最小二乘法在精确测定非立方晶系中的应用

Application of Least Square Equation Method in the Precise Measurement of Non-cubic System

胡正西

Hu Zhengxi

(广西大学工业测试实验中心材料研究所,广西南宁 530004)

(Material Institute, The Industrial Testing and Experimental Centre, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:利用最小二乘法消除误差,导出正交晶系的法式方程,由此推导出非立方晶系的基本形式,并以六方晶系为例,给出方程组的求解过程.

关键词:非立方晶系 精确测定 最小二乘法 点阵常数 法式方程

中图法分类号:TG115.23

Abstract: The normal equation is developed by the least square equation method, and be used and obtain the basic form of non-cubic crystal system. The solution steps of the normal equations of hexahedral crystal system are presented.

Key words: non-cubic crystal system, precise measurement, least square equation method, lattice constants, normal equation

精确测定点阵常数是研究晶体材料的重要方法之一,对于研究相变过程、晶体的应力和缺陷等均有重要意义.在固溶体中,由于原子的置换或间隙,导致晶格畸变,从而致使晶格常数发生变化.因而精确测定点阵常数可以测定某些晶体的固溶度.通常利用最小二乘法消除误差就是列出它们的法式方程.对于立方晶系来说,法式方程简单,而对非立方晶系(四方、六方、正交晶系),求解方程却复杂得多,下面以正交晶系为例,推导出非立方晶系的普适公式.

1 正交晶系的法式方程

用德拜法测定非立方晶系的点阵参数,其外推函数是$\frac{1}{2}(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta})\cos^2\theta$,故其误差也正比于$(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta})\cos^2\theta$即:

$$\frac{\Delta d}{d}=k(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta})\cos^2\theta. \tag{1}$$

另一方面,按照布拉格方程得:

$\sin\theta=\lambda/2d$,

$\sin^2\theta=\lambda^2/4d^2$.

两边取对数:$\ln\sin^2\theta=\ln\lambda^2/4-2\ln d$.

两边微分:$\Delta\sin^2\theta/\sin^2\theta=-2\Delta d/d$. (2)

将(1)式代入(2)式得:$\Delta\sin^2\theta=-2k(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta})\cos^2\sin^2\theta=w(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta})\sin2^2\theta$, (3)

式中,w是一个新常数.令$\delta=(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta})\sin2^2\theta$则:$\Delta\sin^2\theta=w\delta$.

正交晶系德拜相上任一根衍射线条真实的$\sin^2\theta$值为

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4a_0^2}[H^2+(\frac{a_0}{b_0})^2K^2+(\frac{a_0}{c_0})^2L^2], \tag{4}$$

式中,a_0,b_0,c_0为点阵常数的真实值即待求值,但是

$$\sin^2\theta_{观}-\sin^2\theta_{真}=\Delta\sin^2\theta, \tag{5}$$

$$\sin^2\theta_{观}=\frac{\lambda^2}{4a_0^2}[H^2+(\frac{a_0}{b_0})^2K^2+(\frac{a_0}{c_0})^2L^2]+w\delta$$

$$=\frac{\lambda^2}{4a_0}H^2+\frac{\lambda^2}{4b_0^2}K^2+\frac{\lambda^2}{4c_0^2}L^2+w\delta.$$

令 $\frac{\lambda^2}{4a_0^2}=A,\frac{\lambda^2}{4b_0^2}=B,\frac{\lambda^2}{4c_0^2}=C,w=D,H^2=\alpha,K^2=\beta,L^2=c$,

则$\sin^2\theta_{观}=A\alpha+B\beta+Cc+D\delta$,即$\sin^2\theta_i=A\alpha_i+B\beta_i+Cc_i+D\delta_i$.

构造函数为$F(A,B,C,D)=A\alpha_i+B\beta_i+Cc_i+D\delta_i-\sin^2\theta_i$,

令函数的一阶导为0,即得4个法式方程.

$\frac{\partial F}{\partial A}=0,\frac{\partial F}{\partial B}=0,\frac{\partial F}{\partial C}=0,\frac{\partial F}{\partial D}=0$,即:

2003-08-29 收稿。

$$\begin{cases} A\sum\alpha_i^2+B\sum\beta_i\alpha_i+C\sum c_i\alpha_i+D\sum\delta_i\alpha_i= \\ \quad \sum\alpha_i\sin^2\theta_i, \\ A\sum\alpha_i\beta_i+B\sum\beta_i^2+C\sum c_i\beta_i+D\sum\delta_i\beta_i= \\ \quad \sum\beta_i\sin^2\theta_i, \\ A\sum\alpha_i c_i+B\sum\beta_i c_i+C\sum c_i^2+D\sum\delta_i c_i= \\ \quad \sum c_i\sin^2\theta_i, \\ A\sum\alpha_i\delta_i+B\sum\beta_i\delta_i+C\sum c_i\delta_i+D\sum\delta_i^2= \\ \quad \sum\delta_i\sin^2\theta_i. \end{cases}$$

据克莱姆法则，求解 A,B,C,D 的值，并可精确求得点阵常数 a_0,b_0,c_0 的值.

