

有军备控制专栏, 现在已经有了国际性的专业杂志 *Science and Global Security*, 这标志着军备控制物理学的研究已经走向一个新的阶段。

[1] Report to the American Physics Society of the Study Group on Science and Technology of Directed Energy Weapons, (1987).
 [2] 杜祥琬等, 制止空间武器—军备控制的紧迫任务, 中国核情报所, (1990), CNIC-00401.
 [3] D. Schroerer, Science, Technology, and the Nuclear Arms Race, John Wiley & sons New York, (1984), 95
 [4] R. P. Turco et al., *Science*, 222(1983), 1283.
 [5] P. L. Chrzanowski, Energy and Technology Review, Uni. of California, (1987), UCRL-52000-87-1-2.
 [6] R. Z. Sagdeev and A. A. Kokoshin, *Selected Readings*

in Arms Control & Disarmament, 9(1990), 12.
 [7] A. M Saperstein and G. Mayer-Kress, *J. of Conflict Resolution*, 32-4(1988), 638.
 [8] Report of the OTA on Seismic Verification of Nuclear Testing treaties, (1988), 050888. OTA
 [9] S. Fetter et al, *Science & Global Security*, 1(1990), 225.
 [10] S. Fetter et al., *Science & Global Security*, 1(1990), 323.
 [11] 同[3], 287.
 [12] T. H. Braid, *Science & Global Security*, 2(1990), 59.
 [13] A Study Group Report to the Federation of American Scientists, Laser Asat Verification, (1991).
 [14] Du Xiangwan et al., XLI-C15, 41st Pugwash Conference on Science and World Affairs, 17—22, September, 1991, Beijing, China.
 [15] D W Hafemeister, *Science & Global Security*, 1(1989), 73.
 [16] T. B Taylor, *Science & Global Security*, 1(1989), 1.

同步辐射 X 射线和中子粉末衍射及 Rietveld 精化 (I)

杨传铮¹⁾²⁾ 谢达材³⁾ Jonh M. Newsam²⁾

把 Rietveld 精化方法用于处理同步辐射 X 射线和中子粉末衍射数据, 使得粉末试样的结构研究有很大发展。本文在简要介绍两种粉末衍射法和 Rietveld 方法之后, 用实例描述它们在结构精化、解未知结构、沸石、有关微孔材料及磁结构材料测定中的应用。

一、引言

粉末衍射是一种经典的、应用十分广泛的衍射技术, 就材料的结构表征领域中的应用可概括为: (1)物相鉴定和相平衡; (2)点阵参数的精确测定; (3)结构精化; (4)解未知晶体结构; (5)相变; (6)粒子大小、应变和堆垛无序; (7)织构和择优取向; (8)反应动力学; (9)磁结构等。与一般的 X 射线源相比较, 由于同步辐射 X 射线具有: (1)高强度, 即高亮度, 比 60kW 旋转阳极 X 射线源发出的特征辐射强度及连续辐射强度高 3~6 个量级; (2)波谱范围宽而连续; (3)高度偏振; (4)有时间结构, 因此在材料的结构研究中已广泛应用^[1,2]。然而从表 1 的比较可知, 同步辐射 X 射线和中子衍射各有特

点, 且相互补充。目前, 同步辐射 X 射线和中子粉末衍射技术都有新的发展, 在结构精化、解未知结构及磁结构测定等方面取得许多新进展。本文结合工作实例简介同步辐射 X 射线和中子粉末衍射术及其在结构测定中的应用。

表 1 同步辐射 X 射线与中子射线的比较

| | 同步辐射 X 射线 | 中子射线 |
|------|--|---|
| 波的性质 | | |
| 波长 | 波谱连续分布, 能用晶体单色器选择 | |
| 能量 | $h\nu = 10^{18} h(1 \text{ \AA}) \approx 12 \text{ keV}$ | $\frac{1}{2} m v^2 \approx 10^{18} h(1 \text{ \AA}) \approx 12 \text{ meV}$ |

1) 中国科学院上海冶金研究所, 上海 200233.
 2) Biosym 技术有限公司, San Diego 加利福尼亚.
 3) 宾夕法尼亚大学, Philadelphia 宾州.

