

**Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Амурский государственный университет»**

Кафедра Физики

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДИСЦИПЛИНЫ  
ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

Основной образовательной программы по специальности 010701.65 - Физика

Благовещенск 2012

УМКД разработан канд. физ.-мат. наук, доцентом Верхотуровой Ириной Владимировной  
канд. физ.-мат. наук Агапятовой Ольгой Александровной

Рассмотрен и рекомендован на заседании кафедры

Протокол заседания кафедры от «21» 09 2012 г. № 1

Зав.кафедрой  И.А. Голубева

**УТВЕРЖДЕН**

Протокол заседания УМСС 010701.65 - Физика  
от «11» 08 2012 г. № 1

Председатель УМСС  Е.А. Ванина

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Рабочая программа учебной дисциплины	4
2. Краткое изложение программного материала	15
3 Методические указания (рекомендации)	42
3.1 Методические указания для преподавателя	42
3.2 Методические указания для студентов	43
4. Контроль знаний	46
4.1 Текущий контроль	46
4.2 Итоговый контроль знаний	49
5. Интерактивные технологии и инновационные методы, используемые в образовательном процессе.	50

## **1. Рабочая программа учебной дисциплины.**

### **1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ**

*Целью освоения дисциплины* «Основы рентгеноструктурного анализа» является знакомство с физическими процессами, происходящими при взаимодействии рентгеновских лучей с веществом, освоение рентгендифракционным методом и получение в итоге фундаментального образования, направленного на получение современного естественнонаучного мировоззрения.

#### ***Задачи дисциплины:***

1. изучение основных явлений, происходящих при взаимодействии рентгеновских лучей с твердым телом, овладение фундаментальными понятиями, законами и теориями рентгеноструктурного анализа;
2. освоение основных элементов кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей.;
3. знакомство с основными элементами динамической теории рассеяния рентгеновских лучей;

Программа составлена на основании государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования и авторских разработок.

### **2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ООП ВПО:**

Дисциплина «Основы рентгеноструктурного анализа» в структуре ООП ВПО находится в блоке дисциплин специализации ДС.00 (ДС.Р.14 – дисциплины специализации, региональный компонент в учебном плане).

Для освоения дисциплины необходимо знать:

- 1) общую и теоретическую физику;
- 2) кристаллографию и физику кристаллов;
- 3) физику конденсированного состояния;
- 4) физику ядра и элементарных частиц;
- 5) математический анализ;
- 6) линейную алгебру.

### **3. ЗНАНИЯ И УМЕНИЯ ОБУЧАЮЩЕГОСЯ, ФОРМИРУЕМЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ**

В результате освоения дисциплины «Основы рентгеноструктурного анализа» студент должен демонстрировать следующие результаты образования:

#### **1) Знать:**

основные понятия, закономерности, физическую суть метода рентгеноструктурного анализа,

основные явления, происходящие при взаимодействии рентгеновских лучей с твердым телом, фундаментальные понятия, законы и теории рентгеноструктурного анализа;

методы рентгенофазового анализа в дифрактометрическом и фотографическом вариантах.

#### **2) Уметь:**

применять полученные знания по кинематической и динамической теориям рассеяния рентгеновских лучей при использовании рентгеноструктурных методов исследования вещества;

применять физические законы для решения типовых профессиональных задач рентгеноструктурного анализа;

получать, обрабатывать и обстоятельно анализировать полученные экспериментальные результаты.

**3) Владеть:**

методами построения дифракционных спектров;  
методами анализа физических явлений, происходящих при взаимодействии рентгеновских лучей с веществом.

**4. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

Общая трудоемкость дисциплины «Основы рентгеноструктурного анализа» составляет 40 часов.

№ п/п	Модуль дисциплины	Виды учебной работы				Формы текущего контроля Формы промежуточной аттестации
		Лекции (час.)	Практические занятия (час.)	Лабораторные раб. (час.)	СРС (час.)	
1	<p>Модуль 1. «Основные понятия и представления кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей».</p> <p>1.1. 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.</p> <p>1.2. Классические и квантово-механические представления о рентгеновских лучах. Рентгеновские спектры: сплошной и линейчатый. Относительная и абсолютная интенсивность спектральных линий.</p> <p>1.3. Основные элементы кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей. Два типа рассеяния рентгеновских лучей: когерентное и некогерентное.</p> <p>1.4. Неупругое рассеяние рентгеновских лучей. Тепловое диффузное рассеяние. Упругое рассеяние рентгеновских лучей.</p>	8	0	0	4	<p>Контроль за посещением аудиторных занятий.</p> <p>Контролирующий тест по модулю.</p> <p>Составление конспектов по самостоятельной работе.</p> <p>Подготовка к экзамену</p>
2	<p>Модуль 2. «Рассеяние электроном, атомом, кристаллом».</p> <p>2.1. Рассеяние поляризованного излучения электроном. Рассеяние электроном неполяризованного</p>	10	0	0	4	<p>Контроль за посещением аудиторных занятий.</p> <p>Контролирующий тест</p>

<p>излучения. Поляризационный фактор.</p> <p>2.2. Рассеяние рентгеновских лучей атомами. Атомный фактор рассеяния. Его свойства.</p> <p>2.3. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом в рамках кинематической теории дифракции. Структурная амплитуда.</p> <p>2.4. Аналогия в описании рассеяния рентгеновских лучей атомом и элементарной ячейкой. Структурный фактор.</p> <p>2.5. Интенсивность рассеяния элементарной ячейкой кристалла. Интегральная интенсивность и фактор Лоренца. Интегрирование отражения по интервалу. Необходимость введения геометрического множителя в выражение для интегральной интенсивности.</p>				<p>по модулю.</p> <p>Составление конспектов по самостоятельной работе.</p> <p>Подготовка к экзамену</p>
<p>Модуль 3. «Закономерные погасания в рамках кинематической теории и принципы динамической теории».</p> <p>3.1. Зависимость фактора Лоренца от угла рассеяния. Связь между фактором Лоренца и поляризационным фактором. Интенсивность отражения от поликристаллического образца. Фактор повторяемости.</p> <p>3.2. Закономерные погасания рефлексов на примере рассеяния кристаллов с простыми элементарными ячейками: а) объемноцентрированная кубическая ячейка, б) гранецентрированная кубическая ячейка.</p> <p>3.3. 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 2<sub>1</sub>, в) погасания в при наличии плоскостей скользящего отражения.</p> <p>3.4. Закон Фриделя.</p> <p>Центросимметричные группы для описания дифракционной симметрии. Влияние температуры на интенсивность Брегговских отражений. Температурный</p>	10		4	<p>Контроль за посещением аудиторных занятий.</p> <p>Контролирующий тест по модулю.</p> <p>Составление конспектов по самостоятельной работе.</p> <p>Подготовка к экзамену.</p> <p>Экзамен</p>

