

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ГОУВПО «АмГУ»)

Рентгеноструктурный анализ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДИСЦИПЛИНЫ

по направлению подготовки 010600.68 - «Прикладные математика и физика»

Утвержден на заседании кафедры физического материаловедения и
лазерных технологий «___» _____ 201_г.,
(протокол № __ от _____ 201__)
Зав. кафедрой _____ Е.С.Астапова

2010 г.

Печатается по решению
редакционно-издательского совета
инженерно-физического факультета
Амурского государственного
университета

Е. С. Астапова

Учебно-методический комплекс дисциплины «Рентгеноструктурный анализ» для магистров по направлению 010600.68 – «Прикладные математика и физика». Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2010. – 63.

Учебно-методические рекомендации ориентированы на оказание помощи магистрам по направлению 010600.68 – «Прикладные математика и физика»

Рецензент:

Ланкин С. В., зав. кафедрой «Физики и методики преподавания физики» Благовещенского государственного педагогического университета, доктор физико-математических наук, профессор

© Амурский государственный университет, 2010

ВВЕДЕНИЕ

Занятия по дисциплине «Рентгеноструктурного анализа» ведутся в соответствии с рабочей программой, составленной на основании авторских разработок. На освоение дисциплины «Рентгеноструктурный анализ» отводится 70 часов, из них: 18 часов лекций, 52 часа - самостоятельная работа студентов.

Цели и задачи дисциплины:

Цель курса – изучение теоретических основ рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа.

Задачи изучения дисциплины – ознакомление магистрантов с основными вопросами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа; формирование умения и навыков практического использования достижений науки.

По завершению обучения дисциплиной магистрант должен:

знать

основные понятия, закономерности, физическую суть метода рентгеноструктурного анализа;

устройство аппаратуры для рентгеноструктурного анализа;

этапы расшифровки структур методами рентгеноструктурного анализа;

уметь

рассчитывать межплоскостные расстояния с использованием метода максимума, интенсивности дифракционных максимумов;

пользоваться международной рентгенометрической картотекой, рентгенографическими определителями, электронной базой данных;

определять неизвестное вещество по рентгендифракционному спектру;

индицировать рентгенограмму и определять параметры элементарной ячейки.

Преподавание курса связано с другими курсами государственного образовательного стандарта: «Кристаллография», «Кристаллофизика», «Физика конденсированного состояния», «Физика конденсированного состояния вещества», «Физика ядра и элементарных частиц», «Материаловедение» и др.

СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

ЛЕКЦИОННЫЙ КУРС (18 часов)

1. Ф Предмет РСА. Исторические сведения. К. Рентген, М. Лауэ, У.Г. Брегг, У.Л. Брегг, Г. Вульф. Нобелевские премии 1901, 1914, 1915 гг. в области физики. Природа рентгеновских лучей. Свойства. Схема опыта Лауэ. (1 час.)
2. Классические и квантово-механические представления о рентгеновских лучах. Рентгеновские спектры: сплошной и линейчатый. Относительная и абсолютная интенсивность спектральных линий. (1 час.)
3. Основные элементы кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей. Два типа рассеяния рентгеновских лучей: когерентное и некогерентное. (1 час.)
4. Неупругое рассеяние рентгеновских лучей. Тепловое диффузное рассеяние. Упругое рассеяние рентгеновских лучей. (1 час.)
5. Рассеяние поляризованного излучения электроном. Рассеяние электроном неполяризованного излучения. Поляризационный фактор. (1 час.)
6. Рассеяние рентгеновских лучей атомами. Атомный фактор рассеяния. Его свойства. (1 час.)
7. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом в рамках кинематической теории дифракции. Структурная амплитуда. (1 час.)
8. Аналогия в описании рассеяния рентгеновских лучей атомом и элементарной ячейкой. Структурный фактор. (1 час.)
9. Интенсивность рассеяния элементарной ячейкой кристалла. Интегральная интенсивность и фактор Лоренца. Интегрирование отражения по интервалу. Необходимость введения геометрического множителя в выражение для интегральной интенсивности. (2 час.)

10. Зависимость фактора Лоренца от угла рассеяния. Связь между фактором Лоренца и поляризационным фактором. Интенсивность отражения от поликристаллического образца. Фактор повторяемости. (1 час.)

11. Закономерные погасания рефлексов на примере рассеяния кристаллов с простыми элементарными ячейками: а) объемноцентрированная кубическая ячейка, б) гранецентрированная кубическая ячейка. (2 час.)

12. Закономерные погасания рефлексов и определение пространственной группы симметрии. Законы погасания при наличии определенных элементов симметрии: а) погасания в случае С-центровки, б) погасания при наличии в структуре оси 2₁, в) погасания в при наличии плоскостей скользящего отражения. (2 час.)

13. Закон Фриделя. Центросимметричные группы для описания дифракционной симметрии. Влияние температуры на интенсивность Брегговских отражений. Температурный фактор. Сопоставление теоретического и экспериментального рентгendifракционного спектра (на примере флюорита). Фактор достоверности структуры. (2 час.)

14. Принципы динамической теории рассеяния (оптическая теория). (1 час.)

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА МАГИСТРАНТОВ (52 часа)

1. Принципы методов рентгеноструктурного анализа. Аппаратура для рентгеноструктурных исследований, основные узлы. Типы рентгеновских камер. Устройство рентгеновской трубки. Метод Дебая-Шеррера. Основные этапы установления структуры кристаллов. (4 часа.)

2. Расчет рентгенограммы поликристаллического образца. Идентификация фазы. Международная рентгенометрическая картотека JCPDS-ASTM, рентгенометрический определитель минералов, электронные рентгенометрические базы данных. (4 часа.)

3. Индексирование рентгенограмм. (4 часа.)

4. Подготовка к экзамену.

КРАТКИЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

Основные элементы кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей. Два типа рассеяния рентгеновских лучей: когерентное и некогерентное.

Рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами, поэтому они должны рассеиваться заряженными частицами. Из физики известно, что фотоны электромагнитного излучения обладают свойствами, как волны, так и частицы. Свойство фотонов, как частиц, предполагает при упругом столкновении их с заряженными частицами испускание фотонов с той же частотой, а при неупругом - наличие эффекта Комптона, с которым как будет показано ниже, связано уменьшение частоты рассеянной волны. Волновые же свойства предполагают преломление, отражение, рассеяние, дифракцию и поляризацию. Следовательно, обладая свойствами и частиц и волн, рентгеновские лучи испытывают два типа рассеяния - волновое рассеяние и комптоновское рассеяние, или другими словами, *когерентное и некогерентное* рассеяние.

Когерентное рассеяние - это рассеяние излучения с сохранением частоты и с фазой, отличающейся на π от фазы первичного излучения. Таким образом рассеянная волна может интерферировать с падающей волной или другими когерентно рассеянными волнами.

Некогерентное рассеяние возникает в результате эффекта Комптона, при котором энергия части рассеиваемых фотонов оказывается меньше энергии квантов первичного пучка. Соответственно, длина рассеиваемой волны в этом случае отличается от длины волны падающего излучения, а их фазы никак не связаны. Таким образом, рассеянное излучение не интерферирует с когерентно рассеянным и первичным излучениями.

При рентгеноструктурном анализе кристаллических веществ главным образом используется когерентно рассеянное излучение, а некогерентное

чаще всего является мешающим фоном дифракционного профиля интенсивности.

Неупругое рассеяние рентгеновских лучей. Тепловое диффузное рассеяние. Упругое рассеяние рентгеновских лучей.

Комптовское рассеяние можно представить себе, если рассмотреть столкновение фотона, обладающего моментом количества движения $h\nu/c$, с электроном, как показано на рис .1. При столкновении фотона с электроном, масса которого очень мала и момент количества движения (импульс) сравним с моментом фотона, может происходить обмен энергии, при котором должно измениться направление движения фотона, а. вместе с тем и его энергия. Если обмен энергией состоит в передаче импульса свободному электрону без перевода его на новую орбиталь, в результате чего электрон начнет движение со скоростью V , то процесс можно изобразить, как это показано на рисунке 1.

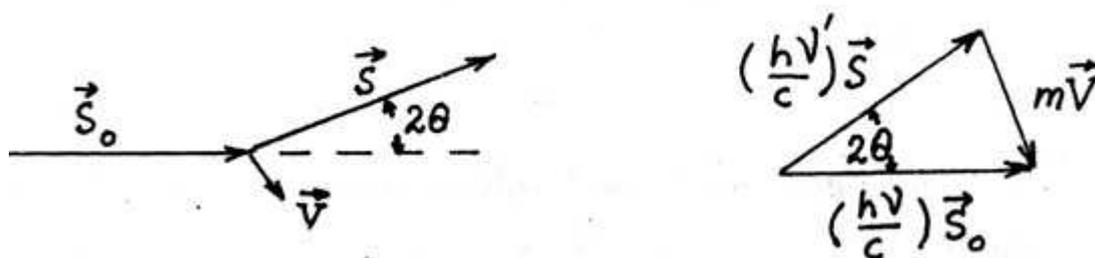


Рисунок - 1. Схема рассеяния плоской волны на свободном электроне с комптовской передачей импульса: \vec{s}_0 - единичный вектор распространения волны до рассеяния; \vec{s} - единичный вектор распространения рассеянной волны; \vec{V} - скорость движения электрона после столкновения с фотоном; 2θ - угол рассеяния; ν и ν' - частота волны до и после рассеяния соответственно.

Обычно при таком обмене энергия фотона уменьшается, что означает увеличение длины волны рассеянного рентгеновского излучения. Для

анализа результатов рассеяния рентгеновских лучей важно отметить, что изменение длины волны при наличии эффекта Комптона зависит от угла рассеяния Θ . Это можно показать с помощью следующих рассуждений. При комптоновском рассеянии фотон, налетающий на электрон, передает ему часть своей энергии. При этом может измениться скорость движения электрона, в результате чего в одном случае электрон, оставаясь связанным с атомным ядром, может занять другую орбиталь, либо покинуть пределы атома, который тем самым перейдет в ионизированное состояние. Фотон после такого соударения испытает рассеяние с изменением направления движения и уменьшением своей энергии (увеличением длины волны). По правилам классической механики, при таком обмене энергий должны выполняться законы сохранения энергии и импульса. Разность импульсов фотона до и после рассеяния, согласно закону сохранения импульса, должна равняться изменению момента количества движения mV электрона, т.е.

$$(h\nu/c)S_0 - (h\nu'/c)S = mV, \quad (1)$$

где S_0 и S - единичные векторы, указывающие направление распространения падающей и рассеянной волн соответственно, угол между которыми равен 2Θ . По закону сохранения энергии

$$h\nu = h\nu' + mV^2/2 \quad (2).$$

Объединив оба уравнения, можно получить выражение, связывающее изменение длины волны при комптоновском рассеянии с величиной угла рассеяния. Для этого выразим из (1) скорость, как:

$$V = [(h\nu/c)S_0 - (h\nu'/c)S]/m.$$

В первом приближении изменение длины волны при Комpton-эффекте мало и можно считать $(\nu' - \nu)^2 \sim 0$ (квадрат разности двух близких величин) или $\nu' \sim \nu$. С учетом этого из полученного выражения следует:

$$V^2 = [(S_0 - S)h\nu/mc]^2 = (h\nu/mc)^2 \hbar^2 (1 - \text{Cos}2\Theta),$$

поскольку модуль единичных векторов равен единице, и соответственно скалярные произведения

$$S_0 \cdot S_0 = S \cdot S = |S| \cdot |S| \cdot \text{Cos} 0^\circ = 1, \text{ а}$$

$$2S_0 \hbar S = 2 \hbar \frac{1}{\lambda} \hbar \frac{1}{\lambda'} \hbar \cos 2\Theta .$$

Вспомнив из тригонометрии, что $\cos 2\Theta = 1 - 2 \sin^2 \Theta$, получаем

$$V^2 = (h\nu / mc)^2 \hbar 4 \sin^2 \Theta .$$

Подставляем это значение в (2):

$$h\nu - h\nu' = 2 \sin^2 \Theta \hbar h^2 \nu^2 / mc^2 \Rightarrow n - n' = 2h\nu^2 / mc^2 \hbar \sin^2 \Theta .$$

Левая часть этого уравнения равна

$$\nu - \nu' = c/\lambda - c/\lambda' \Rightarrow (\lambda' - \lambda)c/\lambda'\lambda \Rightarrow \sim \Delta\lambda c/\lambda^2 .$$

Теперь преобразуем правую часть уравнения:

$$2h(c/\lambda)^2 / mc^2 \hbar \sin^2 \Theta \Rightarrow 2h/m \lambda^{-2} \hbar \sin^2 \Theta , \text{ откуда}$$

$$\Delta\lambda c/\lambda^2 \sim 2h/m \lambda^{-2} \hbar \sin^2 \Theta , \text{ или}$$

$$\Delta\lambda \sim 2h/mc \hbar \sin^2 \Theta \sim 0.048\hbar \sin^2 \Theta \quad (3).$$

Следовательно, как отмечено выше, длина отраженной волны при рассеянии с эффектом Комптона зависит от угла рассеяния и не зависит от длины волны первичного пучка. Максимальное изменение длины волны может составлять 0.048 А. Свойством комптоновского рассеяния является то, что его интенсивность увеличивается с ростом $\sin \Theta / \lambda$ и зависит от силы, с которой рассеивающий электрон связан с атомом. Эффект комптоновского рассеяния максимален для почти свободных внешних электронов лёгких атомов. Вероятность эффекта Комптона возрастает с увеличением энергии излучения. Его интенсивность пренебрежимо мала при длине волны рентгеновского излучения больше 1 А, но уже на излучении Мо К ($\lambda = 0,71069$ А) его можно наблюдать, и в некоторых случаях необходимо учитывать при рентгено-структурном анализе, целью которого является исследование электронной структуры кристаллов, состояния ионов, энергии электронов и т.д. Существует еще один вид некогерентного рассеяния - тепловое диффузное рассеяние, связанное с тепловыми колебаниями атомов в кристалле. Природа его объясняется следующим образом.

