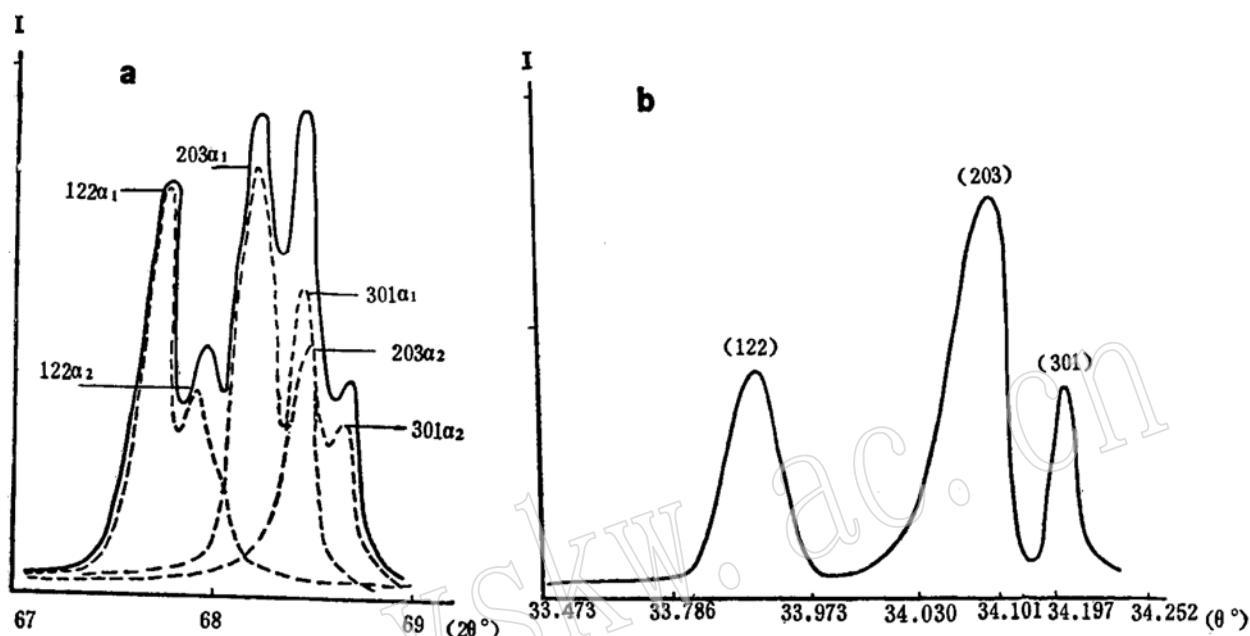


图 3. 在衍射仪与纪尼叶-黑格相机上记录的石英三个峰的比较
(a. 衍射仪; b. 纪尼叶-黑格相机)

Fig. 3. Comparison of two ways of recording three reflections of quartz by Guinier-Haegg camera and diffractometer: (a) diffractometer, (b) Guinier-Haegg camera

在纪尼叶照相中，面网间距数据用特定靶材的 d 值尺来测量。其准确度要求大部分 θ 角区域衍射线位置偏差不大于 $0.05^\circ(\theta)$ ，比通常的 57.3 毫米德拜相机的测量精度可提高 4 倍。但由于样品位置不易与聚焦圆严格相切、底片不能很好紧贴在相机盒壁等原因，而使 d 值的准确度不够高。因此，对于高精度的工作需加内标，并在比长仪上测量。

内标物质有 Si、NaCl、W、 α -SiO₂ 等。在用硅内标法时，待测物的粉末图谱将出现 5 条硅衍射线（对 Cu 靶）。用 5 条硅的测量 u 值对计算 θ 值标绘，便可作出该衍射图谱的定度曲线。如果要求的准确度较此种图解法为高，则可将定度的数据用分析法处理，写成以下方程形式： $\theta = K_1 u + K_2$ ，式中 K_1 和 K_2 为常数，可用最小二乘法来确定这些常数的数值。