	<p>фактор. Сопоставление теоретического и экспериментального рентгendifракционного спектра (на примере флюорита). Фактор достоверности структуры.</p> <p>3.5. Принципы динамической теории рассеяния (оптическая теория).</p>					
	Экзамен					

## 5. СОДЕРЖАНИЕ РАЗДЕЛОВ И ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ

### 5.1 ЛЕКЦИИ

#### *Модуль 1. «Основные понятия и представления кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей».*

1.1. 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.

1.2. Классические и квантово-механические представления о рентгеновских лучах. Рентгеновские спектры: сплошной и линейчатый. Относительная и абсолютная интенсивность спектральных линий.

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

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

#### *Модуль 2. «Рассеяние электроном, атомом, кристаллом».*

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

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

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

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

2.5. Интенсивность рассеяния элементарной ячейкой кристалла. Интегральная интенсивность и фактор Лоренца. Интегрирование отражения по интервалу. Необходимость введения геометрического множителя в выражение для интегральной интенсивности.

#### *Модуль 3. «Закономерные погасания в рамках кинематической теории и принципы динамической теории».*

3.1. Зависимость фактора Лоренца от угла рассеяния. Связь между фактором Лоренца и поляризационным фактором. Интенсивность отражения от поликристаллического образца. Фактор повторяемости.

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

3.3. 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 2<sub>1</sub>, в) погасания в при наличии плоскостей скользящего отражения.

3.4. 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.

3.5. Принципы динамической теории рассеяния (оптическая теория).

## 6. САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ

	Раздел (тема)	Форма (вид) самостоятельной работы	Трудоемкость в часах
1	Модуль 1. «Основные понятия и представления кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей».	Изучение материалов лекций. Составление конспектов по темам самостоятельной работы. Подготовка к контролирующему тесту по модулю. Самостоятельная подготовка к экзамену.	4
2	Модуль 2. «Рассеяние электроном, атомом, кристаллом».	Изучение лекционных материалов. Подготовка к контролирующему тесту по модулю. Составление конспектов по самостоятельной работе. Самостоятельная подготовка к экзамену.	4
3	Модуль 3. «Закономерные погасания в рамках кинематической теории и принципы динамической теории».	Изучение лекционных материалов. Подготовка к контролирующему тесту по модулю. Составление конспектов по самостоятельной работе. Самостоятельная подготовка к экзамену.	4

## 7. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

При изучении дисциплины «Основы рентгеноструктурного анализа» применяются классические методы и технологии, в том числе интерактивные: метод заданий, метод дебатов, метод презентации информации.

Лекции проводятся с использованием мультимедийного оборудования. Каждая лекция сопровождается показом лекционных демонстраций (видеосюжетов).

Для усвоения дисциплины используются интерактивные базы рентгенометрических данных, справочных физико-химических характеристик материалов.

## 8. ОЦЕНОЧНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ УСПЕВАЕМОСТИ, ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ПО ИТОГАМ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ И УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

### **8.1 Контролирующий тест**

Контролирующий тест проводится по темам соответствующих модулей. В каждом тесте 4 задания. Тест выполняется в письменном виде в начале лекции. Тест выявляет теоретические знания, практические умения и аналитические способности студентов.

### **8.2 Подготовка конспектов по темам на самостоятельное изучение**

Задания для самостоятельной работы выдаются студентам в конце каждой лекции и должны выполняться к каждой последующей лекции в письменном виде. Задание засчитывается при условии своевременного полного выполнения.

#### ***Модуль 1. «Основные понятия и представления кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей».***

1.1. Усвоение основных понятий рентгеноструктурного анализа. Краткая историческая справка создания и развития метода РСА.

1.2. Изучение классических и квантово-механических представлений о рентгеновских лучах и рентгеновских спектрах.

1.3. Изучение начал кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей. Два типа рассеяния рентгеновских лучей.

1.4. Изучение неупругого рассеяния, теплового диффузного рассеяния, упругого рассеяния рентгеновских лучей.

#### ***Модуль 2. «Рассеяние электроном, атомом, кристаллом».***

2.1. Усвоение материала по рассеянию электроном поляризованного и неполяризованного излучений.

2.2. Изучение рассеяния рентгеновских лучей атомами.

2.3. Изучение рассеяния рентгеновских лучей кристаллом. Понятие «структурная амплитуда».

2.4. Проведение аналогии в описании рассеяния рентгеновских лучей атомом и элементарной ячейкой.

2.5. Приобретение навыков интегрирования отражения по интервалу. Необходимость введения геометрического множителя в выражение для интегральной интенсивности.

#### ***Модуль 3. «Закономерные погасания в рамках кинематической теории и принципы динамической теории».***

3.1. Определение связи между фактором Лоренца и поляризационным фактором. Интенсивность отражения от поликристаллического образца.

3.2. Описание закономерных погасаний рефлексов на примере рассеяния кристаллов с простыми элементарными ячейками: а) объемноцентрированная кубическая ячейка, б) гранецентрированная кубическая ячейка.

3.3. Описание закономерных погасаний 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 2<sub>1</sub>, в) погасания при наличии плоскостей скользящего отражения.

3.4. Описание центросимметричных групп. Сопоставление теоретического и экспериментального рентгендифракционного спектра (на примере флюорита).