Фотон рентгеновского излучения не обладает достаточной энергией, чтобы изменить положение атома, гораздо более массивного по сравнению с электроном, и поэтому упруго отражается при соударении с ним. Однако

фотон может обмениваться энергией с колебаниями атома (фононным спектром реального кристалла), меняя свою энергию, а следовательно и длину волны. Рассеянные таким образом лучи несколько (весьма мало) по длине волны отличаются от упруго рассеянных и образуют при дифракции максимумы теплового диффузного рассеяния (ТДР). Диффузным это излучение называется потому, что при дифракции оно дает пик интенсивности, совпадающий по положению с брэгговским, но оказывающийся более широким и образующий на рентгеновской плёнке (например, при съемке монокристаллов) диффузное галло. Являясь некогерентным, ТДР не интерferирует с упругим брэгговским рассеянием, поэтому их интенсивности складываются без учета фаз. Интенсивность ТДР зависит от прочности связи атомов в кристалле и обычно описывается с помощью констант упругости кристалла или скорости распространения звука в кристалле, которая тоже связана с упругими свойствами кристалла. По сравнению с брэгговской (упругой) составляющей рефлекса интенсивность ТДР значительно меньше и, в зависимости от жесткости кристалла, достигает от нескольких процентов до нескольких десятков процентов от суммарной (интегральной) интенсивности отражения.

При рентгеноструктурном анализе ТДР, как правило, является мешающим фактором, с которым приходится бороться путем введения корректирующих членов в выражения для экспериментальной интенсивности или для структурного фактора (см. ниже). Однако, анализ интенсивности диффузного рассеяния может быть весьма полезен, например, при исследовании аморфных и жидких кристаллов, и позволяет оценивать прочность связи атомов в кристаллах.

Рассмотрим теперь процессы упругого рассеяния рентгеновских лучей, которые дают основную информацию о строении кристаллов при рентгеноструктурном анализе. Когерентное рассеяние можно объяснить на основе теории Дж.Томсона, в которой рентгеновские лучи рассматриваются

как электромагнитные волны, которые вынуждают колебаться заряженные частицы и заставляют их испускать электромагнитные волны.

Как отмечено выше, рентгеновские лучи - это электромагнитные волны с частотой колебаний электрических и магнитных векторов $\sim 10^{18}$ герц. Электрическое поле рентгеновских лучей способно заставить колебаться заряженные частицы с той же частотой. Атомы содержат два вида таких частиц: электроны и протоны. Протоны слишком массивны (в 1800 раз тяжелее электрона), поэтому они слабо реагируют на быстрые колебания электрического поля рентгеновских лучей. Масса электрона близка к нулю, поэтому электроны, могут колебаться с частотой падающих на них X-лучей ($\sim 10^{18}$ герц), испуская при этом рентгеновское излучение с той же частотой. Таким образом рассеяние рентгеновских волн происходит на электронах. Наблюдатель не может отличить это вторичное излучение от падающего на атом излучения и воспринимает его как рассеянное излучение первичной волны. Рассмотрим эти процессы подробнее в объеме, необходимом для построения теоретической рентгенограммы.

Рассеяние поляризованного излучения электроном. Рассеяние электроном неполяризованного излучения. Поляризационный фактор.

Информация о структуре связана с анализом интенсивностей рефлексов, поскольку их расположение определяется лишь размерами элементарной ячейки. Интенсивности зависят от расположения атомов и угла дифракции. Для начала попробуем проанализировать связь интенсивности рассеянного электроном рентгеновского луча, т.е. потока энергии на единицу площади в единицу времени, с углом дифракции. Для этого нужно понять как меняется амплитудное значение напряженности электрического поля (E) рассеянной рентгеновской волны, так как её интенсивность $I = c/4\pi \hbar E^2$, где c - скорость света.

Пусть АО (рис. 2) направление распространения первичного поляризованного рентгеновского луча, у которого напряженность

электрического поля до соударения с электроном, находящимся в точке O , равна E_0 .

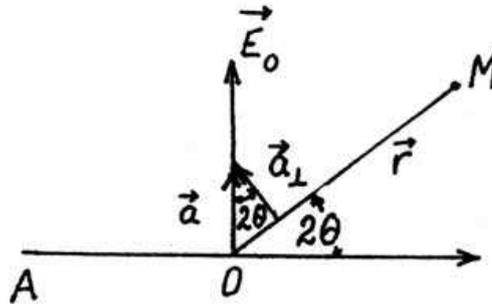


Рисунок - 2. Рассеяние электроном плоско поляризованного рентгеновского луча

При попадании в поле рентгеновского луча, электрон начнет осциллировать параллельно вектору напряженности электрического поля, т.е. получает ускорение a вдоль направления E_a , излучая вторичную волну, интенсивность которой будет максимальна вдоль продолжения направления AO , уменьшаясь с увеличением угла рассеяния. Зададимся вопросом как связана интенсивность рассеянной волны с интенсивностью первичной волны в точке M , удаленной от электрона на расстояние r и лежащей в плоскости дифракции (плоскость AOE_0). Из курса физики известно, что заряд e , движущийся с ускорением a и в данный момент находящийся в точке O , испускает электромагнитное излучение, напряженность электрического поля которого в точке M (см. рис .2), находящейся на расстоянии r от точки O , равна

$$E(r,t) = e/c^2 \ddot{a}^\perp [a^\perp (t - |r|/c)] / |r| \quad (4),$$

где a^\perp - компонента вектора a , перпендикулярная вектору r и лежащая в плоскости, проходящей через векторы r и a . В выражении (4) параметр времени в круглых скобках над дробной чертой выбран так, чтобы значение ускорения соответствовало моменту времени, с которого волна начинает следовать из точки O в точку $M(r)$. Множитель $e/c^2 \ddot{a}^\perp / |r|$ в этом выражении не зависит от времени и соответствует амплитуде рассеянной

волны. Понятно положение $|r|$ в знаменателе этого выражения, так как с удаленностью от рассеивателя (электрона в точке O) амплитуда волны будет уменьшаться. Поскольку сила, действующая на заряд в поле равна произведению заряда на напряженность поля, то легко записать уравнение движения электрона и составляющую его ускорения перпендикулярную направлению r : $ma = eE_0$;

$$a = a^\perp / \cos 2\theta, \text{ откуда}$$

$$a^\perp = (eE_0/m) \hbar \cos 2\theta.$$

Подставив найденное выражение для a^\perp в (4) и исключив параметр времени, получим амплитудное значение напряженности поля, создаваемого в точке M колеблющимся электроном:

$$E_3(r) = (e^2/mc^2) \hbar |E_0| \hbar \cos 2\theta / |r| \quad (5).$$

Интенсивность излучения I_3 в точке M , создаваемого электроном, колеблющимся в поле электромагнитной волны, пропорционально квадрату амплитуды рассеянной волны E_3 и определяется соотношением:

$$I_3 = cE_3^2 / 4\pi = c / 4\pi \hbar [e^2/mc^2 \hbar |E_0| \hbar \cos 2\theta / |r|]^2.$$

Учитывая, что $|E_0|^2 = 4\pi / c \hbar I_0$, получаем

$$I_3(r) = I_0 (e/mc^2)^2 \hbar \cos^2 2\theta / |r|^2 \quad (6),$$

где I_0 обозначает интенсивность излучения плоской волны, действующей на электрон. Здесь $e/mc^2 = 0.28178 \cdot 10^{-12}$ см = r_e является классическим радиусом электрона. С этим обозначением уравнение (6) примет вид:

$$I_3(r) = I_0 \hbar (r_e^2 / |r|^2) \hbar \cos^2 2\theta \quad (7).$$

При выводе уравнения (7) рассматривалась плоская электромагнитная волна с фиксированным направлением вектора E , то есть плоско поляризованная волна. Несколько другая картина должна наблюдаться при хаотическом распределении направлений вектора E вокруг направления распространения плоской волны, т.е. в случае неполяризованного излучения.

Неполяризованный луч можно представить как наложение бесчисленного множества поляризованных лучей, распространяющихся в одном направлении, векторы напряженности электрического поля (E)

которых распределены вокруг направления луча. В этом случае любой вектор электрического поля E из этого набора может быть представлен в виде разложения по координатам X и Y , оси которых перпендикулярны лучу. Таким образом любой вектор напряженности электрического поля может быть представлен в виде:

$E = E_x + E_y$, где E_x и E_y - компоненты E вдоль взаимно перпендикулярных осей, лежащих в плоскости, перпендикулярной направлению распространения первичного луча (рис. 3.).

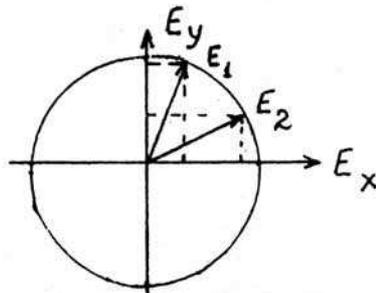


Рисунок - 3. Представление компонент напряженности электрического поля E через его компоненты E_x и E_y на примере двух векторов, выбранных в неполяризованном луче

Теперь задача сводится к оценке интенсивности рассеянного луча в точке M , произвольно расположенной относительно первичного луча (рис. 4). Любой вектор E будем представлять в виде разложения по двум ортогональным координатам, как показано на рис.3.

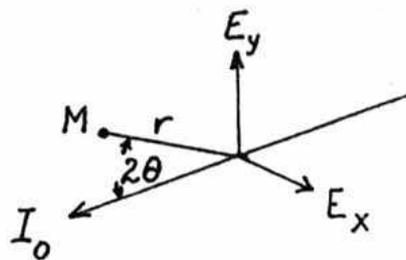


Рисунок - 4. Взаимное расположение первичного пучка I_0 , точки M , в которой оценивается интенсивность рассеянного луча, и компонент векторов напряженности электрического поля неполяризованного луча E_x и E_y

Поскольку реальное время измерения интенсивности значительно превышает период колебаний электромагнитной волны, усредненные квадраты амплитуд по выбранным осям будут одинаковы, т.е.

$$\langle |E_x|^2 \rangle = \langle |E_y|^2 \rangle; \langle E^2 \rangle = \langle |E_x|^2 \rangle + \langle |E_y|^2 \rangle.$$

Следовательно

$$\langle |E_x|^2 \rangle = \langle |E_y|^2 \rangle = \langle E^2 \rangle / 2.$$

Математически это разложение будет иметь вид $E = E_x + E_y$.

Оси координат для разложения вектора E на компоненты мы, в принципе, можем выбирать по нашему желанию. От этого физический результат не изменится. Но для удобства расчетов расположим их относительно точки M так, как показано на рис. 4. При таком расположении компонент разложения, когда E лежит в плоскости падающего и рассеянного лучей, а E перпендикулярна ей, можно воспользоваться формулой (7), выведенной в предыдущем разделе и получим значение интенсивности для рассеянного излучения в точке M . При этом обратим внимание, что компонента a^\perp ускорения электрона, связанная с компонентой E_x , окажется ей параллельна, т.к. E_x перпендикулярна плоскости, в которой лежит вектор r . Иными словами угол между E_x и a^\perp будет равен 0. Компонента интенсивности рассеянного луча

$I_x(r) \sim \langle E_x^2 \rangle \sim \langle E_0^2 \rangle / 2 \sim I_0 / 2$ или согласно формуле 7:

$$I_x(r) = I_0 r_e^2 / 2 |r|^2.$$

Компонента интенсивности рассеянного луча

$$I_y(r) = I_0 r_e^2 \cos^2 \Theta / 2 |r|^2.$$

Суммарная интенсивность рассеянного электроном излучения в точке M в этом случае будет равна:

$$I(r) = I_x(r) + I_y(r) = I_0 r_e^2 / 2 |r|^2 + I_0 r_e^2 \cos^2 \Theta / 2 |r|^2 = (r_e^2 / |r|^2) |I_0| (1 + \cos^2 \Theta) / 2 \quad (8).$$

Из проведенных рассуждений ясно, что из-за зависимости интенсивности рассеяния лишь от компоненты ускорения a^\perp в рассеянной волне всегда

будет наблюдаться поляризация, даже если падающее излучение неполяризовано. Множитель

$$P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad (9)$$

учитывает этот эффект и называется поляризационным фактором.

Характеристическое излучение рентгеновской трубки, которое применяется в рентгеноструктурном анализе по природе возникновения неполяризовано, но, как следует из приведенных рассуждений, после столкновения с электроном и изменения направления движения возникает поляризация рентгеновских лучей, причем ее величина зависит от угла рассеяния (рис. 5).

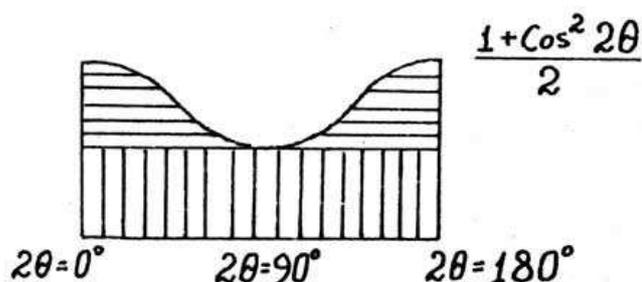


Рис. 5. Величина поляризационного фактора при упругом рассеянии рентгеновских лучей как функция угла θ . Вертикальной штриховкой выделен вклад в поляризационный фактор величин, связанных с компонентой интенсивности первичного пучка вдоль оси X, а горизонтальной - величин, связанных с компонентой интенсивности первичного пучка вдоль оси Y.