续表

| | 同步辐射 X 射线 | 中子射线 |
|--------|-----------------------------------|---|
| 电性 | 不带电 | 不带电,但有 $\frac{1}{2}$ 自旋和 $\mu_m = -1.9132$ 磁矩 |
| 散射 | | |
| 散射体 | 电子 | 核和原子磁矩 |
| 散射因子 | $f \propto Z$ | $F^2 = F^2_{核} + \frac{2}{3} F^2_{磁}$ |
| 散射强度 | ~ 1 | b 与核结构有关 10^{-2} |
| 同位素效应 | 无 | 有 |
| 磁散射 | 很弱 | 对过渡族元素、稀土元素及其合金很强 |
| 空气吸收 | 小 | ~ 0 |
| 结构分析 | | |
| 实验方法 | 固定波长衍射和能量色散衍射 | 固定波长的衍射和脉冲源的飞行时间 (TOF) 术 |
| 轻原子位置 | 鉴别困难或不可能 | 能鉴别 |
| 近邻原子位置 | 分辨困难或分不开 | 能分开 |
| 磁结构测定 | 较难 | 容易 |
| 粉末花样分辨 | $\frac{\Delta d}{d} \leq 10^{-4}$ | 一般 3×10^{-3} , 高达 5×10^{-4} |
| 粉末花样线形 | 准-Voigt 函数型 | 高斯型 |
| 试样量 | 小晶体或微晶 较少粉末 | 较大单晶 较多粉末 |
| 试样吸收 | 较大 | 除 B, Cd 等外均很小 |
| 穿透能力 | 低 | 高 |
| 辐射效应 | 无残余辐射 | 有寄生辐射 |
| 辐照损伤 | 不能忽略 | 可忽略 |

二、同步辐射 X 射线和中子粉末衍射术

1. 同步辐射 X 射线粉末衍射 (PSXD)

同步辐射 X 射线源主要由电子贮存环或同步加速器产生。图 1 是美国 Brookhaven 国家同步辐射光源 (NSLS) 的平面示意图。电子经直线加速器加速送入回旋加速器继续加速, 达到所要求的能量后注入电子贮存环。这里有 X 射线和真空紫外 (VUV) 两个贮存环, 前者能量为 2.5 GeV, 它有 30 个出口约 80 条线束可供用户使用。图 2 为 NSLS 的 X10A 线束上的粉末衍射实验装置图, 原线束经镜子全反射聚焦射入双晶单色器上, 获得的单色 X 射线经试样衍射后由闪烁探测器接收。有时在试样和

探测器之间增设一晶体分析器。这种高分辨率的粉末衍射术的分辨率比通常的 X 射线粉末衍射高得多^[1]。

2. 高分辨率粉末中子衍射术^[3]

供散射和衍射用的中子源有两种主要类型: 反应堆中子源和高速质子轰击重金属靶的脉冲中子源。图 3 和 4 分别示出两者。由图 3 可见, 一个反应堆可提供热中子、冷中子和辐照用的中子束。预加速的质子流经线性加速器和回旋加速器后, 引出高能质子轰击靶子而产生中子(见图 4)。中子的产率随轰击离子束的能量增高而增加, 重元素的靶子能产生更多的中子。

一般的粉末中子衍射 (PND) 的分辨率为

$$\frac{\Delta d}{d} = 3 \times 10^{-3}$$

高分辨中子衍射可达 5×10^{-4} 。目前世界上有三台高分辨粉末中子衍射仪: 英国 Rutherford-Appleton 实验室脉冲中子源的 ISIS, 法国 Laue-Langevin 研究所的 D-2B 和美国 Brookhaven 国家实验室的 H-1A。后者双晶单色器为 Ge(511), $\lambda = 1.5 \sim 2.0 \text{ \AA}$, $2\theta_M = 120^\circ$,

$$\frac{\Delta d}{d} \approx 5 \times 10^{-4}, 64 \text{ 个 He}^3$$

探测器分别安装在每 2.5° 的中心, 覆盖 $0 \sim 160^\circ$ 角范围, 如图 5 所示。

三、Rietveld 方法和最新的结构精化程序

1. Rietveld 精化方法^[4-6]

Rietveld 方法是对晶体结构大致已知的试样进行衍射花样拟合——结构精化, 使用包括峰位、强度和线形的全部数据。原理是最小二乘法, 即对函数

$$\Delta = \sum_i W_i \left[Y_{i, \text{观测}} - \frac{1}{K} Y_{i, \text{计算}} \right]^2 \quad (1)$$