一定量的硅内标加入后会使样品的衍射强度降低，而且还可能造成谱线的重叠。笔者在此提出一种加微量硅内标的校正方法。即：使硅加入的量在 1% 以下，这样只出现一条硅的最强衍射线 d_{111} （或前三条线）。由于纪尼叶相机的分辨率很高，一般不会出现为待测物衍射线重叠的可能。由此，这条内标线既起到了塞曼-巴林型相机的“刀口影像”的作用，校正了底片收缩及相机盒半径制造误差，同时，作为内标线，又可校正样品吸收及样品位置不严格正切聚焦圆的误差。笔者假设把以上所有误差近似地作为一项相机半径误差，则

表 1. 硅的理论 θ 值与实测 u 值的比值Table 1. Theoretically calculated θ and experimental u values for Si

hkl	111	220	311	400	311	平均
	纯 硅				Cu 辐射	
理论 θ	14.22	23.65	28.06	34.56	38.185	
实测 u	14.275	23.74	28.18	34.69	38.345	
比值	0.9961	0.9962	0.9957	0.9962	0.9958	0.9960
	白云石的硅内标				Cu 辐射	
理论 θ	14.22	23.65	28.06			
实测 u	14.30	23.775	28.20			
比值	0.9944	0.9947	0.9950			0.9947
	钾长石的硅内标				Fe 辐射	
理论 θ	17.98	30.275	36.24			
实测 u	18.06	30.40	36.40			
比值	0.9956	0.9959	0.9956			0.9957

每条硅内标衍射线的理论计算 θ 值与测量值 u 之比值应该十分接近，近似为常数。大量的实验结果证实了这一点（见表1）。由表可见，用第一根线的比值代替平均值相差是不大的。如果不校正，则系统误差相当大。当然，有条件拍摄多条内标线，平均比例常数会比单根线比值可靠些。

用比长仪重复测量纪尼叶底片较为清晰的一条衍射线，其读数误差可在0.02mm内，即其角度读数误差相当于 $0.005^\circ(\theta)$ 。但高 θ 角部分上、下两条衍射图的线是对称倾斜的，故测量 d 值的准确度有所下降。

四、应用与特点

纪尼叶聚焦照相是提高X射线衍射数据质量的一种颇为有效的方法。它在X射线物相分析工作中可起以下重要的作用：

1. 提高了探测限

X射线经单色器分光后，除去了连续谱、 λ_β 的干扰，降低了底片的背景。若加上抽真空装置，克服空气漫散射的影响，则效果更佳。通常，试样中含很少量的杂质谱线均会在图谱中显出，检测限达到了0.5%。因此，可用于作分析物质的纯度检查。非单色光源的其它两种方法检测的灵敏度很差。衍射仪记录的背景波动，难于区分是否存在杂质谱线。当然，这里是指结晶度良好的杂质而言。衍射仪也只指一般水平的仪器。

2. 改善了分辨率

如前所述，纪尼叶相机的有效半径之大，加上 $K\alpha$ 双线在较大的 θ 角范围内几乎重叠，所以分辨率较高。为了测定钾长石的有序度，用光学显微镜及费氏台观察呈均一相的钾长石，通过纪尼叶照相检查是包含最大微斜长石(K)、低钠长石(Na)及石英(Q)三相的隐条纹长石(表2)。用日本 DMAX-ⅢA型衍射仪测定的结果也是如此，只是纪尼叶法测得的衍射线比它增加了20%以上。表中标有下划线的 d 值表示衍射仪未能检出的遗漏