Обращает на себя внимание тот факт, что при угле $2\theta = 90^\circ$ величина поляризационного фактора будет определяться только компонентой интенсивности первичного пучка, параллельной оси X, т.е. рассеянный луч становится полностью поляризованным перпендикулярно плоскости рассеяния. Этим свойством обычно пользуются для получения полностью поляризованного излучения. Выбирают кристалл, который дает сильный рефлекс при $2\theta = 90^\circ$, и брэгговское отражение этого рефлекса используют как поляризованный рентгеновский луч. Например, этому условию

удовлетворяет рефлекс 333 при съёмке кристалла Ge на медном характеристическом излучении ($2\theta = 45^\circ 5'$). При углах $2\theta = 0^\circ$ и ρ рассеянный луч совсем неполяризован.

Рассеяние рентгеновских лучей атомами. Атомный фактор рассеяния. Его свойства.

Вследствие того, что рассеяние рентгеновских лучей определяется главным образом электронами атомов, можно подумать, что тяжелые атомы, содержащие больше электронов, будут рассеивать сильнее, чем легкие. Однако, в действительности, рассеяние не пропорционально количеству электронов в атоме, т.е. его порядковому номеру. В чем причина этого явления?

Для интерпретации рассеяния рентгеновских лучей системой из n электронов существует две теории. Одна из них предполагает, что система электронов раскачивается электромагнитной волной как единое целое. В этом случае заряд и масса электрона в уравнении 9 должны умножаться на n , а интенсивность рассеяния такой системой будет равна интенсивности рассеяния одним электроном, умноженной на n^2 . Другая теория полагает, что каждый электрон рассеивает независимо и волны, рассеянные разными электронами, некогерентны. В этом случае интенсивности рассеянных волн складываются арифметически и таким образом интенсивность рассеяния электронной системой равна интенсивности рассеяния одним электроном, умноженной на n . Первый случай относится к полностью когерентному рассеянию, а второй - к некогерентному.

Если бы все электроны атома были сконцентрированы в точке, то интенсивность рассеяния, согласно формуле (9), действительно была бы пропорциональна числу электронов. На самом деле электроны в атомах распределены в некотором объеме вокруг ядра, причем размеры этого объема сравнимы с длиной волны рентгеновского излучения. В этом случае фазы

рассеяния каждым электроном отличаются от фаз рассеяния другими электронами, поэтому общая интенсивность рассеяния уменьшается интерференцией волн рассеянных разными электронами.

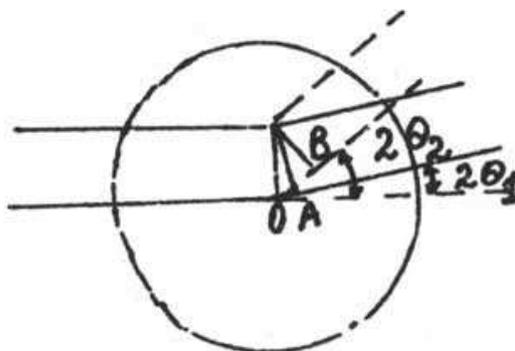


Рисунок - 6. Возрастание разности хода с увеличением угла рассеяния ($2\theta_2 > 2\theta_1$ и $OB > OA$)

При этом взаимодействие волн, рассеиваемых разными точками атома, зависит от расстояния между ними и угла рассеяния.

С увеличением этих расстояний разность хода двух лучей будет возрастать. Кроме того, чем больше угол рассеяния (т.е. угол между первичным и рассеянным лучами), тем значительнее разность фаз и тем меньше амплитуда суммарного рассеяния двумя бесконечно малыми объемами атома (рис. 6.)

Основное участие в рассеянии принимают участки атома, расположенные вблизи его центральной части, где электронная плотность выше, и этим определяется сходный монотонный спад интенсивности рассеяния у различных атомов по мере увеличения его угла. Интенсивность рассеяния атома характеризуется величиной атомного фактора рассеяния (f_j), показывающего во сколько раз амплитуда рассеиваемого атомом луча больше амплитуды рассеяния электроном. Зависимость атомного фактора рассеяния от угла θ и длины волны направляемого на кристалл рентгеновского луча иллюстрирует рис. 7.

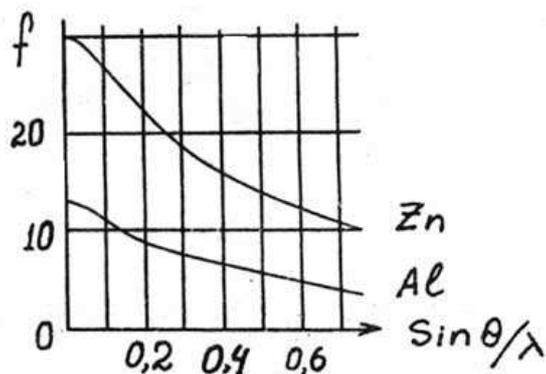


Рисунок - 7. Изменение атомного фактора рассеяния в зависимости от $\text{Sin } \Theta / \lambda$

Атомный фактор обладает следующими свойствами. Являясь монотонно убывающей функцией от скалярной величины $\text{Sin } \Theta / \lambda$, при $\text{Sin } \Theta / \lambda = 0$ он равен числу электронов в атоме (Z). Иными словами, волны, рассеиваемые электронами атома в направлении первичного пучка, совпадают по фазе. С ростом Θ величина атомного фактора рассеяния быстро убывает, причем основную роль в рассеянии начинают играть электроны внутренних оболочек. То есть при $\Theta \rightarrow 0$ рассеяние испытывает сильное влияние внешних валентных электронов атома, а с ростом Θ [обычно при $(\text{Sin } \Theta) / \lambda > 0.6 \text{ \AA}^{-1}$] рассеяние мало чувствительно к валентным электронам и в основном определяется электронами внутренних оболочек атома. Таким образом атомный фактор рассеяния может быть представлен как суммарное рассеяние электронов, близких к ядру и валентных:

$$f_a = f_{\text{внутр}} + f_{\text{вал.}}$$

Математически расчет f_a может быть представлен в виде формулы:

$$f_j = (S a_j \exp(-b_j x^2)) + c,$$

где a_j , b_j и c - константы, а $x = (\text{Sin } \Theta) / \lambda$.

Рассеивающая способность атома непосредственно связана с радиальным распределением электронной плотности в атоме $U_a(r)$:

$$U_a(r) = 4 \pi r^2 \rho_a(r),$$

где $P_a(r)$ - вероятность нахождения электрона на расстоянии r от центра атома. Как отмечено выше, атомный фактор рассеяния f_a является функцией $(\sin \Theta) / \lambda$ или $1/d$ или вектора обратной решетки $H=r^*$. То есть

$$f_a(r^*) = f(U_a(r)) = f_{ej},$$

где f_{ej} - рассеивающая способность j -го электрона в направлении r^* .

Функции атомного рассеяния нейтральных атомов и их ионов различаются лишь при малых $(\sin \Theta) / \lambda$ и практически совпадают при больших Θ , поэтому при расшифровке кристаллических структур обычно пользуются атомными функциями рассеяния.

Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом в рамках кинематической теории дифракции. Структурная амплитуда.

Итак, мы установили, как рентгеновские лучи рассеиваются электроном, как рассеяние от отдельных электронов складывается в общую волну, рассеиваемую свободным атомом, и выяснили, что при рассеянии атомом большое значение имеет разность фаз рассеивающих точек атома. Очевидно, что при рассеянии рентгеновских лучей кристаллом, состоящим из большого числа атомов, влияние разности фаз должно быть еще сильнее и сложнее, поскольку размеры элементарной ячейки кристалла превосходят размеры составляющих ее атомов.

Имея опыт анализа интерференции волн, применим его теперь к кристаллу. Рассмотрим рассеяние рентгеновских лучей системой из нескольких атомов. Рассуждение будем вести в рамках так называемой, кинематической теории дифракции. Эта теория основана на ряде допущений:

1. Элементарная ячейка кристалла состоит из сферически симметричных атомов.
2. Атомы неподвижны, то есть тепловые колебания отсутствуют.
3. Все элементарные ячейки в кристалле одинаковы, т.е. отсутствуют дефекты.

4. Рассеянная один раз волна выходит из кристалла, т.е. рассеяние является однократным.

5. Нет интерференции между падающей и рассеянной волной.

Конечно, эти предположения не вполне соответствуют реальному положению вещей, но значительно облегчают анализ процесса рассеяния кристаллом. Поэтому кинематическая теория дифракции, в отличие от динамической, где таких упрощений нет, наиболее широко используется в рентгеноструктурном анализе. Ее же упрощения достаточно легко корректируются путем введения ряда поправочных коэффициентов при переходе к работе с реальным кристаллом.

Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом следует начать рассматривать с рассеяния одной его элементарной ячейкой, в которой может находиться несколько атомов разных химических элементов. Каждый атом будет создавать рассеянную волну, амплитуда которой равна атомному фактору рассеяния f_j , в свою очередь зависящему от числа электронов или от порядкового номера данного атома. Очевидно, что сумма волн, рассеиваемых каждым атомом, создаст результирующую волну. Посмотрим, чему будут равны ее амплитуда и фаза.

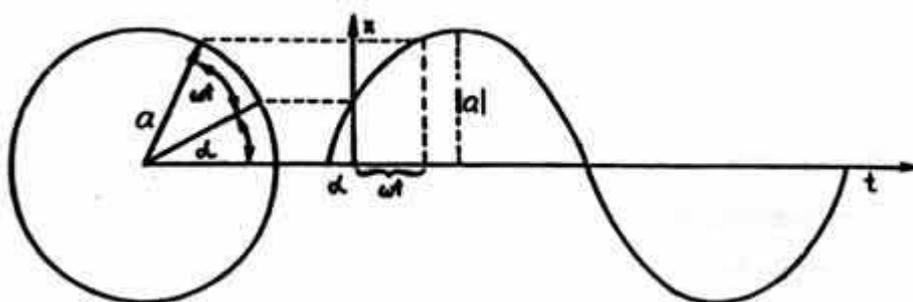


Рисунок - 8. Графическое представление уравнения волны $x = a * \text{Cos}(\omega t + \alpha)$,

В общем виде уравнение волны имеет вид

$$x = a * \text{Cos}(\omega t + \alpha),$$

что можно интерпретировать как длину отрезка ОХ в момент времени t , при повороте радиуса-вектора a , имевшего начальную фазу α , с угловой скоростью ω (рис. 8).

В этом выражении круговая частота ω может быть записана через частоту колебаний ν , как

$$\omega = 2\pi\nu,$$

а частота ν через скорость c и длину λ электромагнитной волны рентгеновского излучения

$$\nu = \lambda/c, \text{ где } c - \text{ скорость света.}$$

Поскольку в рентгеноструктурном анализе используется монохроматическое характеристическое излучение, то круговая частота ω является одинаковой для всех рассеиваемых волн. В силу малости расстояния от кристалла до детектора рентгеновских лучей и большой величины скорости c можно считать, что волны от любой точки кристалла до детектора доходят за одно и то же время t . В таком случае профили волн ($x_1, x_2 \dots$), приходящих от разных точек кристалла, не будут смещаться относительно друг друга, а результат их сложения в точке регистрации детектором даст суммарные значения x , зависящие лишь от начальных фаз ($\alpha_1, \alpha_2 \dots$). От начальных фаз, следовательно, будет зависеть и амплитуда результирующей волны a_r (рис. 9).

Из графического представления процедуры сложения волн (рис. 9) видно, что абсолютную величину (модуль) результирующей амплитуды a_r можно определить как

$$|a_r| = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (10),$$

где A и B - компоненты результирующей волны. Из рис. 9 также следует, что компоненты A и B можно выразить через компоненты амплитуд отдельных волн, как

$$A = \sum A_j = \sum a_j \cos \alpha_j \quad (11);$$

$$B = \sum B_j = \sum a_j \sin \alpha_j,$$

и очевидно, что начальная фаза результирующей волны выражается через эти компоненты соотношением

$$\alpha_r = \text{arc tg } (B/A).$$

Итак, мы установили, что результирующая амплитуда и фаза результирующей волны при рассеянии элементарной ячейкой кристалла, как и в случае рассеяния атомом, главным образом зависит от начальных фаз складывающихся волн и от расстояния между рассеивающими точками, то есть от распределения рассеивающих центров по объему.

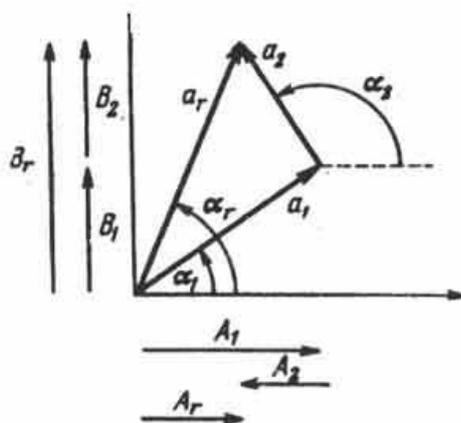


Рисунок - 9. Представление амплитуды результирующей волны a_r как векторной суммы отдельных волн с амплитудами $a_1, a_2 \dots$ в ортогональной системе координат с осями A и B

Аналогия в описании рассеяния рентгеновских лучей атомом и элементарной ячейкой. Структурный фактор.