上述方程就是正交晶系法式方程的基本形式.

2　其它非立方晶系的法式方程

以上方程是以简单正交晶系为例的，对于四方晶系、六方晶系、立方晶系情况，它们的法式方程就是其中的 3 个或 2 个.

(1) 四方晶系：$\frac{\partial F}{\partial A}=0,\frac{\partial F}{\partial C}=0,\frac{\partial F}{\partial D}=0$；

$A=\frac{\lambda^2}{4a_0^2},\alpha_i=H^2+K^2,B=0,\beta_i=0,C=\frac{\lambda^2}{4c_0^2},c_i=L^2$.

(2) 六方晶系：$\frac{\partial F}{\partial A}=0,\frac{\partial F}{\partial C}=0,\frac{\partial F}{\partial D}=0$；

$A=\frac{\lambda^2}{3a_0^2},\alpha_i=H^2+HK+K^2,B=0,\beta_i=0,C=\frac{\lambda^2}{4c_0^2}c_i=L^2$.

(3) 立方晶系：$\frac{\partial F}{\partial A}=0,\frac{\partial F}{\partial D}=0$；

$A=\frac{\lambda^2}{4a_0^2},\alpha_i=H^2+K+L^2,B=C=0,\beta_i=0,c_i=0$.

3　实例

下面以六方晶系为例，计算晶体的点阵常数，以检验本文方法的精确性.

首先从某次实验得到所需的相关数据，该实验所用的入射线是 $FeK\alpha(k\alpha_1=1.93597\times10^{-10}m,k\alpha_2=1.93991\times10^{10}m)$，经整理后得到表 1 的数据，表 2 为最小二乘法的计算数据. 从上面讨论可知，六方

表 1　实验数据

序号	HKL	$k\alpha_1$ 或 $k\alpha_2$	$\sin^2\theta_i$	$\sin^2\theta_i(k\alpha_1)$
1	312	$k\alpha_1$	0.77175	0.77175
2	312	$k\alpha_2$	0.77465	0.77151
3	214	$k\alpha_1$	0.82218	0.82218
4	214	$k\alpha_2$	0.82525	0.82190
5	223	$k\alpha_1$	0.86790	0.86790
6	223	$k\alpha_2$	0.87103	0.86750
7	304	$k\alpha_1$	0.92240	0.92240
8	304	$k\alpha_2$	0.92605	0.92229
9	321	$k\alpha_1$	0.98462	0.98462
10	321	$k\alpha_2$	0.98846	0.98445

表 2　最小二乘法的计算数据

序号	α_i	c_i	δ_i	α_i^2	$\alpha_i c_i$	$\alpha_i\delta_i$	$\alpha_i\sin^2\theta_i$
1	13	4	0.364729838	169	52	4.741487896	10.03275
2	13	4	0.360553027	169	52	4.687189355	10.02963
3	7	16	0.289991651	49	112	2.029941558	5.755260
4	7	16	0.285304103	49	112	1.997128720	5.753300
5	12	9	0.218701103	144	108	2.624413241	10.41480
6	12	9	0.213710636	144	108	2.564527626	11.81340
7	9	16	0.130080196	81	144	1.170721765	8.860050
8	9	16	0.124028635	81	144	1.116257714	8.860050
9	19	1	0.025730591	361	19	0.488881229	18.70455
10	19	1	0.019269221	361	19	0.366115198	18.70455
Σ				1608	870	21.78666430	108.92834

序号	c_i^2	$c_i\delta_i$	$c_i\sin^2\theta$	δ_i^2	$\delta_i\sin^2\theta_i$
1	16	1.458919353	3.087	0.133027855	0.281480253
2	16	1.442212109	3.086040	0.129998486	0.278170266
3	256	4.639866419	13.15488	0.084095158	0.238425336
4	256	4.564865646	13.15040	0.081398431	0.234491442
5	81	1.968309931	7.811100	0.047830173	0.189810688
6	81	1.92339572	8.860050	0.045672236	0.210387435
7	256	2.081283137	15.75120	0.016920857	0.128057449
8	256	1.984458158	15.75120	0.015383102	0.122099990
9	1	0.025730591	0.984450	0.000662063	0.025330480
10	1	0.019269221	0.984450	0.000371303	0.018969585
Σ	1220	20.10831028	82.62077	0.555359663	1.727222923

(下转第 25 页)

股票期权，使管理者的薪酬与公司业绩和股票市场挂钩，而对于那些经营管理水平差的管理人员，董事会要能够果断地采取解聘措施。只有在这种强大的外部压力和激励机制面前，有关管理人员才会尽力地使公司价值最大化、股东权益最大化。