3.5. Усвоение принципов динамической теории рассеяния.

### **8.3 Экзамен**

#### **8.3.1. Критерии экзаменационной оценки**

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

К сдаче экзамена допускаются студенты, посетившие лекционные занятия данного курса и успешно написавшие тесты 1-3. При наличии пропусков темы пропущенных

занятий должны быть отработаны. При неудовлетворительных оценках по тестам допускается повторное тестирование студента. Программные вопросы к экзамену доводятся до сведения студентов в начале семестра.

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

Безупречным считается ответ, в котором правильно, ясно и подробно изложен теоретический материал по теоретическим вопросам.

Ответ оценивается на «отлично»  
при безупречном выполнении заданий билета;  
при правильных ответах на теоретические вопросы билета и дополнительные вопросы.

Ответ оценивается на «хорошо»  
при полном выполнении заданий билета;  
при правильных ответах на теоретические вопросы с незначительными неточностями, исправленными в устной беседе.

Ответ оценивается на «удовлетворительно»  
при выполнении заданий билета, при кратких пояснениях каждого пункта билета;  
при правильных ответах на теоретические вопросы,  
возможны неоднократные неточности в ответах, которые исправляются при дополнительной беседе с уточняющими вопросами.

Ответ оценивается на «неудовлетворительно»  
при невыполнении заданий билета  
или при кратких пояснениях каждого пункта билета со значительными ошибками.

### **8.3.2. Экзаменационные вопросы**

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

25. Интенсивность отражения от поликристаллического образца.
26. Фактор повторяемости.
27. Закономерные погасания рефлексов на примере рассеяния кристаллов с простыми элементарными ячейками:
  - а) объемноцентрированная кубическая ячейка,
  - б) гранецентрированная кубическая ячейка.
28. Закономерные погасания рефлексов и определение пространственной группы симметрии.
29. Законы погасания при наличии определенных элементов симметрии:
  - а) погасания в случае С-центровки,
  - б) погасания при наличии в структуре оси 2<sub>1</sub>,
  - в) погасания в при наличии плоскостей скользящего отражения.
30. Закон Фриделя.
31. Центросимметричные группы для описания дифракционной симметрии.
32. Влияние температуры на интенсивность Брегговских отражений.
33. Температурный фактор.
34. Сопоставление теоретического и экспериментального рентгendifракционного спектра (на примере флюорита).
35. Фактор недостоверности структуры.
36. Принципы динамической теории рассеяния (оптическая теория).
37. Принципы методов рентгеноструктурного анализа. Аппаратура для рентгеноструктурных исследований, основные узлы.
38. Типы рентгеновских камер. Устройство рентгеновской трубки.
39. Качественный фазовый анализ в фотографическом и дифрактометрическом вариантах.
40. Метод Лауэ.
41. Метод вращения.
42. Метод широко расходящегося пучка (метод Косселя).
43. Метод Дебая-Шеррера.
44. Основные этапы установления структуры кристаллов.
45. Получение дифракционной картины от поликристаллического образца. Расчет рентгенограммы. Идентификация фазы.
46. Международная рентгенометрическая картотека JCPDS-ASTM, рентгенометрический определитель минералов, электронные рентгенометрические базы данных.
47. Получение рентгendifракционного спектра от смеси двух веществ. Идентификация фаз в смеси.
48. Индексирование рентгенограмм.
49. Прецизионное измерение параметров ячейки.
50. Определение типа элементарной ячейки Бравэ и пространственной группы симметрии.
51. Анализ структуры аморфных веществ и металлических расплавов методами рентгеновской дифрактометрии. Структура аморфных металлов и сплавов.
52. Анализ структурных изменений в металлах при деформации и последующем отжиге. Рентгеноанализ остаточных напряжений (макронапряжений).
53. Анализ дефектов по уширению линий. Методы выделения физического уширения. Методы разделения вклада дисперсности и микродеформаций в физическое уширение. Определение размеров блоков и микронапряжений.
54. Рентгенографический анализ сплавов. Анализ твердых растворов. Изучение изменений межатомных расстояний. Определение типа твердого раствора. Изучение упорядочения. Определение дефектов упаковки.

55. Рентгеноструктурный анализ каркасных алюмосиликатов, образующих непрерывный ряд твердых растворов. Al-Si-упорядоченность, степень триклинности. Метод Д.Стьюарта и Т.Райта. Метод "трех пиков" и его разновидности.

56. Рентгенография слоистых и смешаннослойных структур. Особенности дифракции рентгеновских лучей на плоском препарате с четко выраженной аксиальной текстурой.

## 9. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ «Основы рентгеноструктурного анализа»

### а) основная литература:

1. Астапова, Е.С. Основы кристаллографии [Текст] : учеб. пособие / Е. С. Астапова ; АмГУ, ИФФ. - Благовещенск : Изд-во Амур. гос. ун-та, 2009. - 88 с.

### б) дополнительная литература:

1. Астапова, Е.С. Основы рентгеноструктурного анализа. Спец. практикум по рентгеноструктурному анализу [Текст] : учеб.-метод. комплекс дисц. для спец. 010701-Физика / Е. С. Астапова ; АмГУ, ИФФ. - Благовещенск : Изд-во Амур. гос. ун-та, 2006. - 172 с.

2. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ [Текст] : учеб. пособие: Рек. УМО по обр. в обл. металлургии / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. - 4-е изд., перераб. и доп. - М. : МИСИС, 2002. - 359 с

3. Рентгеноструктурный анализ [Текст] : лаб. практикум : рек. ДВ РУМЦ / АмГУ, ИФФ ; сост. Е. С. Астапова [и др.]. - Благовещенск : Изд-во Амур. гос. ун-та, 2006. - 116 с.

4. Миркин, Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм [Текст] : справ. рук. / Л. И. Миркин. - М. : Наука, 1981. - 496 с.