Можно продолжить аналогию в описании рассеяния рентгеновских лучей атомом и элементарной ячейкой кристалла. Так, амплитуда волны, рассеиваемой атомом, в электронных единицах выражается атомным фактором рассеяния f_j , являющимся характеристикой рассеивающей способности мельчайшей частицы химического элемента. По аналогии можно выразить амплитуду волны, рассеиваемой элементарной ячейкой через структурную амплитуду F , являющуюся характеристикой рассеивающей способности мельчайшей частицы кристалла. Поскольку

амплитуда рассеянной волны зависит от распределения по объему элементарной ячейки рассеивающих центров, то структурная амплитуда F характеризует распределение вещества в элементарной ячейке, а следовательно атомную структуру кристалла. В этом смысле F содержит всю информацию об элементарной ячейке и является фундаментальной характеристикой кристаллической структуры. Найдем удобное математическое выражение структурной амплитуды для использования в кристаллографических расчетах.

Графическое представление амплитуды результирующей волны на рис. 9 полностью аналогично представлению комплексных чисел на комплексной плоскости. Так, для комплексного числа

$$c = x + iy$$

$$\text{модуль } |c| = \sqrt{c \cdot c^*} = \sqrt{x^2 + y^2},$$

что полностью совпадает с выражением (10). Следовательно результирующую амплитуду a_g серии волн можно выразить в комплексном виде, как $a_g = A + iB$, или, с учетом представлений (11), ее эквивалент на уровне элементарной ячейки кристалла - структурную амплитуду волны, отраженной от системы плоскостей hkl , - можно записать в виде

$$F_{hkl} = \sum a_j \cos \alpha_j + i \sum a_j \sin \alpha_j .$$

Поскольку a_j представляет модуль амплитуды волны, рассеянной j -атомом, то эта величина фактически является соответствующим атомным фактором f_j . Принимая во внимание, что отражение от кристалла существует лишь при выполнении условия Вульфа-Брэгга для соответствующей плоскости (hkl), то амплитуда рассеяния или структурная амплитуда будет отлична от нуля лишь в области соответствующего рефлекса с индексами hkl . Следовательно выражение для структурной амплитуды можно записать в тригонометрической форме, как

$$F_{hkl} = \sum f_j (\cos \alpha_j + i \sin \alpha_j) \quad (12)$$

или, используя формулу Эйлера, в экспоненциальной форме как

$$F_{hkl} = \sum f_j e^{i\alpha_j} .$$

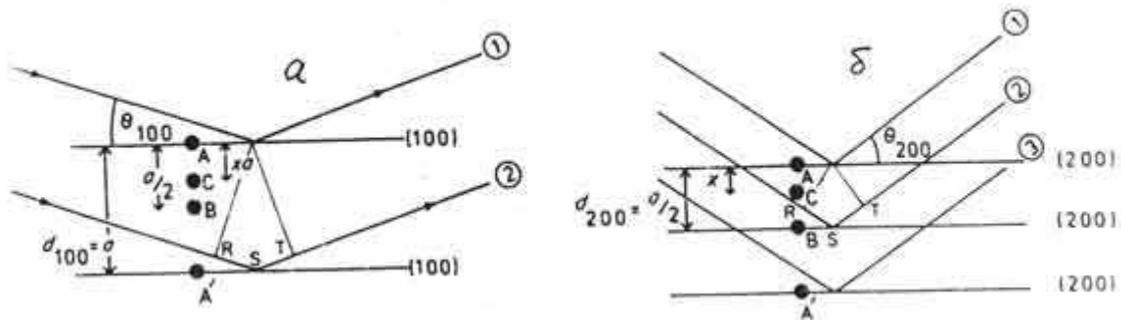


Рисунок - 10. Плоскость (100) в структуре с ромбической элементарной ячейкой (а). Атомы А, В, С и А' расположены вдоль ребра а. Плоскость (200) в той же ячейке (б).

Теперь зададимся вопросом, что представляет собой начальная фаза α_j каждой составляющей результирующей волны. Рассмотрим это на примере плоской проекции модельной кристаллической структуры, изображенной на рис. 10. На рис. 10 показаны две плоскости (100) кристалла с ромбической элементарной ячейкой.

Атомы А, В, С и А' расположены вдоль оси а, перпендикулярной к плоскостям (100). Расстояние между А и А' точно соответствует а-трансляции. Появление рефлекса 100 означает, что рассеянные этими атомами рентгеновские волны совпадают по фазе, т.е. разность хода между ними точно равна одной длине волны или 2π . Тогда атом В, имеющий относительную координату $x = 0.5$, должен рассеивать в противофазе. Соответственно разность фаз волн, рассеянных этим атомом и атомами А или А' составит $1/2 * 2\pi = \pi$. В общем случае атом С, имеющий относительную координату x , создаст волну, фаза которой будет отличаться от фазы волны, рассеиваемой атомом А на $2\pi x$.

Теперь проанализируем условия существования рефлекса с дифракционным индексом 200 (рис. 10,б). Появление такого рефлекса должно означать, что атомы А и В расположены на соседних трансляционных плоскостях, и что разность хода между рассеянными от них лучами составляет 2π . Анализ подобных примеров позволил У. Г.Брэггу

заклучить, что разность фаз δ между волнами, рассеиваемыми атомами расположенными в общем положении и в начале координат, связана с их относительными координатами x и индексами плоскостей h соотношением

$$\delta = 2\pi hx,$$

или в трехмерном случае

$$\delta = 2\pi (hx + ky + lz).$$

Если фаза волны, рассеиваемой атомом, расположенным в начале координат, равна нулю, то δ можно считать фазой для волн, рассеиваемых другими атомами. Таким образом для рассматриваемого случая структурную амплитуду (12) можно записать, как

$$F_{hkl} = \{ \sum f_j \cos [2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)] \} + i \{ \sum f_j \sin [2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)] \} \quad (13).$$

Интенсивность рассеянной волны (на практике измеряется именно интенсивность волны, а не амплитуда), равна квадрату модуля структурной амплитуды, которая является комплексной величиной. Квадрат комплексного числа получается его умножением на комплексно сопряженное число, что для структурной амплитуды вида

$$F(hkl) = A + iB \text{ означает } F^2(hkl) = A^2 + B^2,$$

или с учетом выражения (13)

$$F^2(hkl) = \{ \sum f_j \cos [2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)] \}^2 + \{ \sum f_j \sin [2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)] \}^2 \quad (14).$$

Величина $F^2(hkl) = F^2(H)$ показывает во сколько раз интенсивность луча, рассеянного элементарной ячейкой кристалла в направлении узла обратной решетки hkl , т.е. вдоль нормали к системе плоскостей (hkl) , больше интенсивности рассеяния электроном в этом же направлении (другими словами, эта величина выражает интенсивность рефлекса в электронных единицах) и называется структурным фактором.

Значение структурного фактора позволяет записать наблюдаемую интенсивность рассеяния элементарной ячейкой. Взяв выражение интенсивности (8) рассеяния электроном неполяризованного рентгеновского

излучения и умножив его на $F_2(H)$, получим абсолютное значение интенсивности рассеяния элементарной ячейкой кристалла

$$I_{\text{я}}(H) = I_0 * (r_e^2/r^2) * (1 + \cos^2 2\theta) / 2 * F_2(H) \quad (15).$$

Поскольку рассматривается упругое когерентное рассеяние рентгеновских лучей, то считая рассеяние всеми N ячейками кристалла одинаковым, по аналогии с рассмотрением системы частиц, обсуждавшимся выше, для расчёта интенсивности рассеяния всем кристаллом надо $I_{\text{я}}(H)$ умножить на N^2 . Таким образом интенсивность рассеяния кристаллом, с учетом обозначения поляризационного фактора P , можно записать как

$$I_{\text{кр}}(H) = I_0 * (r_e^2/r^2) * P * N^2 * F_2(H) \quad (16)$$

Интегральная интенсивность и фактор Лоренца

Интенсивность рассеяния элементарной ячейкой кристалла.

Интегральная интенсивность и фактор Лоренца. Интегрирование отражения по интервалу. Необходимость введения геометрического множителя в выражение для интегральной интенсивности.

Следует напомнить, хотя это уже отмечалось в предыдущем разделе, что рассматриваемая теория, а следовательно и полученное выражение (16) для интенсивности рассеяния, относится к идеальному случаю плоской волны, т.е. к пучку абсолютно параллельных лучей, и к идеальному кристаллу не имеющему дефектов. К сожалению, на практике такого не встречается. Падающий на кристалл пучок состоит из слегка расходящихся, а иногда и сходящихся, рентгеновских лучей. Реальные кристаллы содержат точечные, линейные и плоские дефекты кристаллической решетки распределенные по объему. Такой кристалл можно рассматривать, как состоящий из совершенных областей (вдали от дефектов) и сильно искаженных областей (расположенных в непосредственной близости к дефектам).

У. Дарвин в начале 20-х годов предложил для описания процессов дифракции рассматривать реальные кристаллы, как состоящие из совершенных блоков (мозаики), но слегка разориентированных относительно друг друга. Размер блоков мозаики зависит от размера совершенных областей в реальном кристалле, т.е. от среднего расстояния между дефектами, а углы разориентации блоков зависят от типов и концентрации дефектов, содержащихся в кристалле. Такое строение реального кристалла приводит к тому, что отражающая кристаллографическая плоскость (hkl) состоит из разориентированных кусков, наподобие неровно вымощенной брусчаткой дороги.

Вследствие такого строения отражающей плоскости условие Вульфа-Брэгга для падающего на кристалл луча может выполняться не при единственном угле θ , а в некотором диапазоне углов $\Delta\theta$, зависящем от угла разориентации блоков мозаики. Это означает, что для измерения полной интенсивности отражения плоскостью (hkl) всех элементарных ячеек кристалла, необходимо измерить эту интенсивность во всех углах из интервала $\Delta\theta$, то есть провести интегрирование интенсивности отражения в интервале $\Delta\theta$. Отсюда возникает понятие интегральной интенсивности, а заодно и сканирования, которое означает просмотр интервала углов дифракции $\Delta\theta$.

Что касается интегрирования отражения по интервалу $\Delta\theta$, то оно достигается поворотом (сканированием) исследуемого кристалла около положения θ_{hkl} . Поскольку при сканировании регистрируется отражение от одной и той же системы плоскостей (hkl) , то абсолютная величина соответствующего вектора обратной решетки $\sim N$ остается одной и той же. При наглядном изображении процесса дифракции с помощью сферы Эвальда рассматриваемое сканирование можно изобразить как поворот конца вектора N вокруг нулевого узла обратной решетки на угол $\Delta\theta$. Конец вектора N при этом будет пересекать сферу Эвальда. Если рассматривать сферу единичного радиуса (т.е. задать радиус сферы Эвальда $R = 1$), то узел обратной решетки

исследуемого кристалла будет занимать объем обратного пространства, равный λ^3 / V (т.е. объем узла обратно пропорционален объему V элементарной ячейки кристалла). Следовательно, поворот вектора \mathbf{H} при описанном сканировании приведет к тому, что вместе с его концом сфера Эвальда будет пересекаться узлом обратной решетки имеющим некоторый объём. Естественно, чтобы получить полную интенсивность отражения, необходимо, чтобы весь объем узла обратной решетки побывал на поверхности сферы. Это условие означает, что для измерения интегральной интенсивности отражения даже для идеального немозаичного кристалла необходимо выполнить сканирование, чтобы в отражающем положении, т.е. на поверхности сферы Эвальда, побывала каждая точка объема узла hkl . Если все узлы имеют одинаковые размеры, то из изображения их на сфере Эвальда ясно, что угол сканирования $\Delta\theta$ для интегрального отражения узлом будет зависеть от длины вектора \mathbf{H} и от места сферы, в котором должно происходить пересечение при сканировании. Например, узлы, находящиеся вблизи нулевого узла будут пересекать сферу быстро и почти перпендикулярно к ее поверхности. Узлы, удаленные от нулевого, пересекут сферу почти по касательной и могут при сканировании очень долго находиться на поверхности сферы. Таким образом, регистрируемая интегральная интенсивность зависит не только от отражающей способности плоскости (hkl) или величины структурного фактора F_{2hkl} , но и от места пересечения узла со сферой Эвальда. Этот факт учитывается введением в выражение для интегральной интенсивности геометрического множителя, называемого фактором Лоренца. Рассмотрим зависимость фактора Лоренца от угла рассеяния θ . Пусть обратная решетка вращается с угловой скоростью ω вокруг вертикальной оси, перпендикулярной плоскости дифракции (плоскости, в которой лежат первичный и дифрагированный лучи) и проходящей через точку O (рис. 11). При таком вращении в какой-то момент узел обратной решетки P' пересечет сферу Эвальда в точке P . Соединим точку P с концами диаметра экваториального сечения сферы

Эвальда - точками N и O. Обратим внимание, что OP - вектор обратной решетки $r^* = H^* = 1/dhkl$. Вектор линейной скорости узла P' в точке P, равный ωH^* , направлен по касательной к окружности радиуса OP' и совпадает по направлению с отрезком NP ($V_{\text{лин}} = KP = \omega H^*$; KA - перпендикуляр к NP). AD - высота равнобедренного треугольника OAP параллельна KP, а угол KPA = Θ . Тогда V_n - компонента $V_{\text{лин}}$ вдоль AP (радиус сферы Эвальда) = $\omega H^* \cos \Theta = \omega \cos \Theta \cdot 1/dhkl$.