西方国家的公司为了保证公司管理层能够勤勉尽责地为股东谋取利益，并防止其实施不利于股东的行为，通常还建立了必要的约束机制，即公司通过建立规章制度而形成对管理层的约束。这种制度建设在我国的上市公司中处于刚刚起步的阶段，约束机制不健全成为上市公司治理中的制度缺陷，也容易助长内部人控制问题的发生。因此，有关部门和公司自身都应加快建立上市公司的约束制度。

3.4 发挥银行等债权人的监督作用

在实现股权结构多元化的同时，应加强银行在公司治理结构中的作用。银行在经济控制与监督中具有净成本优势和实施经济控制的信息成本优势，让银行介入公司治理有利于发挥监督和控制作用，有助于克服众多股票持有者"用脚投票"造成的控制权虚置和内部人控制问题，银行对债权人的经济控制是银行的实质性职能。从我国的现阶段情况来看，我们认为应进一步加强银行在公司治理结构中的作用，因为，事实上在很多上市公司的相关利害人中，银行承担的风险远远大过某些中小股东，因此，让银行直接介入公司治理结构，必能大大减少内部人控制问题的发生。

3.5 强化新闻舆论监督和社会监督

建议对现行《公司法》进行修改，使其明确规定新闻媒体拥有上市公司股东大会的旁听采访权。新闻媒体旁听股东大会，是舆论监督权的重要组成部分，也是激活股东大会制度、完善公司治理结构的需要，这对于减少内部人控制问题的发生和维护中小投资者的合法权益，也是一项有力措施。在立法做出规定前，中国证监会可考虑以行政规章的形式，督促和要求上市公司在其公司章程中明确纳入允许新闻媒体旁听、采访股东大会的必备条款。

4 结束语

完善我国上市公司的治理机制是一个系统工程，涉及到方方面面。国资委的成立能在一定程度上解决所有者缺位问题，但其最终的有效性仍有待实践的检验。我们应认真地分析和研究国外有关公司治理方面的经验和教训，结合我国正处在转轨经济时期的实际情况，逐步建立起一套适合我国国情的公司治理机制。

参考文献：

1 唐跃军.转轨经济中内部人控制分析.国际经济合作，2002，(2)：41～45.

2 田春生."内部人控制"与利益集团——中国与俄罗斯公司治理结构的一个实证分析.经济社会体制比较，2002，(5)：18～25.

3 杨国兵.中国上市公司治理问题分析.国研网，2003，1：7.

4 程宗璋.公司经理权的滥用和公司治理机制的重建.经济管理，2002，(24)：23～30.

5 李维安.公司治理.天津：南开大学出版社，2001.

（责任编辑：黎贞崇）

（上接第 21 页）

晶系的法式方程如下：

$$A\sum\alpha_i^2 + C\sum c_i\alpha_i + D\sum\delta_i\alpha_i = \sum\alpha_i\sin^2\theta_i;$$
$$A\sum\alpha_i c_i + C\sum c_i^2 + D\sum\delta_i c_i = \sum c_i\sin^2\theta_i;$$
$$A\sum\alpha_i\delta_i + C\sum c_i\delta_i + D\sum\delta_i^2 = \sum\delta_i\sin^2\theta_i.$$

将表 2 中相应的数据代入法式方程，从而得方程组：

$$\begin{cases} 1608A+870C+21.7866643D=108.92834, \\ 870A+1220C+20.10831028D=82.62077, \\ 21.7866643A+20.10831028C+0.555359663D= \\ \quad 1.727222923. \end{cases}$$

解此方程组得：$A=0.050270503$，$C=0.029351572$，

从而得到 $a=\dfrac{\lambda}{\sqrt{3A}}=4.98518618\times10^{-10}\,\mathrm{m}$，$c=\dfrac{\lambda}{2\sqrt{C}}=5.650058473\times10^{-10}\mathrm{m}$.

实验所用物质是 α-GeO_2，其标准点阵常数是 $a=4.987\times10^{-10}\,\mathrm{m}$，$c=5.652\times10^{-10}\,\mathrm{m}$，$c/a=1.13$（该点阵常数引自标准的 PDF 卡片，卡片号：85－0473）。与本文的方法相比，其相对误差不超过 0.04%，说明本文的方法具有很高的精确性。由于本文所用的实例是六方晶系，如果是立方晶系，它的外推函数是 $\cos^2\theta$，方程求解简单得多.

参考文献：

1 范 雄.X 射线金属学.北京：机械工业出版社，1981.

2 赵宝明，兰绍鹏，姜丽娜.硅点阵常数精确测定及系统误差处理.鞍山钢铁学院学报，1996，19(5)：5～7.

3 马世良.金属 X 射线学.西安：西北工业大学出版社，1987.

4 王英华.X 光衍射技术基础.北京：原子能出版社，1993.

（责任编辑：黎贞崇）