表 2. 隐条纹长石的X射线粉末衍射数据*

Tab. 2. X-ray diffraction data of crypto-perthite

编 号	天 768			最大微斜长石 ⁽⁴⁾		低钠长石 ⁽⁴⁾	
	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>
1	(110) K	6.735	20	6.736	6		
2	(020) K	6.475	40	6.477	4		
3	(020) Na	6.391	10			6.376	4
4	(111) K	5.928	20	5.923	6		
5	(111) K	5.800	15	5.800	4		
6	(021) K	4.598	10	4.603	4		
7	(201) K	4.224	100	4.213	76		
8	(201) Na	4.026	80			4.027	93
9	(111) K	3.973	20	3.984	17		
10	(111) K	3.924	20	3.924	8		
11	(111) Na	3.856	30			3.854	15
12	(130) K	3.828	40	3.831	44		
13	(111) Na	3.773	20			3.777	39
14	(130) K	3.705	40	3.704	46		
15	(130) Na	3.656	30			3.658	41
16	(221) K	3.597	20	3.595	13		
17	(131) K	3.574	10	3.566	6		
18	(11, 12) K	3.482	70	3.484	40		
19	(112) K	3.470	70	3.466	29		
20	(220) K	3.371	50	3.368	67		
21	(101) Q	3.344	40				
22	(202) K	3.293	100	3.286	73		
23	(220, 002) K	3.242	100	3.253 3.247	61 100		
24	(202) Na	3.215	40			3.214	72
25	(002, 040) Na	3.191	60			3.194	100
26	(220) Na	3.158	20			3.188	60
27	(131) K	3.031	30	3.033	33		
28	(131) K	2.956	40	2.954	42		
29	(041) Na	2.927	10			2.928	18
30	(041) K	2.904	40	2.907	19		
31	(041) K	2.893	30	2.889	13		
32	(131) Na	2.856	5			2.862	15
33	(132) K	2.781	20	2.782	11		
34	(132) K	2.756	30	2.755	16		
35	(132) Na	2.639	5			2.637	11
36	(241) K	2.613	30	2.616	21		
37	(312) K	2.587	20	2.581	13		
38	(241) Na	2.568	10			2.562	21

* $d > 1.57$ 共有86条衍射线，为了节约篇幅，未列全。

线，其原因由谱线重叠或检测限低所致。而德拜法的分辨率一般是最差的。

3. 准确的 d 值

用笔者上述的底片校正方法，在比长仪上精确测定 d 值，对同一个样品（白云石38—87）两次制样、两次测量纪尼叶底片的 d 值，分别用叠代修正法程序计算的结果如下¹⁾：

第1次： $a=4.8181\text{ \AA}$, $c=16.062\text{ \AA}$

第2次： $a=4.8180\text{ \AA}$, $c=16.060\text{ \AA}$ 。

对比白云石与铁白云石的晶胞参数²⁾，说明它属于含铁白云石（白云石 $a=4.807\text{ \AA}$, $c=16.01\text{ \AA}$ ；含铁白云石-铁白云石 $a=4.815-4.830\text{ \AA}$, $c=16.06-16.20\text{ \AA}$ ）。据上述晶胞参数计算的 $d_{104}=2.8933\text{ \AA}$ ，可查得 $\text{FeCO}_3+\text{MnCO}_3$ 为15.5%，与化学分析结果16.2%相符。纪尼叶法四张衍射图对比可直观地判断固溶体是否存在，由此弥补国际粉末衍射卡数据无法查定固溶体系列的缺陷。

应用纪尼叶方法可以进行许多精细的研究。例如，矿物多形的变化。辉钼矿往往由不同比例的2H和3R多形组成，用纪尼叶法可以清晰地显示由于多形变化而引起的许多弱线。笔者的实验表明，它对于长石结构状态的测定也是行之有效的。通过吉林天宝山花岗岩一系列钾长石的测定，发现纪尼叶方法与衍射仪方法的结果总是比较吻合的。如测定 ΔZ （单斜有序度）及 ΔY （三斜有序度），对于天767、天768、天754等样品，测定结果为： $\Delta Z=0.87, 0.92, 0.90$; $\Delta Y=0.91, 0.89, 0.76$ ，分别与衍射测定结果²⁾比较接近。而与光学方法（费氏台）测定的结果有的相差甚远，其原因是隐条纹长石在光性上往往显示均一相长石的光学性质。鉴别条纹长石需用高分辨的X射线衍射装置，如用纪尼叶照相法较为有效。对于钾长石的成分测定，也出现类似情况。利用201面网间距的精确测定得出钾长石中钠长石的含量，对以上样品笔者测定的结果分别为：Or 93, Or 86.5, Or 97。表明这些隐条纹长石可能是由高温长石的母体出溶为两个较纯的相：最大微斜长石相与低钠长石相。由其它方法测定却是两相平均成分的结果。