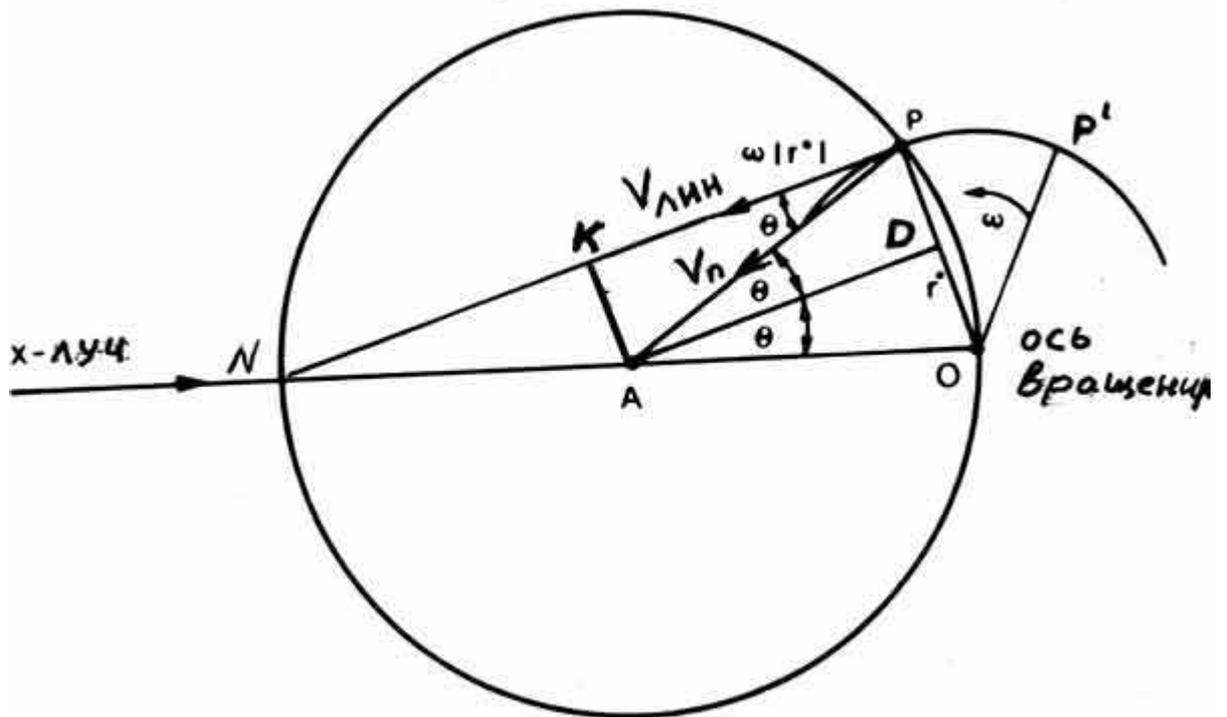


Рисунок - 11. Схема, иллюстрирующая необходимость введения поправки Лоренца для кристалла, вращающегося вокруг оси, перпендикулярной к плоскости, в которой лежат первичный и дифрагированный лучи

Преобразуем дальше это уравнение, имея в виду, что $1/dhkl = 2 \sin \Theta / \lambda$:

$$V_n = (\omega / \lambda) 2 \sin \Theta \cos \Theta = (\omega / \lambda) \sin 2 \Theta .$$

Время нахождения узла обратной решетки в отражающем положении обратно пропорционально $V_{\text{лин}}$ и, соответственно, V_n . Таким образом вся интенсивность I, связанная с узлом обратной решетки, проходящим через сферу отражения, будет пропорциональна величине: $I \sim \lambda / (\omega \sin 2 \Theta)$.

Угловая часть этой величины, равная $1/\text{Sin}^2\theta$, называется фактором Лоренца. Математически факторы Лоренца (L) и поляризационный (P), связанные лишь с углом θ , обычно объединяют в одну формулу:

$$LP = (1 + \text{Cos}2\theta) / 2\text{Sin}^2\theta \quad (17).$$

Интенсивность отражений от поликристаллических образцов и фактор повторяемости

При измерении отражения от поликристаллических образцов по сравнению с монокристаллом возникает дополнительная особенность, связанная с тем, что поликристаллический образец состоит из монокристаллов, хаотически ориентированных относительно друг друга и, следовательно, относительно рассеивающей поверхности образца. В этом случае поверхность образца, соответствующая условию отражения Вульфа-Брэгга и облучаемая пучком рентгеновских лучей, оказывается не полностью покрытой кристаллографическими плоскостями (hkl), от которых должно наблюдаться отражение. Вместе с этими плоскостями на поверхность будут выходить другие кристаллографические плоскости с другими индексами, которые при данном угле θ не дают отражения. Естественно, что число отражающих плоскостей будет зависеть от симметрии кристалла и числа таких плоскостей {hkl} в элементарной ячейке с данной симметрией. Возможное число плоскостей, выходящих на отражающую поверхность образца, должно сказываться на величине наблюдаемой интегральной интенсивности отражения от поликристаллического образца. Этот факт учитывается в дифрактометрии поликристаллов с помощью фактора повторяемости m. Величина этого фактора, как уже отмечалось, зависит от сингонии кристалла и должна быть различна для разных hkl рефлексов в одной сингонии. Так, например, в случае кристаллов кубической сингонии m меняется следующим образом: для рефлекса {200}, включающего отражения от плоскостей 200, -200, 020, 0-20, 002, 00-2, m = 6; для рефлекса {330}, включающего отражения от плоскостей 330, -330, 3-30, -3-30, 303, 30-3, -303,

-30-3, 033, 0-33, 03-3, 0-3-3, $m = 12$. Вообще, для рефлексов $\{h00\}$ $m = 6$, $\{hh0\}$ $m = 12$, $\{hhh\}$ $m = 8$, $\{hk0\}$ $m = 24$, $\{hhl\}$ $m = 24$, $\{hkl\}$ $m = 48$.

Подставляя множитель L и фактор повторяемости m в выражение для интенсивности рефлекса с индексом $H=hkl$ и учитывая, что чем больше объем узла обратной решетки, тем выше интенсивность соответствующего рефлекса, получаем

$$I_H \sim F^2 H^2 L P m N^2 (\lambda^3/V) \quad (18),$$

где $N = v/V$: V - объем элементарной ячейки, а v - объем кристалла.

После преобразования этого выражения выводим:

$$I_H \sim F^2 H^2 L P v m \lambda^3/V^2 .$$

Из этого выражения, кроме зависимости интегральной интенсивности рефлекса от структурного фактора, следует, что:

- ✓ интенсивность отражения пропорциональна объему рассеивающего кристалла;
- ✓ интенсивность увеличивается пропорционально квадрату уменьшения объема элементарной ячейки кристалла;
- ✓ интенсивность отражения пропорциональна длине волны в кубе.

Эти заключения приводят к важному выводу: при съемке кристалла с малым размером, дающим небольшое число отражений, лучше использовать длинноволновое излучение.

Закономерные погасания рефлексов на примере рассеяния кристаллов с простыми элементарными ячейками: а) объемноцентрированная кубическая ячейка, б) гранецентрированная кубическая ячейка.

Итак, интенсивность рентгеновских отражений от кристалла определяется структурным фактором (14). Интересным свойством этой зависимости является возможность сильного или полного гашения интенсивности некоторых рефлексов, которые имеют право появляться в

соответствии с условием Вульфа-Брэгга. Рассмотрим это явление на примере рассеяния кристаллами с простыми элементарными ячейками, состоящими из атомов одного сорта.

Объемоцентрированная кубическая ячейка

Пусть в ОЦК ячейке одинаковые атомы занимают позиции в узлах с координатами (0,0,0) и (1/2,1/2,1/2). Согласно выражению (14), структурный фактор для нее равен

$$F_{2hkl} = f_2 \{ \cos 2\pi * 0 + \cos 2\pi * (h/2 + k/2 + l/2) \}^2 + f_2 \{ \sin 2\pi * 0 + \sin 2\pi * (h/2 + k/2 + l/2) \}^2 = f_2 \{ 1 + \cos \pi * (h + k + l) \}^2 + f_2 * \sin^2 \pi (h + k + l).$$

Из полученного выражения следуют два случая:

а) если сумма индексов отражающих плоскостей (h+k+l) четное число, то $F_{2hkl} = 4\pi$ и отражение наблюдается;

б) если (h+k+l) есть число нечетное, то $F_{2hkl} = 0$ и отражение имеет нулевую интенсивность. Обращает на себя внимание то, что при любых индексах hkl синусная часть в приведенном выражении для F_{2hkl} равна 0.

К этому же выводу можно придти на основе выражения для структурной амплитуды. При этом рассматривается более общий случай, когда задается один из симметричных атомов с координатами x, y, z, а другой, связанный с ним I-трансляцией, будет иметь координаты x+0.5, y+0.5, z+0.5. Тогда

$$F_{hkl} = f_1 \{ e^{2\pi i (hx+ky+lz)} + e^{2\pi i [h(x+0.5) + k(y+0.5) + l(z+0.5)]} \} + f_2 \{ e^{2\pi i (hx+ky+lz)} + e^{2\pi i [h(x+0.5) + k(y+0.5) + l(z+0.5)]} \} = \sum f_j e^{2\pi i (hx+ky+lz)} [1 + e^{2\pi i (h+k+l)/2}] = \sum f_j e^{2\pi i (hx+ky+lz)} \{ 1 + [\cos 2\pi (h+k+l)/2 + i \sin 2\pi (h+k+l)/2] \}.$$

Теперь понятно, что при любой комбинации индексов h+k+l синусное слагаемое будет равно 0. При этом, если h+k+l будет четным, то косинусное слагаемое будет равно +1 и множитель в фигурных скобках будет равен 2. Если же h+k+l будет нечетным, то косинусное слагаемое будет равно -1 и множитель в фигурных скобках будет равен 0, а следовательно и структурная

амплитуда F_{hkl} окажется равной 0. Тогда и интенсивность рефлекса будет равна 0, т.е. он будет погашен.

Гранецентрированная кубическая ячейка

Координаты атомов в узлах этой ячейки равны: $(0,0,0)$, $(1/2,1/2,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(0,1/2,1/2)$, а выражение для структурного фактора будет иметь вид

$$F_{2hkl} = f_2 \{1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(k+l) + \cos \pi(h+l)\}^2 + f_2 \{\sin \pi(h+k) + \sin \pi(k+l) + \sin \pi(h+l)\}^2.$$

В данном случае структурный фактор F_{2hkl} будет отличен от нуля только в случае, если все индексы либо четные, либо нечетные. Для смешанных индексов отражения наблюдаться не будут, так как синусные слагаемые в любом случае станут равными 0, а из косинусных - одно будет равно 1, а два других -1 и таким образом F_{2hkl} окажется равным 0.

Закономерные погасания рефлексов и определение пространственной группы симметрии. Законы погасания при наличии определенных элементов симметрии: а) погасания в случае С-центровки, б) погасания при наличии в структуре оси 21, в) погасания в при наличии плоскостей скользящего отражения.

Закономерные погасания рефлексов и определение пространственной группы

Анализ законов погасания можно провести и с несколько других позиций. Рассмотрим двумерную модель этого явления. Предположим, что некая модельная плоская структура содержит 4 одинаковых атома в элементарной ячейке, один из которых в начале координат 0 (он повторяется во всех углах элементарной ячейки), а другие в произвольных позициях А, В, С (рис. 12). Как найти результирующую амплитуду волны, рассеиваемой этими четырьмя атомами?

Рассмотрим отдельные рефлексы. Выберем сначала плоскости (120) (рис. 126). Т.к. третье измерение не принимается во внимание, индекс $l = 0$. Атомы, расстояния между которыми равны трансляции (ребру элементарной ячейки), должны рассеивать в фазе, т.е. разность хода лучей, отраженных от них должна равняться 2π .

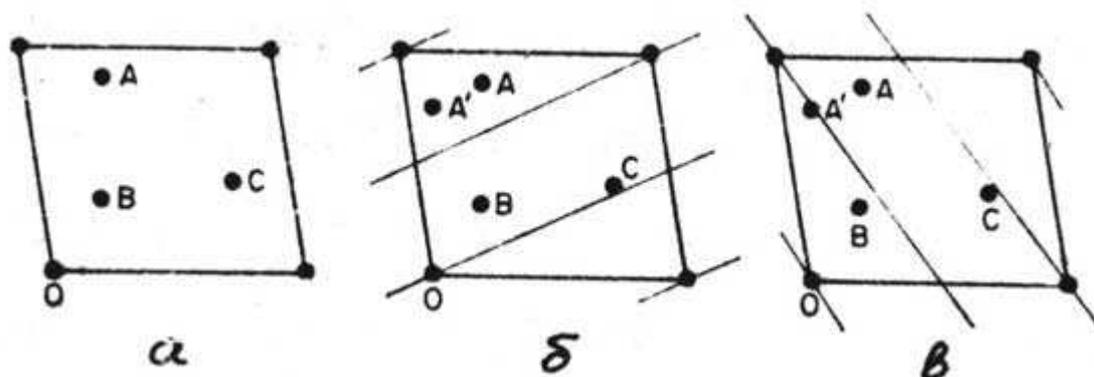


Рисунок - 12. Расположение атомов А, В, С, О на проекции элементарной ячейки (а). Положение этих атомов относительно плоскостей (120) (б).

Положение этих атомов относительно плоскостей (210) (в).

В данном случае этому условию отвечают атомы О и С. Тогда атомы А и В - атомы, лежащие почти точно между плоскостями, дадут волны с противоположной по знаку фазой. Таким образом, рассеяние от атомов О и С почти полностью нейтрализует рассеяние от атомов А и В и рефлекс (120) будет отсутствовать.

Выберем другой набор плоскостей (210) (рис. 12в). Теперь мы видим, что атомы В и С рассеивают почти с той же фазой, что и атом О, а атом А с противоположной фазой. Итоговый результат эквивалентен когерентному рассеянию двумя атомами. Так образуется сильный рефлекс. Если представить, что атом А сдвинут в позицию А', то на отражении ~ 120 это почти не скажется, а интенсивность рефлекса 210 возрастет до максимально возможной.

Поскольку усиление или ослабление интенсивности рефлексов зависит от положения атомов в элементарной ячейке кристалла, то выявление

законов ослабления интенсивностей или правил погасаний помогает решить вопрос о типе ячейки, о присутствии плоскостей скользящего отражения и винтовых осей. С помощью анализа законов погасания удалось проверить и подтвердить правильность теории пространственных групп, развитой немецким математиком Шенфлисом, русским кристаллографом Федоровым и английским химиком Барлоу. Рассмотрим законы погасаний при наличии определенных элементов симметрии.