### в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

№	Наименование ресурса	Краткая характеристика
1	<a href="http://193.49.43.4/dif/icsd/">http://193.49.43.4/dif/icsd/</a>	База структурных данных для неорганических соединений.. ICSD (Inorganic Crystal Structure) Database
2	<a href="http://www.freemail.amursu.ru">www.freemail.amursu.ru</a>	Рентгеноструктурный анализ. Лабораторный практикум. Электронная версия.
3	<a href="http://www.icdd.com/">http://www.icdd.com/</a>	Программа для обучения работе с базой данных PDF-2 ICDD
4	<a href="http://database.iem.ac.ru/mincryst">http://database.iem.ac.ru/mincryst</a>	WWW-MINCRYST Crystallographic and Crystallochemical Database for Mineral and their Structural Analogues
5	<a href="http://www.iqlib.ru">http://www.iqlib.ru</a>	Интернет-библиотека образовательных изданий, в который собраны электронные учебники, справочные и учебные пособия. Удобный поиск по ключевым словам, отдельным темам и отраслям знания.
6	<a href="http://window.edu.ru/">http://window.edu.ru/</a>	Единое окно доступа к образовательным ресурсам/ каталог/ профессиональное образование
7	<a href="http://www.ph4s.ru/book_ph_tvteho.html">http://www.ph4s.ru/book_ph_tvteho.html</a>	Физика твердого тела. Василевский А. С. М. Дрофа. 2010. 206 с.

8	<a href="http://193.49.43.4/dif/icsd/">http://193.49.43.4/dif/icsd/</a>	База структурных данных для неорганических соединений ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)
9	<a href="http://www.ph4s.ru/book_ph_tvteho.html">http://www.ph4s.ru/book_ph_tvteho.html</a>	Современная физика. Конденсированное состояние. Воронов В. К., Подоплелов А. В. М. Изд. ЛКИ. 2008. 336 с.
10	<a href="http://users.omskreg.ru/~kolosov/">http://users.omskreg.ru/~kolosov/</a>	П.Е.Колосов. Web-сайт-дистанционный курс "Рентгеноструктурный анализ" Омский государственный университет
11	<a href="http://nature.web.ru/db/msg.html?mid=1165325&amp;s=">http://nature.web.ru/db/msg.html?mid=1165325&amp;s=.</a>	Д.Ю.Пушаровский. Основные элементы кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей. Электронная версия учебного пособия и курса лекций.
12	<a href="http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/armel/tutorials.html">http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/armel/tutorials.html</a> .	Armel Le Bail. Курс лекций по рентгеноструктурному анализу, руководство по пользованию SDPD-D (база данных по определению структуры из данных по порошковой дифракции).
13	<a href="http://users.omskreg.ru/~kolosov/kolosov/kolosov/public_html/cours/cryselect.html">http://users.omskreg.ru/~kolosov/kolosov/kolosov/public_html/cours/cryselect.html</a>	Краткий конспект лекций и демонстрационные материалы по курсу "Рентгеноструктурный анализ" (для специальности "физика")
14	<a href="http://users.omskreg.ru/~kolosov/kolosov/kolosov/public_html/fizfak/programs/index.html">http://users.omskreg.ru/~kolosov/kolosov/kolosov/public_html/fizfak/programs/index.html</a>	Учебно-методические указания по курсу "Рентгеноструктурный анализ"

**г) периодические издания**

1. Доклады Академии наук.
2. Известия вузов. Физика.
3. Вестник Амурского государственного университета.

**10. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

№ п/п	Наименование лабораторий, ауд.	Основное оборудование
1	Корпус № 1, ауд. 113 (лаборатория рентгеноструктурного анализа)	Банк рентгенометрических данных.
2	Корпус № 1, ауд. 113 (лаборатория рентгеноструктурного анализа)	Рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-3М
3.	Корпус № 1, ауд. 112	<b>Комплект ТСО</b> Видеопроектор Epson

	(лекционная)	Мультимедийный проектор-03г Ноутбук Пентиум 100-03г.
4	Учебный корпус № 8, музей минералогии и петрографии	Коллекции кристаллов природных неорганических соединений.

## 2. Краткое изложение программного материала

### ЛЕКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

#### ВВЕДЕНИЕ

Занятия по дисциплине «Основы рентгеноструктурного анализа» ведутся в соответствии с рабочей программой. На освоение дисциплины «Основы рентгеноструктурного анализа» отводится 56 часов, из них: 28 часов лекций, 28 часов - самостоятельная работа студентов.

*Модуль 1. «Основные понятия и представления кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей».*

**1.1. 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.**

Лекционный курс «Основы рентгеноструктурного анализа» позволяет изучить дифракцию рентгеновских лучей телами различного строения и состава. Этот метод, характеризующийся широким диапазоном вариантов, используют для определения структуры, качественного и количественного фазового анализа, распределения дефектов структуры и т.д. Знание основ рентгеноструктурного анализа позволяет студенту проводить комплексные исследования структуры и свойств материалов, применяющихся в промышленности и научных исследованиях.

В данном курсе излагаются как теоретические вопросы дифракции рентгеновских лучей в кристалле, так и прикладные вопросы физики твердого тела, связанные с рассмотрением методов рентгеноструктурного анализа для индиферирования рентгенограмм. Результатом изучения этой дисциплины является получение знаний об особенностях дифракции рентгеновских лучей в кристаллах и ее применения для изучения особенностей строения различных металлов и сплавов.

Задачи дисциплины:

- изучить основы дифракции рентгеновских лучей в кристаллах;
- изучить взаимодействие рентгеновских лучей с веществами;
- проводить структурный анализ с оценкой интенсивности рентгеновских лучей;
- научиться проводить индиферирование рентгенограмм.

Рентгеновское излучение (рентгеновские лучи) представляют собой электромагнитное излучение с длинами волн, лежащими в диапазоне от 10 до 10 нм и занимают спектральную область между гамма-излучением и ультрафиолетовым излучением. Рентгеновское излучение с длиной волны 0,2 нм — мягким. Источниками рентгеновского излучения являются рентгеновские трубки, естественные и искусственные радионуклиды, Солнце и другие космические объекты.