求极小值。Y_i 为第 i 测量点的强度, K 反比于量的变化, 函数求和遍及衍射花样的测量点。比如, 分阶扫描阶宽为 0.02° , 扫描范围 $10 \sim 120^\circ$,

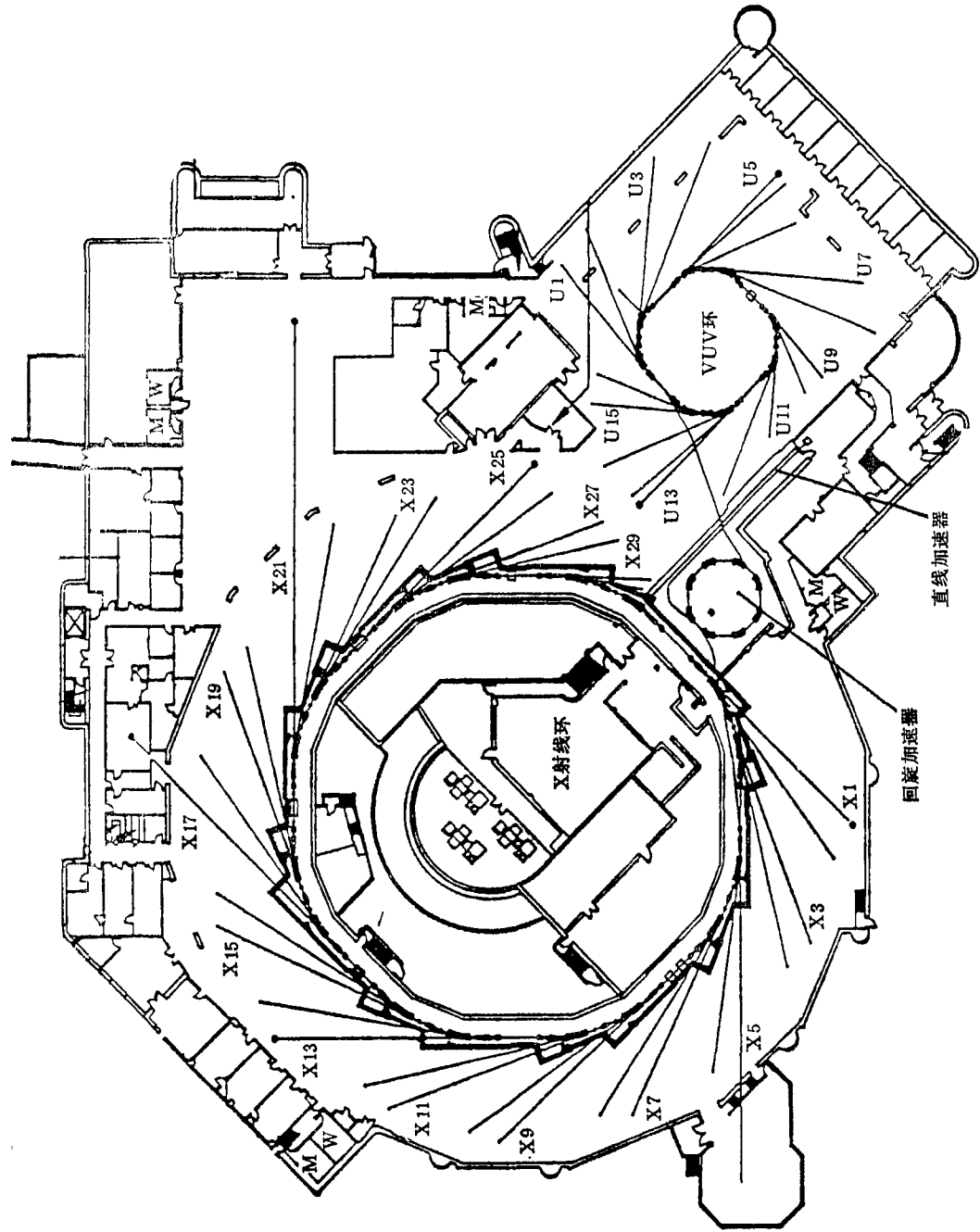


图 1 美国Brookhaven 国家同步辐射光源 (NSLS) 平面示意图

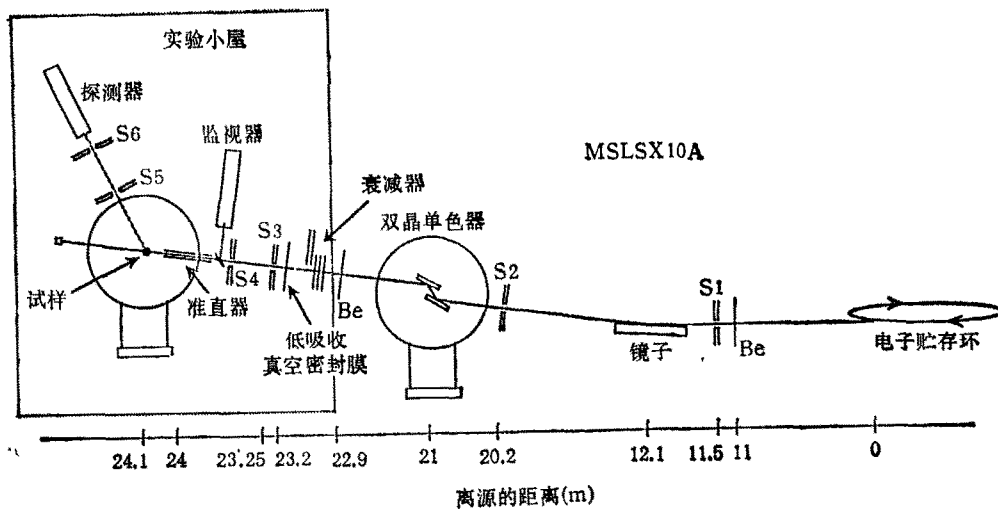


图2 NSLS的X10A粉末衍射术实验装置布置图

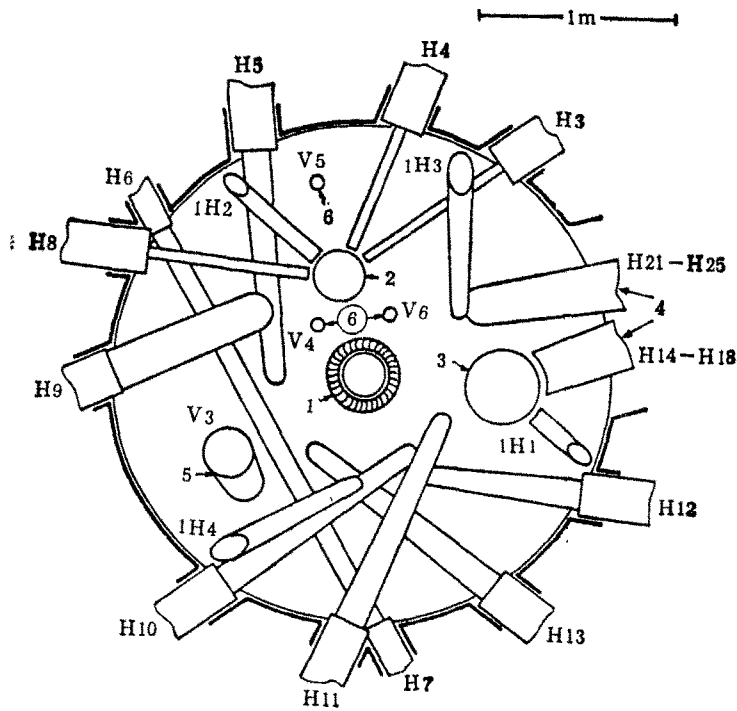


图3 法国Grenoble的HFR反应堆中子源的束管和慢化器位置
1.反应堆核芯; 2.热中子源; 3.冷源; 4.中子导管; 5.垂直束管; 6.为辐照用的充气口

共计5500个测量点。Rietveld的权重方法是

$$W_i = \begin{cases} \frac{1}{Y_{i\text{观测}}} & (\text{当 } Y_{i\text{观测}} > Y_{i\text{理论}}), \\ \frac{1}{Y_{i\text{理论}}} & (\text{当 } Y_{i\text{观测}} \leq Y_{i\text{理论}}), \end{cases} \quad (2)$$

$Y_{i\text{理论}}$ 为最低强度的四倍。

(1) 强度公式和线形函数

对于固定波长的衍射强度 $Y_{i\text{计算}}$ 能写为

$$Y_{i\text{计算}} = \frac{C_j L_k F_k^2}{H_k} \exp\{-4 \ln 2 [(2\theta_i - 2\theta_k)/H_k]^2\}, \quad (3)$$