Погасания в случае С-центрировки (рис. 13)

Сетки (110) содержат трансляционные атомы, которые при попадании сеток в отражающее положение, должны рассеивать в фазе. Таким образом рефлекс 110 будет сильным. Отражения от сетки (120) будут отсутствовать, так как атомы, находящиеся между ними, рассеивают X-лучи в противофазе и это приведет к погасанию данного рефлекса. Сетки (130) отсекают на осях x и y отрезки равные одной и одной трети трансляции соответственно. Атом в центре ячейки попадает на эту систему плоскостей, которые будут рассеивать X-лучи в фазе. Таким образом в ячейке с С - центрировкой сохраняются рефлексы, у которых сумма $h + k = 2n$ или целое число.

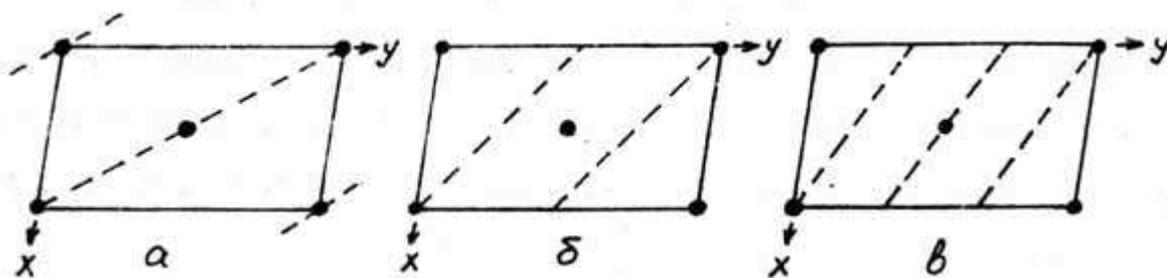


Рисунок - 13. Расположение трансляционных узлов в С-ячейке относительно плоскостей (100) (а), (120) (б) и (130) (в).

Более строго к атому выводу можно прийти на основе выражения для структурной амплитуды. Как уже отмечалось, С-ячейка предполагает, что в ней содержатся пары атомов, имеющих координаты x, y, z и $x+0.5, y+0.5, z$. Тогда

$$F_{hkl} = f_1 \{e^{2\pi i (hx+ky+lz)} + e^{2\pi i [h(x+0.5) + k(y+0.5) + lz]}\} + f_2 \{e^{2\pi i (hx+ky+lz)} + e^{2\pi i [h(x+0.5) + k(y+0.5) + lz]}\} + = \sum f_j e^{2\pi i (hx+ky+lz)} [1 + e^{2\pi i (h+k)/2}] = \sum f_j e^{2\pi i (hx+ky+lz)} \{1 + [\cos 2\pi (h+k)/2 + i \sin 2\pi (h+k)/2]\}.$$

Теперь понятно, что при любой комбинации $h+k$ синусное слагаемое будет равно 0. При этом, если $h+k$ будет четным, то косинусное слагаемое будет равно +1 и множитель в фигурных скобках будет равен 2. Если же $h+k$ будет нечетным, то косинусное слагаемое будет равно -1 и множитель в фигурных скобках будет равен 0, а следовательно и структурная амплитуда F_{hkl} окажется равной 0. Тогда и интенсивность рефлекса будет равна 0, т.е. он будет погашен.

Погасания при наличии в структуре оси 2₁ (рис. 14)

Сетки, которые разделяют трансляцию вдоль винтовой оси на 3 части (003), не будут создавать рефлексы, т.к. атом, расположенный на 1/2 трансляции, окажется между ними и ослабит рефлекс. Наоборот, все плоскости, делящие трансляцию на четное число частей, пройдут через атом, лежащий на 1/2 трансляции, и соответствующие рефлексы будут яркими. Таким образом сохранятся рефлексы (001), у которых индекс 1 будет четным. Эту графическую интерпретацию погасаний при наличие в структуре винтовой оси 2₁ можно дополнить более строгим математическим выводом.

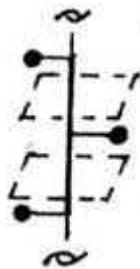


Рисунок - 13. Расположение атомов, связанных осью 2₁, относительно плоскостей 003

Винтовая ось 2₁, параллельная оси z, предполагает, что в структуре содержатся симметричные атомы с координатами x, y, z и $-x, -y, z+0.5$. В этом случае выражение для структурной амплитуды имеет вид:

$$F_{hkl} = f_1 \{e^{2\pi i (hx+ky+lz)} + e^{2\pi i [h(-x) + k(-y) + l(z+0.5)]}\} + f_2 \{e^{2\pi i (hx+ky+lz)} + e^{2\pi i [h(-x) + k(-y) + l(z+0.5)]}\} +$$

При индексах h и k , равными 0, это выражение преобразуется следующим образом:

$$F_{00l} = \sum f_j e^{2\pi i lz} (1 + e^{2\pi i l/2}) = F_{00l} = \sum f_j e^{2\pi i lz} \{1 + [\cos 2\pi l/2 + i \sin 2\pi l/2]\}.$$

Теперь понятно, что присутствие рефлекса $00l$ возможно лишь при l четном, так как при l нечетном множитель в фигурных скобках обращается в 0.

Погасания при наличии плоскостей скользящего отражения (рис. 14)

Сплошные линии на рис.14 - следы плоскостей (120) . Они проходят через трансляционные атомы и будут рассеивать в фазе. Штриховые линии - следы плоскостей (100) . Атомы, связанные плоскостями b , окажутся между этими плоскостями и погасят соответствующий рефлекс. Таким образом сохранятся рефлексы, у которых в индексах hkl $k = 2n$. Теперь подтвердим это заключение на основе более строгих математических преобразований выражения для структурной амплитуды при наличие плоскости b . Атомы, связанные этими плоскостями, имеют координаты x, y, z и $x, y+0.5, -z$.

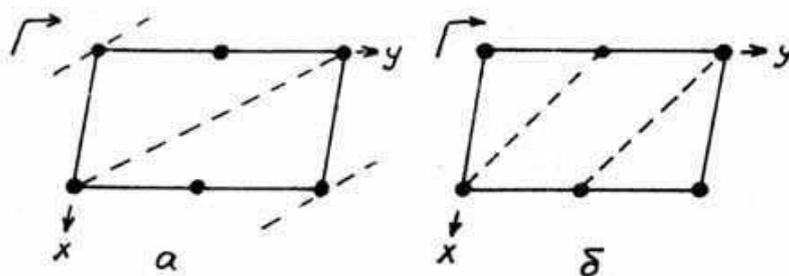


Рис.14. Расположение атомов, связанных плоскостями скольжения b , относительно плоскостей (110) (а) и (120) (б)

Выражение для структурной амплитуды примет вид:

$$F_{hkl} = f_1 \{e^{2\pi i (hx+ky+lz)} + e^{2\pi i [hx + k(y+0.5) + l(-z)]}\} + f_2 \{e^{2\pi i (hx+ky+lz)} + e^{2\pi i [hx + k(y+0.5) + l(-z)]}\}$$

Это выражение можно упростить, допустив, что мы анализируем рефлексы типа $hk0$. Тогда

$$F_{hk0} = \sum f_j e^{2\pi i (hx+ky)} [1 + e^{2\pi i k/2}] = \sum f_j e^{2\pi i (hx+ky)} \{1 + [\cos 2\pi k/2 + i \sin 2\pi k/2]\}.$$

Теперь понятно, что присутствие рефлексов $hk0$ возможно лишь при k четном, так как при k нечетном множитель в фигурных скобках обращается в 0.

Закон Фриделя. Центросимметричные группы для описания дифракционной симметрии. Влияние температуры на интенсивность Брегговских отражений. Температурный фактор. Сопоставление теоретического и экспериментального рентгенодифракционного спектра (на примере флюорита). Фактор недостоверности структуры.

Мы рассмотрели, как на основе индексов отражений удастся определить структурные элементы симметрии. Однако, связь дифракционной картины с пространственной группой кристалла не всегда однозначна. Связано это с равенством интенсивностей отражений hkl и $-h-k-l$ (закон Фриделя):

$$I_{hkl} \sim F_{2hkl} = F_{hkl} F_{*hkl} = F_{hkl} F_{-h-k-l}, \text{ так как}$$

$$F_{*hkl} = \sum f_j [\cos (hx+ky+lz) - i \sin (hx + ky + lz)] = \sum f_j [\cos (-hx-ky-lz) + i \sin (-hx - ky -lz)] = F_{-h-k-l}.$$

$$I_{-h-k-l} \sim F_{2-h-k-l} = F_{-h-k-l} F_{*-h-k-l} = F_{-h-k-l} F_{hkl}.$$

Равенство I_{hkl} и I_{-h-k-l} означает, что нельзя различить дифракционные картины от центросимметричных и ацентричных кристаллов. Эта закономерность получила название закона Фриделя. Поскольку среди точечных групп имеется лишь 11 центросимметричных, то именно ими описывается дифракционная симметрия.

Как можно было заметить из предыдущего рассмотрения, определяющим параметром в интенсивности наблюдаемых отражений от

кристалла является разность фаз рассеянных атомами волн, складывающихся при интерференции. До сих пор мы полагали, что упругое рассеяние происходит в кристалле с неподвижными атомами. Но ясно, что даже при температуре вблизи абсолютного нуля в кристалле есть тепловые колебания атомов.

Амплитуда этих колебаний растет с увеличением температуры, а колеблющийся атом занимает уже больший объем пространства, чем атом неподвижный. Следствием этого является систематическое превышение вычисленных значений структурных амплитуд по сравнению с экспериментальными, увеличивающееся по мере роста угла рассеяния. Этот эффект тепловых колебаний можно учесть, умножая $F_{\text{выч}}$ на величину $\exp[-B^* (\sin^2 \Theta) / \lambda^2]$, где температурный фактор $B > 0$. Соответственно, величина этого множителя (всей степени) меньше 1.

Принимая во внимание, что $I \sim F^2$, $\ln(I_{\Theta} / I_0) = -2B (\sin^2 \Theta) / \lambda^2$, можно построить график (рис. 16), на котором $\text{tg} \alpha = 2B$.

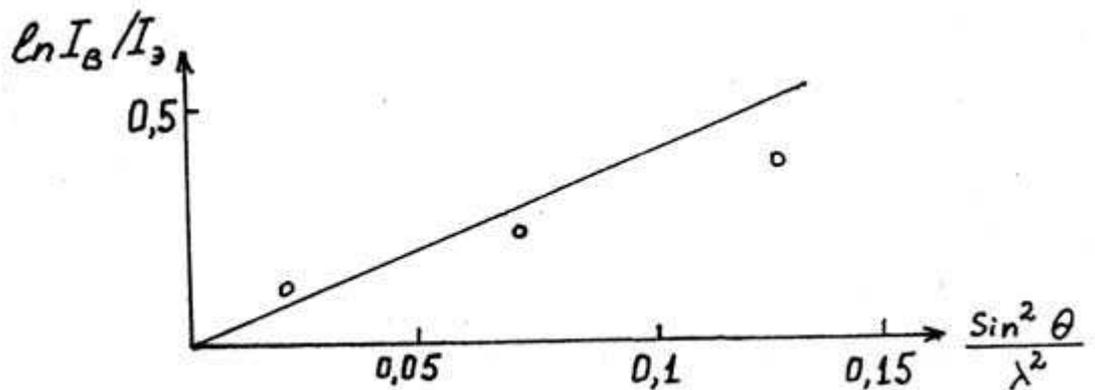


Рис.16. Зависимость $\ln(I_{\Theta} / I_0)$ от $(\sin^2 \Theta) / \lambda^2$

Температурный фактор B , связанный со среднеквадратичным отклонением каждого атома от своего равновесного положения ($B = 8 \pi^2 \langle u_j^2 \rangle$, где $u = [\Delta r_j^2]$), позволяет найти соответствие между теоретическими и экспериментальными величинами атомного фактора рассеяния:

$$f_{\Theta} = f_0 \exp[-B((\sin \Theta) / \lambda)^2].$$

Сопоставление теоретического и экспериментального рентген-дифракционного спектра (на примере флюорита)

Расчет теоретического рентген-дифракционного спектра предполагает на следующем этапе его сравнение с экспериментальными данными. Приведем в качестве примера подобное сопоставление для структуры флюорита.

Относительные координаты атомов в кубической гранецентрированной ячейке этой структуры равны:

Ca 000 1/2 1/2 0 1/2 0 1/2 0 1/2 1/2

F 1/4 1/4 1/4 1/4 1/4 3/4 1/4 3/4 1/4 3/4 1/4 1/4

3/4 3/4 1/4 3/4 1/4 3/4 1/4 3/4 3/4 3/4 3/4 3/4

Подставив эти координаты в уравнение структурной амплитуды, получим:

$$F_{hkl} = f_{Ca} [\cos 2\pi (0) + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)] + if_{Ca} [\sin 2\pi (0) + \sin \pi(h+k) + \sin \pi(h+l) + \sin \pi(k+l)] + f_F [\cos 2\pi * (h+k+l) + \cos 2\pi * (h+k+3l) + \cos 2\pi * (h+3k+l) + \cos 2\pi * (3h+k+l) + \cos 2\pi * (3h+3k+l) + \cos 2\pi * (3h+k+3l) + \cos 2\pi * (h+3k+3l) + \cos 2\pi * (3h+3k+3l)] + if_F [\sin 2\pi * (h+k+l) + \sin 2\pi * (h+k+3l) + \sin 2\pi * (h+3k+l) + \sin 2\pi * (3h+k+l) + \sin 2\pi * (3h+3k+l) + \sin 2\pi * (3h+k+3l) + \sin 2\pi * (h+3k+3l) + \sin 2\pi * (3h+3k+3l)].$$

Как уже отмечалось, флюорит характеризуется кубической гранецентрированной ячейкой, для которой возможны рефлексы либо со всеми индексами только четными, либо только нечетными. Следовательно гаснуть будут только рефлексы hkl, у которых $h + k = 2n + 1$, или $h + l = 2n + 1$, или $k + l = 2n + 1$.