Рентгеновские лучи имеют ту же природу, что и лучи видимого света, т.е. являются электромагнитными колебаниями, но с очень малой длиной волны. Рентгеновские лучи распространяются прямолинейно, не отклоняются ни электрическим, ни магнитным полями.

Спектр рентгеновского излучения бывает линейчатым (характеристическим) и непрерывным. Рентгеновское излучение с линейчатым спектром возникает в результате ионизации атома с выбрасыванием электрона с одной из его внутренних оболочек. Непрерывный спектр имеет тормозное излучение быстрых заряженных частиц.

Рентгеновское излучение возникает при столкновении быстрых электронов с атомами вещества анода в рентгеновской трубке. Взаимодействуя с ядрами атома,

электроны тормозятся и испускают фотоны тормозного излучения. Интегральная интенсивность тормозного излучения пропорциональна силе тока, квадрату напряжения на рентгеновской трубке и атомному номеру вещества анода. При прохождении через вещество электроны взаимодействуют также с электронной оболочкой атома, выбивая электроны из его внутренних оболочек. При этом атом испускает характеристическое излучение.

Тормозное излучение — это квантовое излучение с непрерывным спектром, возникающее при изменении скорости заряженных частиц. Тормозное излучение возникает в рентгеновских трубках при торможении электронов на мишени из вещества с большим атомным номером.

Характеристическое излучение — квантовое излучение с дискретным спектром, возникающее при изменении энергетического состояния атома.

Природа и основные свойства рентгеновских лучей: Если один из электронов внутренней оболочки (K, L, M) атома выбит фотоном или быстрым электроном, испытавшим фотопоглощение, то атом переходит в возбужденное состояние. Пустое место в оболочке заполняется электронами с внешних, менее связанных слоев. При этом атом возвращается в нормальное состояние и испускает фотон характеристического излучения с энергией, равной разности энергии атома в возбужденном и основном состоянии. Эта разность, а, следовательно, и энергия фотона имеют определенное значение, характерное для каждого химического элемента. Длина волны характеристического излучения однозначно связана с порядковым номером элемента. Это явление положено в основу рентгеноспектрального анализа элементов.

Энергия ускоренных в рентгеновской трубке электронов почти целиком превращается в тепловую, лишь незначительная часть ее (около 5 % при напряжении 100 кВ) преобразуется в энергию тормозного и характеристического излучения.

Ослабление излучения происходит за счет его поглощения и рассеяния. Поглощение рентгеновского излучения обусловлено фотоэффектом, а рассеяние — комптон-эффектом и классическим когерентным рассеянием излучения.

Главнейшие свойства рентгеновских лучей состоят в следующем.

1. Сильная проникающая способность.
2. Способность вызывать свечение некоторых тел.
3. Действие на фотографическую пленку.
4. Способность ионизировать газы.

Способ получения рентгеновских лучей ясно указывает, что образование их связано с остановкой (или торможением) быстро летящих электронов. Летящий электрон окружен электрическим и магнитным полями, ибо движущийся электрон представляет собой ток. Остановка (торможение) электрона означает изменение магнитного поля вокруг него, а изменение магнитного или электрического поля вызывает (см. § 54) излучение электромагнитных волн. Эти электромагнитные волны и наблюдаются в виде рентгеновских лучей. Такое представление о рентгеновских лучах имел уже Рентген (хотя более настойчиво его отстаивали другие исследователи). Для установления волновой природы рентгеновских лучей необходимо было произвести опыты по их интерференции или дифракции. Однако осуществление таких опытов оказалось очень трудной задачей, и решение вопроса было получено лишь в 1912 г., когда немецкий физик Макс Лауэ (1879—1960) в качестве дифракционной решетки предложил использовать естественный кристалл, в котором атомы расположены в правильном порядке на расстоянии порядка 10<sup>-10</sup> м друг от друга.

Опыт, выполненный В. Фридрихом, П. Книппингом и Лауэ, был осуществлен следующим образом. Узкий пучок рентгеновских лучей, выделенный при помощи свинцовых диафрагм 2, 3 (рис.1), падал на кристалл 4. На фотографической пластинке 5 получалось изображение следа пучка.

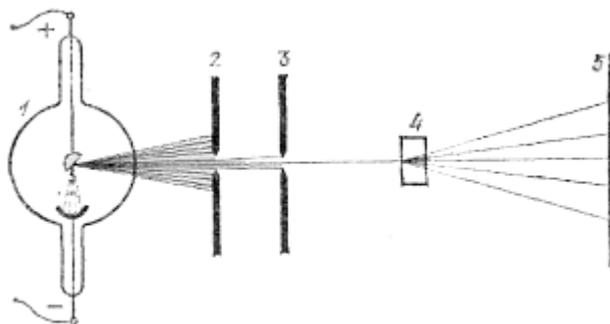


Рис. 1 Схема расположения в первых опытах по наблюдению дифракции рентгеновских лучей: 1 — рентгеновская трубка, 2, 3 — свинцовые диафрагмы, выделяющие узкий пучок рентгеновских лучей, 4 — кристалл, в котором происходит дифракция, 5 — фотопластинка

При отсутствии кристалла изображение на пластинке представляло собой темное пятно — след пучка, пропущенного диафрагмами. Когда же на пути пучка помещался кристалл, то на пластинке получалась сложная картина (рис.2 ), представляющая собой результат дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке. Полученная картина не только дала прямое доказательство волновой природы рентгеновских лучей, но и позволила сделать важные заключения о строении кристаллов, которым определяется вид наблюдаемой дифракционной картины. В настоящее время применение рентгеновских лучей для изучения структуры кристаллов и других тел приобрело огромное практическое и научное значение.

Дальнейшие усовершенствования позволили при помощи тщательных опытов определять и длины волн рентгеновских лучей. Излучение обычной рентгеновской трубки оказалось, подобно белому свету, содержащим волны различной длины со средним значением от сотых до десятых долей нанометра в зависимости от напряжения между катодом и анодом трубки. Впоследствии были получены рентгеновские волны с длиной несколько десятков нанометров, т. е. более длинные, чем кратчайшие из известных ультрафиолетовых волн. Удалось также получить и наблюдать очень короткие волны (длина которых — тысячные и десятитысячные доли нанометра). Произведя определение длин волн рентгеновских лучей, можно было установить, что волны тем меньше поглощаются, чем они короче. Рентген назвал слабо поглощающиеся лучи жесткими. Таким образом, увеличение жесткости соответствует уменьшению длины волн.