4. 有利于指标化

纪尼叶法在解决粉末衍射中谱线易重叠与分辨率低等问题上前进了一大步。对于结构未知、尤其衍射线密集的低对称型矿物，在相同 θ 角区域内（如 $\theta<42^\circ$ ），纪尼叶法总是比其它方法检测的衍射线多，不但发现较多的弱线，而且 d 值较准，故利用近代结晶学计算程序可指标的矿物将越来越多。如果把纪尼叶方法与衍射仪结合起来，首先用纪尼叶照相尽可能地收集所有衍射线的数目，尤其不使低角度的弱线漏掉，然后用衍射仪校正强峰的精确位置及强度，笔者相信这样会使粉末图的指标化工效果更佳。

5. 其它优点与不足

纪尼叶相机的低角盲区小，可摄照大面网间距的矿物。调好了盲区可距零标线4毫米，相当 $\theta=1^\circ$ ，对于Cu靶， $d=45\text{ \AA}$ 。可一次摄取四个试样，与直径57.3毫米的德拜相机比，所需拍照时间相差不多，故效率高2至3倍。窗口利用率高。用样量比衍射仪大为减少，用5毫克左右即可制定很理想的薄样品。

但纪尼叶方法在应用中仍存在一些不足之处：在分析强度上、记录峰形变化、择地有

1) 魏明秀，康忠明，1985，使Q函数求解低对称晶系矿物晶胞参数的叠代修正法。岩石矿物，待刊。

2) 金尚麟，1983，地质与勘探。第1期，24-30页。

选扫描一些区域以及在速度上与衍射仪相比，都较为逊色，从角度记录的机械精度及自动化程度上也是衍射仪占优势。但是，凡是衍射仪上能进行的在纪尼叶相机上也能进行。

德拜方法在解决未知结构测定工作中似乎是最弱的手段，然而在以下三方面也有不可忽视的长处：（1）用样量可极少（少于1毫克）；（2）可摄取一张完整的、 $0-90^\circ(\theta)$ 的粉末衍射图谱；（3）若晶系已知，对于等轴或中级晶系作晶胞参数的精细测定工作精度也可相当高，当然是利用了高角度的衍射线。因此，德拜照相法是不会被人们放弃的。目前，还出现了一种利用纪尼叶相机获得的单色X射线作德拜相机光源的方法^[6]，从而降低了德拜照片的背景，改善了其检测限。这样把两种方法的优点结合起来，从而，使X射线粉末衍射的效果得到改善。

参 考 文 献

- [1] 郭常霖等, 1981, X射线单色四重聚焦照相机及其应用。物理, 第10卷, 第8期, 482—488页。
- [2] 魏明秀, 1983, X射线谱仪的一种新调焦结构。仪器仪表学报, 第4卷, 第3期, 289—294页。
- [3] De Wolff, 1957. On the determination of unit-cell dimensions from powder diffraction patterns. *Acta. Cryst.*, vol. 10, p.590—595.
- [4] I. Y. Borg, et al., 1959. Calculated X-ray Powder Patterns for Silicate Minerals. *Geol. Soc. Amer.*, p.629—677.
- [5] W. A. Deer et al., 1962. Rock-Forming Minerals, vol. 5, p.278—302, Longmans.
- [6] 纪英如等, 1984, 利用纪尼叶相机获得的单色X射线作德拜相机光源的效果。物理, 第13卷, 第10期, 622—623页。

Guinier-Type Focusing Camera—an X-Ray Diffraction Device with High Resolution

Wei Mingxiu

(Research Institute of Geology for Mineral Resources, CNNC, Guilin)

Abstract

Based on a study of the X-ray optics of the monochromator, of Guinier-type focusing camera, the important role of this kind of camera in improving the resolving power for X-ray diffraction patterns is analysed. It is considered that the improvement in resolution was resulted from the following considerations: (1) the monochromator is made to reflect only the α_1 -component of the $K\alpha$ doublet; (2) the efficient radius is much increased and the spectral line widths are much reduced by using of the focusing camera; and (3) the effect of combination of $K\alpha$ doublet is due to the arrangement of the monochromator corresponding to the focusing camera in the form of the (+, -) model, based on the conception of double crystal diffraction.

Experiments showed that Guinier focusing monochromator camera is characterized by high sensitivity and resolution and more accurate d-values, thus greatly promoting the "indexability" of a Guinier pattern. By comparing the techniques of Debye-Scherer camera and diffractometer, the advantages of the monochromator technique is emphasized, and some experimental methods for obtaining d spacings of high precision are proposed.