Рассчитаем теперь величину структурной амплитуды для рефлекса 202:

$$F_{202} = f_{Ca} (\cos 0 + \cos 2\pi + \cos 4\pi + \cos 2\pi) + if_{Ca} (\sin 0 + \sin 2\pi + \sin 4\pi + \sin 2\pi) + f_F (\cos 2\pi + \cos 4\pi + \cos 2\pi + \cos 4\pi + \cos 4\pi + \cos 6\pi + \cos 4\pi + \cos 6\pi) + if_F (\sin 2\pi + \sin 4\pi + \sin 2\pi + \sin 4\pi + \sin 4\pi + \sin 6\pi +$$

$$\sin 4\pi + \sin 6\pi = f_{Ca} (1+1+1+1) + f_{Ca}(0+0+0+0) + f_F(1+1+1+1+1+1+1+1) + f_F(0+0+0+0+0+0+0+0) = 4f_{Ca} + 8f_F.$$

Значения атомного структурного фактора, также как и структурной амплитуды зависят от того, на каком излучении ведется съемка. Предположим, что мы хотим получить эти величины для излучения от медного анода ($\lambda_{Cu K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Зная параметры элементарной ячейки флюорита и используя квадратичную форму для кристаллов кубической сингонии $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$, нетрудно рассчитать величину $d_{202} = 1,929 \text{ \AA}$, а далее, подставив это значение в формулу Вульфа-Брэгга, найти угол дифракции $\theta_{202} = 23.6$. Теперь по таблице зависимости атомного фактора рассеяния от величины $(\sin^2 \theta) / \lambda^2$ (Интернациональные таблицы, том 3, стр. 201-205, табл. 3.3.1A) находим величины атомных факторов $f_{Ca} = 12.65$ и $f_F = 5.8$ для $(\sin^2 23.6^\circ) / 1,5418^2 = 0.259 \text{ \AA}^{-2}$; в итоге $F_{202} = 97$.

Таким образом можно рассчитать значения структурных амплитуд для различных рефлексов. Однако при этом надо правильно понимать, как их следует сопоставлять с экспериментальными значениями, полученными на основе измеренных интенсивностей. В табл. 1 приведены конкретные значения интенсивности, фактора повторяемости m , а также фактора Лоренца L и поляризационного фактора P для пяти достаточно ярких рефлексов флюорита.

Расчет экспериментальных значений модулей структурных амплитуд для пяти рефлексов флюорита

Таблица

d (Å)	hkl	I	m	I/mLP	F _э
3.143	111	100	8	0.409	0.640
1.929	202	57	12	0.476	0.690
1.647	311	16	24	0.098	0.313
1.366	400	5	6	0.193	0.439
1.254	331	4	24	0.047	0.217

Полученные значения $|F_{\text{э}}|$, еще нельзя непосредственно сопоставлять с вычисленными, поскольку их нужно привести к общей шкале. Коэффициент приведения K равен:

$$K = \sum |F_{\text{в}}| / \sum |F_{\text{э}}| = 325 / 2.299 = 141.$$

Теперь, разделив вычисленные величины $|F_{\text{в}}|$ на этот коэффициент, или умножив на него экспериментальные значения $|F_{\text{э}}|$, мы получаем вполне сопоставимые между собой данные (табл. 2).

Сопоставление теоретических и экспериментальных значений модулей структурных амплитуд для пяти рефлексов флюорита

Таблица 2

hkl	$ F_{\text{э}} $	$ F_{\text{в}} $	$K F_{\text{э}} $	$ F_{\text{э}} - F_{\text{в}} $
111	0.640	67	90	23
202	0.690	97	97	0
311	0.313	44	44	0
400	0.439	75	62	13
331	0.217	39	31	8

Разница в значениях модулей структурных амплитуд $|F_{\text{э}}| - |F_{\text{в}}|$ используется для расчета фактора недостоверности структуры:

$$R = \sum |\Delta F| / \sum |F_{\text{э}}| = 44/325 \sim 0.14.$$

Разницу ΔF можно уменьшить, если учесть, что атомы в структуре испытывают тепловые колебания и ввести соответствующую поправку.

Все рассмотренные нами величины участвуют в расчете теоретического рентгendifракционного спектра, который проводится в практикуме по программе "Lasy Pulverix PC" (K.Yvon, Gosselin Ph., Ansel D., Bauer J., 1988, unpublished).

МАТЕРИАЛ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ

Использование рентгеновских дифракционных методов исследования позволяет изучать структуру кристаллических веществ: определять межплоскостные расстояния, индексы интерференции, сингонию, параметры элементарной ячейки, группу симметрии, координаты атомов в структуре. Наряду со структурными характеристиками идеального кристалла можно получить информацию о дефектности структуры: количестве и типе точечных дефектов, количестве и ориентировке дислокационных петель, характеристики напряженного состояния материала.

1. Принципы методов рентгеноструктурного анализа. Аппаратура для рентгеноструктурных исследований, основные узлы. Типы рентгеновских камер. Устройство рентгеновской трубки. Метод Дебая-Шеррера. Основные этапы установления структуры кристаллов – **стр. 5 – 39** учебно-методического пособия авторов Астаповой Е. С., Ваниной Е.А., Шумейко Е.В., Гопиенко И.В., Александрова И.В. Рентгеноструктурный анализ: лабораторный практикум. Благовещенск: Амурский гос.ун-т. 2006. 127с.

2. Расчет рентгенограммы поликристаллического образца. Идентификация фазы. Международная рентгенометрическая картотека JCPDS-ASTM, рентгенометрический определитель минералов, электронные рентгенометрические базы данных – **стр. 41 – 56, 64 – 81** учебно-методического пособия авторов Астаповой Е. С., Ваниной Е.А., Шумейко Е.В., Гопиенко И.В., Александрова И.В. Рентгеноструктурный анализ: лабораторный практикум. Благовещенск: Амурский гос.ун-т. 2006. 127с.

3. Индексирование рентгенограмм– **стр. 101 – 113** учебно-методического пособия авторов Астаповой Е. С., Ваниной Е.А., Шумейко Е.В., Гопиенко И.В., Александрова И.В. Рентгеноструктурный анализ: лабораторный практикум. Благовещенск: Амурский гос.ун-т. 2006. 127с.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Предмет РСА. Исторические сведения.
2. Природа рентгеновских лучей. Свойства. Схема опыта Лауэ.
3. Классические и квантово-механические представления о рентгеновских лучах. Рентгеновские спектры: сплошной и линейчатый. Относительная и абсолютная интенсивность спектральных линий
4. Основные элементы кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей. Два типа рассеяния рентгеновских лучей: когерентное и некогерентное.
5. Неупругое рассеяние рентгеновских лучей. Тепловое диффузное рассеяние. Упругое рассеяние рентгеновских лучей.
6. Рассеяние поляризованного излучения электроном. Рассеяние электроном неполяризованного излучения. Поляризационный фактор.
7. Рассеяние рентгеновских лучей атомами. Атомный фактор рассеяния. Его свойства.
8. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом в рамках кинематической теории дифракции. Структурная амплитуда.
9. Аналогия в описании рассеяния рентгеновских лучей атомом и элементарной ячейкой. Структурный фактор.
10. Интенсивность рассеяния элементарной ячейкой кристалла. Интегральная интенсивность и фактор Лоренца.
11. Интегрирование отражения по интервалу. Необходимость введения геометрического множителя в выражение для интегральной интенсивности.
12. Зависимость фактора Лоренца от угла рассеяния. Связь между фактором Лоренца и поляризационным фактором.
13. Интенсивность отражения от поликристаллического образца. Фактор повторяемости.

14. Закономерные погасания рефлексов на примере рассеяния кристаллов с простыми элементарными ячейками: а) объемноцентрированная кубическая ячейка, б) гранецентрированная кубическая ячейка.

15. Закономерные погасания рефлексов и определение пространственной группы симметрии. Законы погасания при наличии определенных элементов симметрии: а) погасания в случае С-центровки, б) погасания при наличии в структуре оси 2₁, в) погасания в при наличии плоскостей скользящего отражения.

16. Закон Фриделя. Центросимметричные группы для описания дифракционной симметрии.

17. Влияние температуры на интенсивность Брегговских отражений. Температурный фактор.

18. Сопоставление теоретического и экспериментального рентгенодифракционного спектра (на примере флюорита). Фактор недостоверности структуры.

19. Принципы динамической теории рассеяния (оптическая теория).

20. Факторы опасности существующие при работе на рентгеновских установках. Обеспечение безопасных условий работы на рентгеновских установках.

21. Действие ионизирующего излучения. Защитные устройства современной рентгеновской аппаратуры. Организационно-технические мероприятия необходимые в рентгеноструктурной лаборатории.

22. Биологическое воздействие рентгеновских лучей. Степень биологического воздействия. Единицы измерения дозы рентгеновского излучения.

23. Рентгенометр. Основные узлы рентгенометра. Расчет потока излучения. Единицы измерения потока излучения.

24. Рентгеновское излучение. Распространение рентгеновских лучей. Способы регистрации рентгеновского излучения.

25. Назначение рентгеновской трубки. Ее устройство. Классификация рентгеновских трубок.

26. Принцип работы рентгеновской трубки. Электрические характеристики рентгеновских трубок.

27. Основные узлы дифрактометра общего назначения. Фокусировка по Бреггу-Брентано. Метод Дебая-Шеррера.

28. Классификация кристаллических веществ по рентгендифракционным данным. Способы поиска и идентификации фаз по различным картотекам (ASTM-ICPDS, JCPDS, Михеева, Ханавальта, Финка).

29. Расчет рентгенограммы поликристаллического образца. Идентификация фазы.

30. Индексирование рентгенограмм.

ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО ТЕСТОВОГО ЗАДАНИЯ

Амурский государственный университет	
«Утверждаю»	Факультет ИФФ
Зав. кафедрой ФМиЛТ	направление подготовки
_____	010600.68 – «Прикладные математика и физика»
« ___ » _____ г.	Предмет «Рентгеноструктурный анализ»

ЭКЗАМЕНАЦИОННОЕ ТЕСТОВОЕ ЗАДАНИЕ
ВАРИАНТ № _____
25 заданий
Время выполнения 80 минут

Выполнил(а) студент(ка) _____ группы ИФФ

(фамилия, и.о.)

1. Интенсивность рассеяния электроном максимальна (несколько вариантов ответа):

- в обратном направлении;
- в направлении продолжения первичного пучка;
- в перпендикулярном направлении;
- под углом к первичному направлению.

2. Величина ослабления интенсивности при температурном эффекте зависит от особенностей излучаемого кристалла. При заданной температуре амплитуды колебаний атомов в кристалле определяются (один вариант ответа):

- параметрами элементарной ячейки;
- силами связи между атомами;
- структурой кристалла;
- интенсивностью первичного пучка.

3. Функция атомного рассеяния (один вариант ответа):

- величина, показывающая во сколько раз амплитуда рассеяния атомом в данном направлении и при данной длине волны больше, чем амплитуда рассеяния электроном в том же направлении;
- величина, показывающая во сколько раз амплитуда рассеяния электроном в данном направлении и при данной длине волны больше, чем амплитуда рассеяния атомом в том же направлении;

- величина, показывающая во сколько раз амплитуда рассеяния атомом в данном направлении и при данной длине волны больше, чем амплитуда рассеяния электроном в противоположном направлении;
- величина, показывающая во сколько раз амплитуда рассеяния атомом в данном направлении и при данной длине волны меньше, чем амплитуда рассеяния электроном в том же направлении;

4. Некогерентное рассеяние — это (один вариант ответа):

- рассеяние, возникающее в результате эффекта Комптона, при котором энергия части рассеиваемых фотонов оказывается меньше энергии квантов вторичного пучка;
- рассеяние, возникающее в результате эффекта Комптона, при котором энергия части рассеиваемых фотонов оказывается больше энергии квантов первичного пучка;
- рассеяние, возникающее в результате эффекта Комптона, при котором энергия части рассеиваемых фотонов оказывается меньше энергии квантов первичного пучка;
- рассеяние, возникающее в результате эффекта Комптона, при котором энергия части рассеиваемых фотонов оказывается больше энергии квантов вторичного пучка.

5. Когерентное рассеяние может быть описано как двойной процесс (один вариант ответа):

- первый акт: превращение энергии механического движения в энергию электромагнитного излучения; второй акт: обратное превращение энергии электромагнитной волны в кинетическую энергию движения заряда;
- первый акт: превращение энергии первичной электромагнитной волны в кинетическую энергию движения заряда; второй акт: обратное превращение энергии механического движения в энергию электромагнитного излучения;
- первый акт: превращение энергии вторичной электромагнитной волны в кинетическую энергию движения заряда; второй акт: обратное превращение энергии механического движения в энергию электромагнитного излучения;
- первый акт: превращение энергии первичной электромагнитной волны в тепловую энергию ; второй акт: превращение тепловой энергии в энергию электромагнитного излучения;

6. Вид дифракционной картины определяется (несколько вариантов ответа):

- молекулярной, атомной и электронной структурой образца;
- атомной и электронной структурой образца;
- характеристикой рентгеновского излучения;

- способом регистрации дифракционной картины.