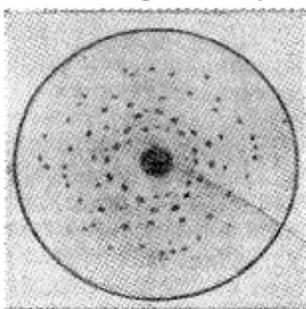


Рис.2 Фотография, изображающая картину дифракции рентгеновских лучей в кристалле цинковой обманки

## 1.2. Классические и квантово-механические представления о рентгеновских лучах. Рентгеновские спектры: сплошной и линейчатый. Относительная и абсолютная интенсивность спектральных линий.

Тормозной (сплошной) спектр возникает при относительно небольших значениях  $U$ , при этом электроны тормозятся в веществе анода и теряют энергию различными

порциями. Зависимость интенсивности  $I$  сплошного спектра от длины волны  $\lambda$  при различных ускоряющих напряжениях на трубке показана на рис. 3.

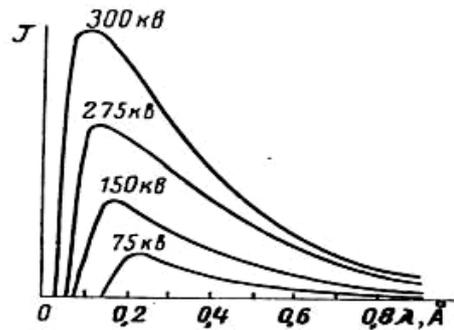


Рис. 3. Зависимость интенсивности тормозного спектра от ускоряющего напряжения

Отметим две особенности на приведенных кривых  $I(\lambda)$ :

1. наличие коротковолновой границы с  $\lambda_{\min}$ , положение которой зависит от ускоряющего напряжения;

2. наличие максимума интенсивности  $I_{\max}$ , положение которого также зависит от  $U$ .

Наличие коротковолновой границы можно объяснить следующим образом. Все электроны у поверхности анода обладают одинаковой кинетической энергией, которую они приобретают, двигаясь в ускоряющем поле между анодом и катодом. Но фотоны рентгеновского спектра торможения будут обладать различными энергиями, а, следовательно, и различными длинами волн, поскольку каждый отдельный электрон по-разному взаимодействует с атомами анода. Кинетическая энергия электронов, бомбардирующих поверхность анода, при их торможении полностью или частично превращается в энергию рентгеновских квантов:

$$mV^2/2 = h\nu + P$$

где  $P$  - часть энергии электрона, не превратившаяся в излучение (перешедшая, например, в тепловую энергию),  $h$  - постоянная Планка,  $\nu$  - частота рентгеновских лучей. В итоге в сплошном спектре излучения рентгеновской трубки возникнут фотоны различных энергий (частот), вплоть до некоторой максимальной, характеризующей полный переход кинетической энергии электрона в энергию рентгеновского кванта. Фотоны с максимальной энергией  $h\nu_{\max}$  будут обладать минимальной длиной волны, которая и определяет коротковолновую границу непрерывного спектра:

$$mV^2/2 = eU = h\nu_{\max}$$

Отсюда следует

$$\lambda_{\min} = c/\nu_{\max} = hc/eU = 12,4 \frac{\text{A}}{U}$$

Появление же максимума интенсивности  $I_{\max}$  в сплошном спектре  $I(\lambda)$  является следствием того, что из всего разнообразия процессов взаимодействия электронов с атомами анода имеются наиболее предпочтительные (вероятные) для данной величины анодного напряжения. Поэтому большинство возникших рентгеновских квантов имеют длины волн в некоторой области вблизи  $I_{\max}$  (рис. 3).

Характер спектра резко меняется в случае достижения некоторого определенного для данного элемента анода (Fe, Cu, Cr) критического значения  $U_{кр}$ : на фоне сплошного спектра появляются отдельные резкие пики интенсивности так называемого характеристического излучения данного анода (рис. 4). Одновременно с появлением

пиков характеристического излучения интенсивность сплошного спектра резко уменьшается. При дальнейшем повышении напряжения коротковолновый край сплошного спектра продолжает смещаться, а интенсивность сплошного спектра и всех линий характеристического спектра возрастает. При этом длины волн линий характеристического спектра и соотношение их интенсивностей остаются неизменными.

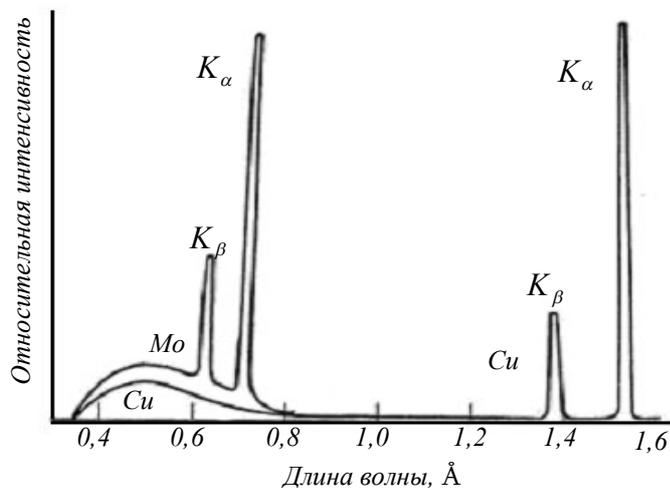


Рис. 4. Распределение интенсивности в спектре излучения Mo и Cu анодов при ускоряющем напряжении 35 кВ

$K_{\alpha}$  - линия представляет собой дуплет. Механизм возбуждения характеристического спектра объясняется на основе планетарной модели строения атомов. Согласно модели электронная оболочка атома состоит из уровней, расположение и обозначение которых показано на рис. 5. Минимальной потенциальной энергии электрона в атоме соответствует ближайший к ядру K-уровень. При достижении критического напряжения в трубке энергия движущихся электронов становится достаточной для ионизации внутренних оболочек атома анода, т. е. для выбивания электрона с внутренней заполненной оболочки атома на одну из вышележащих незаполненных оболочек или за пределы атома.