$Y_{i\text{计算}}$ 是布拉格反射 k 对测量点 $2\theta_i$ 强度的贡献, j, L, F 分别为多重性因子、洛伦兹因子和结构因子, c 为试样和几何学有关常数, H_k 是

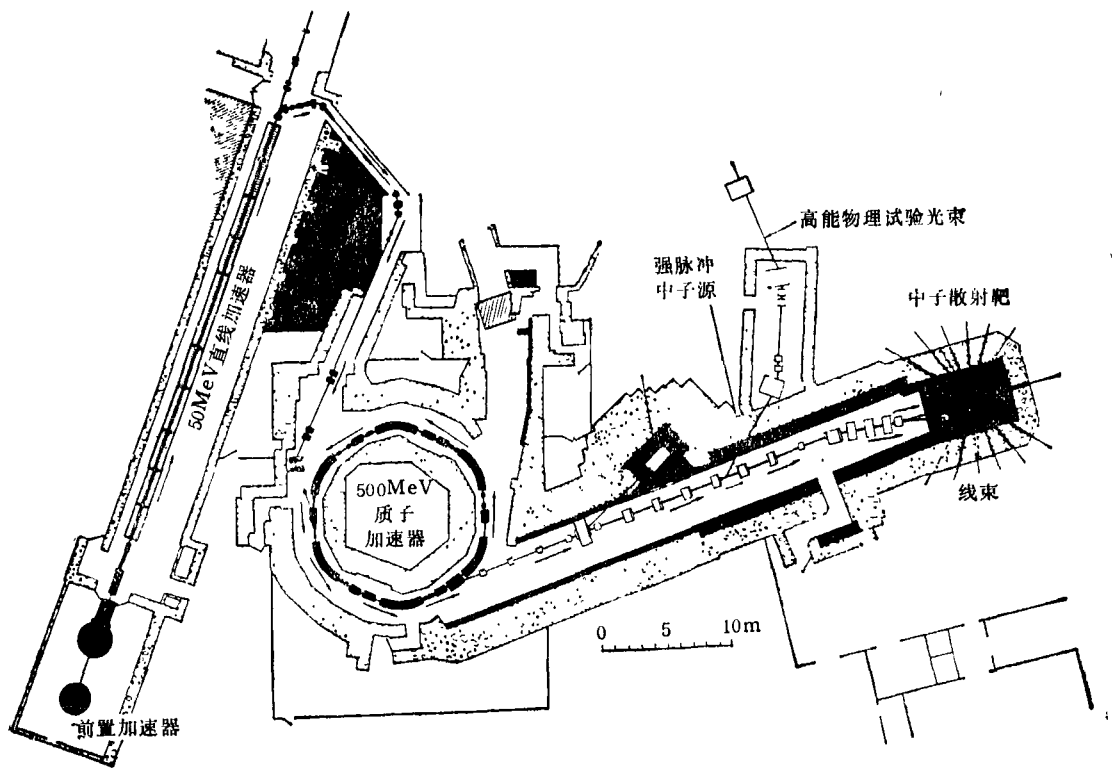


图4 美国 Argonne 国家实验室的强脉冲中子源 (IPNS) 加速器系统示意图

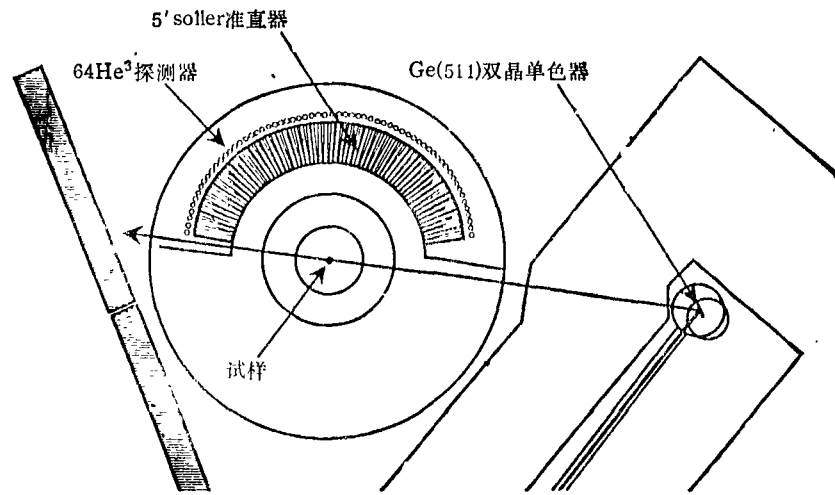


图5 美国 Brookhaven 国家实验室的高通量光束反应堆 (HFBR) H-1A 高分辨粉末衍射

峰的半高宽。

在一般情况下, $Y_{i\text{计算}}$ 可能是几个布拉格反射的贡献, 故强度公式可重写为

$$Y_{i\text{计算}} = \sum_k I_k A_{(2\theta_i, 2\theta_k)} f_{(2\theta_i, 2\theta_k)}, \quad (4)$$

物理

这里 $A_{(2\theta_i, 2\theta_k)}$ 是非对称修正项。

$$A_{(2\theta_i, 2\theta_k)} = 1 - SP(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / \tan\theta_k, \quad (5)$$

P 为非对称参数, $S = 1, 0, -1$ 分别对应于 $(2\theta_i - 2\theta_k)$ 为正、零和负数。 I_k 是 k 反射的

积分强度。 $f(2\theta_i, 2\theta_k)$ 称为线形函数，主要有下列两种类型：

高斯线形函数 (G 函数)

$$f(2\theta_i, 2\theta_k) = \exp \left[-\frac{4 \ln 2}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]; \quad (6)$$

洛伦兹线形函数 (L-函数)

$$f(2\theta_i, 2\theta_k) = \frac{1}{1 + \frac{4}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2}. \quad (7)$$

实验研究表明，一般的粉末中子衍射线形为高斯型，同步辐射 X 射线和高分辨中子衍射线型为准-Voigt 函数型 (V-函数)。

(2) 峰宽函数

对于中子衍射情况

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W, \quad (8)$$

U, V, W 为峰半高宽参数，它们能从实验测得三个衍射峰的半宽度拟合求得，并在随后被精化。对于同步辐射 X 射线衍射，准-Voigt 线型由高斯和洛伦兹两种合成，即

$$V = \alpha L + (1 - \alpha)G, \quad (9)$$

α 是可变的。高斯宽化为

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W + \frac{P}{\cos^2 \theta_k}, \quad (10)$$

其中 P 称谢乐系数。洛伦兹宽化为

$$H_k^2 = (X + X_c \cos \phi) / \cos \theta_k + (Y + Y_c \cos \phi) / \tan \theta_k + Z, \quad (11)$$