7. В применении к кристаллу поляризационный фактор имеет вид (один вариант ответа):

- $P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$;

- $P(\theta) = \frac{1 + \cos 2\theta}{2}$;

- $P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$;

- $P(\theta) = \frac{1 - \cos^2 2\theta}{2}$;

8. Тормозное излучение (один вариант ответа):

- вызываемое торможением атомов в облучаемом материале;
- вызываемое торможением электронов в облучаемом материале;
- вызываемое торможением электронов в аноде рентгеновской трубки;
- вызываемое торможением атомов в аноде рентгеновской трубки.

9. Характеристическое излучение (один вариант ответа):

- возникает в случае, если энергия электронов превзойдет определенное значение, характерное для атомов вещества анода;
- возникает в случае, если энергия атомов превзойдет определенное значение, характерное для вещества анода;
- возникает в случае, если энергия электронов превзойдет определенное значение, характерное для вещества анода;
- возникает в случае, если энергия электронов будет равна определенному значению, характерному для атомов вещества анода.

10. РСА основан на (один вариант ответа):

- получении и анализе дифракционной картины, возникающей в результате интерференции рентгеновских лучей, рассеянных электронами атомов облучаемого объекта;
- получении и анализе дифракционной картины, возникающей в результате интерференции рентгеновских лучей, рассеянных атомами облучаемого объекта.

11. Когерентное рассеяние — это (один вариант ответа):

- рассеяние излучения с сохранением частоты и с фазой, отличающейся на π от фазы первичного излучения;
- рассеяние излучения с сохранением частоты и с изменением фазы на π от фазы первичного излучения;
- рассеяние излучения с сохранением частоты и с фазой, отличающейся

на $\pi/2$ от фазы первичного излучения;

- рассеяние излучения с изменением частоты и с фазой, отличающейся на π от фазы первичного излучения.

12. Величина атомной амплитуды рассеяния (один вариант ответа):

- зависит от угла рассеяния, от азимутального положения плоскости, в которой происходит рассеяние;
- зависит от азимутального положения плоскости, в которой происходит рассеяние, но не зависит от угла рассеяния;
- не зависит от угла рассеяния, от азимутального положения плоскости, в которой происходит рассеяние;
- зависит от угла рассеяния, но не зависит от азимутального положения плоскости, в которой происходит рассеяние;

13. Структурная амплитуда выражает зависимость (один вариант ответа):

- рассеяния рентгеновских лучей от взаимного расположения атомов, их рассеивающих способностей и направления лучей;
- поглощения рентгеновских лучей от взаимного расположения атомов, их рассеивающих способностей и направления лучей;
- рассеяния рентгеновских лучей от взаимного расположения атомов, рассеивающих способностей электронов и направления лучей;
- поглощения рентгеновских лучей от взаимного расположения электронов, их рассеивающих способностей и направления лучей;

14. Интегральная интенсивность – величина (один вариант ответа):

- характеризующая расходимость, но не зависящая от интенсивности первичного пучка и распределения блоков по разным ориентациям;
- характеризующая интенсивность, но не зависящая от расходимости первичного пучка и распределения блоков по разным ориентациям;
- характеризующая интенсивность, но не зависящая от расходимости вторичного пучка и распределения блоков по разным ориентациям;
- характеризующая интенсивность, но не зависящая от расходимости вторичного пучка и распределения блоков по параллельным ориентациям;

15. Фактор поглощения зависит от (один вариант ответа):

- поглощающей способности кристалла, от длины путей, которые проходят первичный и дифрагированный лучи в кристалле;
- отражающей способности кристалла, от длины путей, которые

проходят первичный и дифрагированный лучи в кристалле;

- поглощающей и отражающей способности кристалла, от длины путей, которые проходят первичный и дифрагированный лучи в кристалле;
- отражающей способности кристалла, от длины путей, которые проходят вторичный и дифрагированный лучи в кристалле;

16. Температурный фактор интенсивности (один вариант ответа):

- $\tau = e^{-2B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$;

- $\tau = e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)}$;

- $\tau^2 = e^{-2B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$;

- $\tau^2 = e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)}$;

17. Материал анода влияет на характер сплошного спектра (один вариант ответа).

- лучистыми материалами для анодов являются материалы с большим атомным номером;
- лучистыми материалами для анодов являются материалы с маленьким атомным номером;
- лучистыми материалами для анодов являются материалы с большой молярной массой;
- лучистыми материалами для анодов являются материалы с маленькой молярной массой.

18. Когерентная часть рассеяния уменьшается для (один вариант ответа):

- тяжелых элементов;
- легких элементов;
- водородоподобных элементов;
- щелочных элементов.

19. Когерентная часть рассеяния наиболее заметна при (один вариант ответа):

- малых углах рассеяния;
- средних углах рассеяния;
- больших углах рассеяния;
- при падении луча нормально.

20. В рентгеноструктурном анализе кристаллических веществ главным образом используется (один вариант ответа):

- когерентно рассеянное излучение;
- некогерентно рассеянное излучение;
- тепловое диффузное рассеяние.

21. Экстинция или экранировка – это (один вариант ответа):

- добавочное ослабление интенсивности вторичного луча, вызванное самим процессом дифракции;
- добавочное ослабление интенсивности отраженного луча, вызванное самим процессом дифракции;
- добавочное ослабление интенсивности падающего луча, вызванное самим процессом дифракции;
- интенсивное ослабление падающего луча, вызванное самим процессом дифракции.

22. Свойства неупругого рассеяния рентгеновских лучей (несколько вариантов ответа):

- интенсивность неупругого рассеяния уменьшается с увеличением отношения $\frac{\sin\theta}{\lambda}$;
- интенсивность неупругого рассеяния увеличивается с увеличением отношения $\frac{\sin\theta}{\lambda}$;
- зависит от силы связи электрона с атомом, чем больше сила связи, тем интенсивнее неупругое рассеяние;
- зависит от силы связи электрона с атомом, чем меньше сила связи, тем интенсивнее неупругое рассеяние.

23. Тепловое диффузное рассеяние используется в РСА (один вариант ответа):

- позволяет оценить прочность связи атомов в кристаллических твердых телах;
- позволяет определить принадлежность твердых тел к структурному типу;
- позволяет определить параметры кристаллической решетки;
- позволяет оценить прочность связи атомов в аморфных жидких телах.

24. Тепловой эффект ослабления интенсивности зависит от температуры опыта (один вариант ответа):

- число регистрируемых рефлексов уменьшается с уменьшением температуры;

- число регистрируемых рефлексов увеличивается с уменьшением температуры;
- число регистрируемых рефлексов не зависит от температуры опыта;
- влияние температуры опыта на вид дифракционной картины не установлено.

25. Температурный фактор не вносит существенных изменений в интенсивности отдельных линий, он лишь (один вариант ответа):

- монотонно изменяет общий ход зависимости интенсивности от $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ в сторону уменьшения;
- монотонно изменяет общий ход зависимости интенсивности от $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ в сторону увеличения;
- влияет на структурные особенности кристалла.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ПРИ СДАЧЕ ЗАЧЕТА И ЭКЗАМЕНА

К сдаче экзамена допускаются студенты, посетившие лекционные занятия данного курса. При наличии пропусков темы пропущенных занятий должны быть отработаны. Программные вопросы к экзамену доводятся до сведения студентов за месяц до экзамена.

При определении итоговой оценки знаний студента учитывается активность и текущая успеваемость студента в течение семестра по данному предмету.

Студент может выбрать либо устную сдачу экзамена по билетам либо тестирование.

При определении оценки знаний студентов во время экзаменов преподаватели руководствуются следующими критериями:

- оценка **"отлично"** выставляется студенту, обнаружившему всестороннее, систематическое и глубокое знание учебного материала, предусмотренного программой; усвоившему основной материал; усвоившему взаимосвязь основных понятий дисциплины; не допустившему погрешностей в ответе на вопросы билета и дополнительные или написавшему тестовые задания с положительными ответами более чем 90%;

- оценку **"хорошо"** заслуживает студент, обнаруживший полное знание учебного материала, предусмотренного программой; не допустившему погрешностей в ответе на вопросы билета, но давшему ошибочные ответы на дополнительные или написавшему тестовые задания с положительными ответами от 75 % до 89%;

- оценка **"удовлетворительно"** выставляется студенту, обнаружившему знание основного учебного материала, предусмотренного программой, в объеме, необходимом для дальнейшей учебы и работы по специальности, знающему основную литературу, рекомендованную программой; но допустившему погрешности в ответе на вопросы билета и

дополнительные или написавшему тестовые задания с положительными ответами от 55 % до 74%;

- оценка **"неудовлетворительно"** выставляется студенту, обнаружившему пробелы в знании основного материала, предусмотренного программой, не ответившему на вопросы билета и дополнительные или написавшему тестовые задания с положительными ответами до 50 %.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

4. Астапова Е. С., Ванина Е.А., Шумейко Е.В., Гопиенко И.В., Александров И.В. Рентгеноструктурный анализ: лабораторный практикум (учебно-методическое пособие, гриф ДВ РУМЦ). Благовещенск: Амурский гос.ун-т. 2006. 127с.
2. Пергамент М.И. Методы исследований в экспериментальной физике. М.:Интеллект,2008.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Илюшин А.С., Овчинникова Е.Н. Теоретико-групповые методы в дифракционных исследованиях структуры и свойства твердых тел. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1996.
2. Васильев Е.К., Нахмансон М. С. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск.: Наука, 1986. 167 с.
3. Физика твердого тела (спецпрактикум) Под ред. Канцельсона А.А., Кринчика Г.С. М.: Изд-во МГУ, 1982. 304 с.
4. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1972. 246 с.
5. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.П. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М.: Изд-во МГУ, 1951. 430 с.
6. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М.: Изд-во МГУ, 1960. 631 с.
7. Тейлор А. Рентгеновская металлография. М.:Металлургия. 1965. 354 с.
8. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982, 632 с.
9. Русаков А.А. Рентгенография металлов. Учебник для вузов. М., Атомиздат, 1977, 480 с.

10.Зевин Л.С., Хейкер Д.М. Рентгеновские методы исследования строительных материалов. М., Стройиздат, 1965, 362 с.

11.Бушуев В.А., Кютт Р.Н., Хапачев Ю.П. Физические принципы рентгенодифрактометрического определения параметров реальной структуры многослойных эпитаксиальных пленок. Нальчик, Кабардино-Балкарский Государственный Университет, 1996. Илюшин А.С. Структурная физика редкоземельных интерметаллических соединений. Ч.II. Теория структурных фазовых переходов в магнитоупорядочивающихся редкоземельных интерметаллических соединениях. М.: МГУ, физический факультет, 1999.

12.Жданов Г.С., Илюшин А.С., Никитина С.В. Дифракционный и резонансный структурный анализ (рентгено-, электроно-, нейтроно-, мессбауэрография и мессбауэровская спектроскопия). - М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1980.- 256 с.

13.Физика твердого тела: Структура твердого тела и магнитные явления. Спецпрактикум/ Ю.И.Авксентьев, З.К.Золина, В.В.Зубенко и др.; Под общ. ред. А.А.Кацнельсона и Г.С.Кринчика.-М.,Изд-во МГУ, 1982. 304 с.

14.Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. Справочник.М., Изд-во МГУ, 1976. 140 с.

15.Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961. 863 с.

16.Колосов П.Е. Экспресс-методика получения функций радиального распределения из рентгенографического эксперимента. диссерт. к.ф.-м.н, Омск, 1994, 145 с.

17.Д.Ю.Пушаровский, Г.В.Фетисов Построение дифрактограмм поликристаллов по структурным данным, М., МГУ, 1991г.

18.Хейкер Д.М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. Л.: Машиностроение, 1973. 254 с.

19.Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Под ред. Франк-Каменецкого. Л.: Недра. 1975. 219 с.

20. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2001. 328 с.

21. Зубенко В.В., Телегина И.В. Введение в экспериментальную структурную физику твердого тела. М.: ООП Физ. ф-та МГУ, 2001.

22. П.Е. Колосов. Web-сайт-дистанционный курс "Рентгеноструктурный анализ" Омский государственный университет
<http://users.omskreg.ru/~kolosov/>

23. Д.Ю. Пушаровский. Основные элементы кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей. Электронная версия учебного пособия и курса лекций. <http://nature.web.ru/db/msg.html?mid=1165325&s=>.

24. Краткий конспект лекций и демонстрационные материалы по курсу "Рентгеноструктурный анализ" (для специальности "физика")
http://users.omskreg.ru/~kolosov/kolosov/kolosov/public_html/cours/cryselect.html

25. Учебно-методические указания по курсу "Рентгеноструктурный анализ"
http://users.omskreg.ru/~kolosov/kolosov/kolosov/public_html/fizfak/programs/index.html

26. Armel Le Bail. Курс лекций по рентгеноструктурному анализу, руководство по пользованию SDPD-D (база данных по определению

ПЕРЕЧЕНЬ НАГЛЯДНЫХ И ДРУГИХ ПОСОБИЙ

1. WWW-MINCRYST Crystallographic and Crystallochemical Database for Mineral and their Structural Analogues. database.iem.ac.ru/mincryst

2. Международная рентгенометрическая картотека JPCDS-ASTM.

3. Рентгеноструктурный анализ. Лабораторный практикум. Электронная версия. www.freemail.amursu.ru

4. Программа для обучения работе с базой данных PDF-2 ICDD (<http://www.icdd.com/>).

5. База структурных данных для неорганических соединений ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) <http://193.49.43.4/dif/icdd/>

ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА ОБУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ.

1. Рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-3М.
2. Банк рентгенометрических данных.
3. Персональные компьютеры.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Содержание дисциплины	5
Краткий конспект лекций	7
Материал для самостоятельного изучения	46
Вопросы к экзамену	47
Пример экзаменационного тестового задания	50
Критерии оценки при сдаче зачета и экзамена	57
Учебно-методические материалы	59