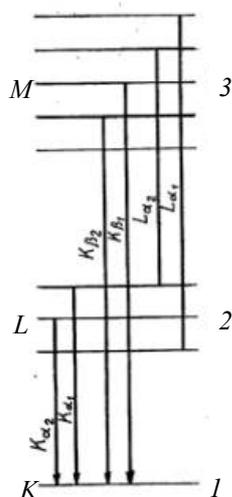


Рис. 5. Схема части энергетических уровней атома и разрешенных электронных переходов

При ионизации атома происходит его переход в возбужденное состояние (неустойчивое). Через  $10^{-16} \div 10^{-15}$  сек. атом переходит в стабильное состояние: один из

электронов внешних оболочек переходит на вакантное место внутренней оболочки. При таком переходе освобождается энергия, которая излучается в виде фотона характеристического излучения. Фотон с определенной энергией соответствует определенной паре уровней. Энергия фотона равна разности энергий этих уровней. У атомов каждого элемента будет возникать свой линейчатый спектр, характерный только для них, так как атомы каждого химического элемента имеют свою, присущую только им электронную структуру. По этой причине такой спектр и получил название характеристического.

K-серия линий характеристического спектра возникает при удалении электрона с K-оболочки. При удалении электрона с L-оболочки возникает L-серия и т. д. При постепенном увеличении анодного напряжения серии линий характеристического спектра возникают в последовательности: N, M, L, K, в том же порядке будут возбуждаться и линии характеристического излучения. Потенциал возбуждения - наименьшее напряжение, необходимое для получения данной серии. Для одного и того же элемента наибольший потенциал возбуждения требуется для получения K-серии. K-серия является наиболее интенсивной и наиболее коротковолновой. Наибольшую роль в этой серии играют линии  $K_\alpha$  и  $K_\beta$ , которым соответствуют переходы  $L \rightarrow K$  и  $M \rightarrow K$ . В практике рентгеноструктурного анализа используют в основном K-серии. Интенсивность линий характеристического спектра определяется вероятностью перехода для данной пары уровней. Так, интенсивность линии  $K_\alpha$  больше, чем  $K_\beta$  вследствие того, что вероятность перехода с L-уровня на K-уровень больше вероятности перехода с M на K.

Зависимость длин волн характеристического спектра различных элементов от порядкового номера  $Z$  выражается в соответствии с законом Мозли формулой:

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma),$$

где  $C$  - константа, общая для одноименных линий всех элементов, но различная для разных линий;  $\sigma$  - константа экранирования, учитывающая электронное взаимодействие в многоэлектронном атоме.

Для практических целей необходимо найти такой режим работы трубки, при котором характеристический спектр наиболее резко выделяется на фоне сплошного. Это достигается при условии, когда напряжение, подаваемое на трубку, в 3-5 раз превышает потенциал возбуждения. В зависимости от задач и объектов исследования может быть использованы как сплошная, так и характеристическая компоненты спектра.

При измерении относительных интенсивностей компонентов необходимо учитывать фон, который получается благодаря ряду причин. Наконец, измерение относительной интенсивности будет точнее в том случае, если сравниваемые интенсивности не слишком сильно отличаются друг от друга. Можно несколько условно принять, что их отношение не должно превосходить десяти. Улучшение методов измерения относительной интенсивности рентгеновских лучей закономерно привело к признанию, а затем и к все более растущему внедрению рентгеновских методов в аналитическую химию. Но не следует полагать, что этот процесс обязан лишь усовершенствованию детекторов излучения. Улучшались и другие узлы аппаратуры, и перспективы в этом направлении вселяют уверенность в дальнейшем прогрессе. В спектральном анализе измерение относительных интенсивностей не дается визуальным, фотографическим и фотоэлектрическим методами. Большое число методов измерения относительной интенсивности рентгеновских спектральных линий основано на использовании характеристической кривой эмульсии, которая может быть построена при помощи одного из приемов, описанных ранее.

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

Основы элементов кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей изложены по материалам книги Д. Ю. Пушаровского.

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  $\pi$  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.

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

Комптоновское рассеяние можно представить себе, если рассмотреть столкновение фотона, обладающего моментом количества движения  $h\nu/c$ , с электроном, как показано на рис .6. При столкновении фотона с электроном, масса которого очень мала и момент количества движения (импульс) сравним с моментом фотона, может происходить обмен энергией, 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 рис. 6

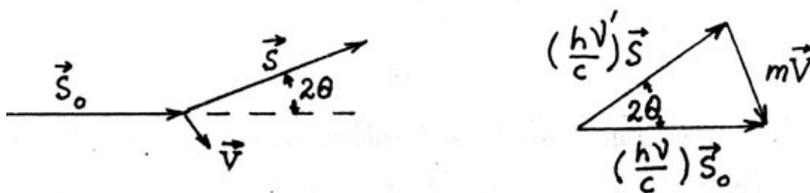


Рис .6. Схема рассеяния плоской волны на свободном электроне с комптоновской передачей импульса:  $a$  - единичный вектор распространения волны до рассеяния;  $s$  - единичный вектор распространения рассеянной волны;  $V$  - скорость движения электрона после столкновения с фотоном;  $2\theta$  - угол рассеяния;  $\nu$  и  $\nu'$  - 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  $\theta$ . 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  $2\theta$ . 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 Комптон-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:

$$V^2 = [(S_0 - S)h\nu/mc]^2 = (h\nu/mc)^2 h^2(1 - \cos 2\theta),$$

поскольку модуль единичных векторов равен единице, и соответственно скалярные произведения

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

$$2S_0 \cdot S = 2 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \cos 2\theta.$$

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

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

Подставляем это значение в (2):

$$h\nu - h\nu' = 2 \sin^2 \theta \cdot h^2 \nu^2 / mc^2 \Rightarrow n - n' = 2h\nu^2 / mc^2 \sin^2 \theta.$$

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:

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

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

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

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 съёмке 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.