第一项和第二项分别表示谢乐宽化和应变宽化，并包括非对称系数 X_c, Y_c 。

(3) 剩余指数和标准偏离

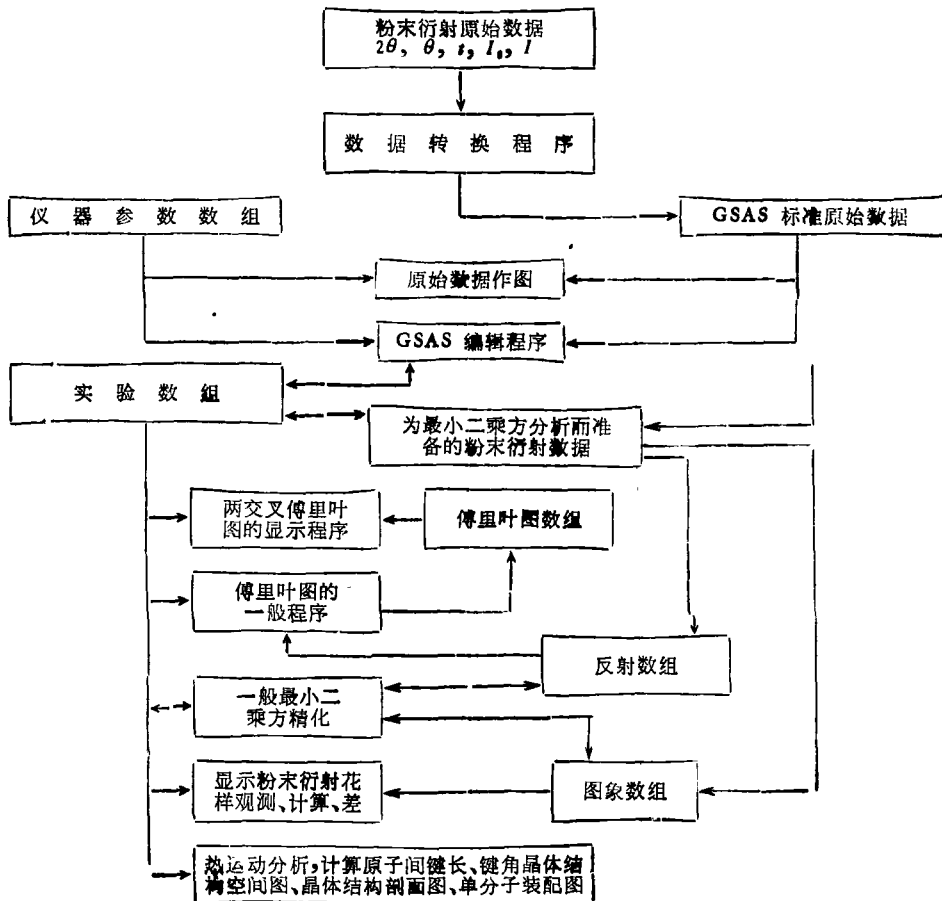


图6 结构精化 GSAS 程序框图

表征 Rietveld 精化进行情况的参数有剩余指数和标准偏离,其定义如下:

$$R_p = \frac{\sum |Y_{i, \text{观测}} - \frac{1}{K} Y_{i, \text{计算}}|}{\sum Y_{i, \text{观测}}}, \quad (12)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum W_i \left[Y_{i, \text{观测}} - \frac{1}{K} Y_{i, \text{计算}} \right]^2}{\sum W_i [Y_{i, \text{观测}}]^2} \right]^{1/2}, \quad (13)$$

$$\chi^2 = (R_p / R_{wp})^2, \quad (14)$$

$$\sigma_i = \{A_{ij}^{-1} \sum W_i [Y_{i, \text{观测}} - Y_{i, \text{计算}}]^2 / (N - P + C)\}^{1/2}, \quad (15)$$

式中 A_{ij}^{-1} 为逆矩阵的对角元素, N , P 和 C 分别为观测点数目、修正参数目和对修正施加的约束数。

2. 一般化的结构分析系统 (GSAS)^[7]

进行结构精化的计算机程序很多, GSAS 则是最新的、正被广泛使用的一般化结构分析

系统。这个程序能处理用 X 射线和中子获得单晶和粉末衍射数据, 解决结构问题, 能处理多相混合试样的粉末衍射数据, 以精化每一相的结构参数。图 6 给出粉末衍射花样计算的 GSAS 中各程序及其相互关系。值得提及的在进行最小二乘方精化 (GENLES) 前使用 GSAS 编辑程序 (EXPEDT) 时需输入许多初始数据, 并在 GENLES 过程中精化。它们包括:

(1) 结构参数: 空间群、点阵参数、各原子在单胞中的位置、占位几率及热振动参数(各向同性或各向异性);

(2) 衍射参数: 线形函数代码和有关参数 U, V, W, X, Y, Z 等、背景函数代码和参数;

(3) 实验参数: 衍射仪参数——零位、波长、偏振系数, 尺寸因子、吸收系数、消光参数、择优取向参数等, 以及精化计算时若干限制方程等。

(未完待续)

符号计算与物理

王稼军 韩其智

(北京大学物理系, 北京 100871)

张 玫

向延育

(清华大学物理系, 北京 100084) (中国科学院北京天文台, 北京 100080)

符号计算同传统的数值计算相比, 有其独特的优点。我们结合这些优点, 以实际应用例子阐明符号计算在物理研究工作中的重要性, 并希望它能在我国物理学界得到更广泛的重视及应用。

目前, 在物理研究工作中使用计算机来求解物理问题已经相当普遍, 但提起使用计算机, 人们或许会非常自然地理解为数值求解或对物理过程进行计算机模拟。然而, 现代计算机也可以代替人进行解析公式推导, 并给出与人演算相同的结果。这就是所谓的符号计算。近 40 年来, 这方面工作已有了巨大进展, 并在国际上形成了一个新的研究领域。

物理

一、符号计算

符号计算又称计算机代数, 通俗地说就是用计算机推导数学公式, 如对表达式进行因式分解、化简、微分、积分、解代数方程、求解常微分方程等。目前国际上最有代表性和最流行的