## ***Модуль 2. «Рассеяние электроном, атомом, кристаллом».***

### **2.1. 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. 7) направление распространения первичного поляризованного рентгеновского луча, у которого напряженность электрического поля до соударения с электроном, находящимся в точке О, равна  $E_0$ .

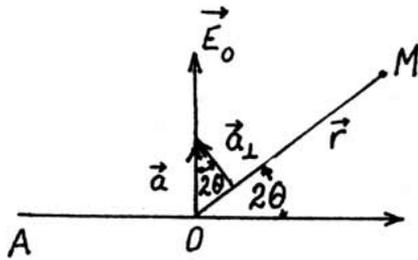


Рис. 7. Рассеяние электроном плоско поляризованного рентгеновского луча

При попадании в поле рентгеновского луча, электрон начнет осциллировать параллельно вектору напряженности электрического поля, т.е. получает ускорение  $a$  вдоль направления  $E_0$ , излучая вторичную волну, интенсивность которой будет максимальна вдоль продолжения направления АО, уменьшаясь с увеличением угла рассеяния. Зададимся вопросом как связана интенсивность рассеянной волны с интенсивностью первичной волны в точке М, 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 О, испускает электромагнитное излучение, напряженность электрического поля которого в точке М (см. рис. 7), находящейся на расстоянии  $r$  от точки О, равна

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

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 О в точку М( $r$ ). Множитель  $e/c^2 \ddot{a} a_{\perp} / |r|$  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 О) 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  $r$ :  $ma_{\perp} = eE_0$ ;

$$a_{\perp} = a \sin 2\theta, \text{ откуда}$$

$$a_{\perp} = (eE_0/m) \sin 2\theta.$$

Подставив найденное выражение для  $a_{\perp}$  в (4) и исключив параметр времени, получим амплитудное значение напряженности поля, создаваемого в точке М колеблющимся электроном:

$$E_s(r) = (e^2/mc^2) \ddot{a} |E_0| \sin 2\theta / |r| \quad (5).$$

Интенсивность излучения  $I_s$  в точке М, создаваемого электроном, колеблющимся в поле электромагнитной волны, пропорционально квадрату амплитуды рассеянной волны  $E_s$  и определяется соотношением:

$$I_s = cE_s^2 / 4\pi = c / 4\pi \ddot{a}^2 |E_0|^2 \sin^2 2\theta / |r|^2.$$

Учитывая, что  $|E_0|^2 = 4\pi / c \ddot{a} I_0$ , получаем

$$I_s(r) = I_0 (e/mc^2)^2 \sin^2 2\theta / |r|^2 \quad (6),$$

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:

$$I_s(r) = I_0 \ddot{a}^2 (r_e^2 / |r|^2) \sin^2 2\theta \quad (7).$$

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,

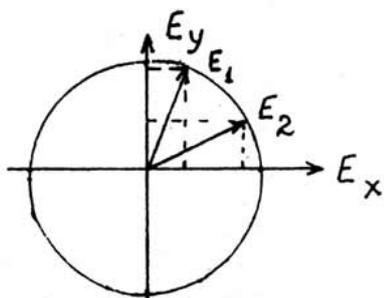


Рис. 8 Представление компонент напряженности электрического поля  $E$  через его компоненты  $E_x$  и  $E_y$  на примере двух векторов, выбранных в неполяризованном луче лежащих в плоскости, перпендикулярной направлению распространения первичного луча (рис. 8).

Теперь задача сводится к оценке интенсивности рассеянного луча в точке  $M$ , произвольно расположенной относительно первичного луча (рис. 9). Любой вектор  $E$  будем представлять в виде разложения по двум ортогональным координатам, как показано на рис.8

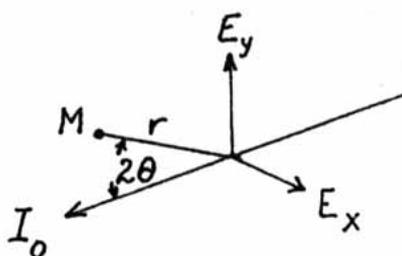


Рис. 9. Взаимное расположение первичного пучка  $I_0$ , точки  $M$ , в которой оценивается интенсивность рассеянного луча, и компонент векторов напряженности электрического поля неполяризованного луча  $E_x$  и  $E_y$

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

таким 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

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

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

Компонента интенсивности рассеянного луча

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

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

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

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. 10).

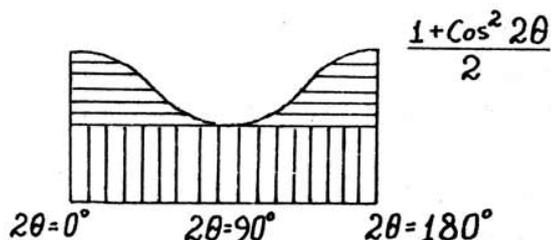


Рис. 10. Величина поляризационного фактора при упругом рассеянии рентгеновских лучей как функция угла  $2\theta$ . Вертикальной штриховкой выделен вклад в поляризационный фактор величин, связанных с компонентой интенсивности первичного пучка вдоль оси  $X$ , а горизонтальной - величин, связанных с компонентой 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  $180^\circ$  рассеянный луч совсем неполяризован.

## 2.2. 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.

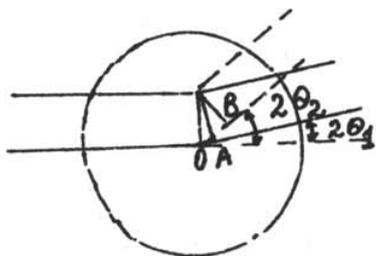


Рис. 11. Возрастание разности хода с увеличением угла рассеяния  
( $2\theta_2 > 2\theta_1$  и  $OB > OA$ )

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. 11)

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  $\theta$  и длины волны направляемого на кристалл рентгеновского луча иллюстрирует рис. 12

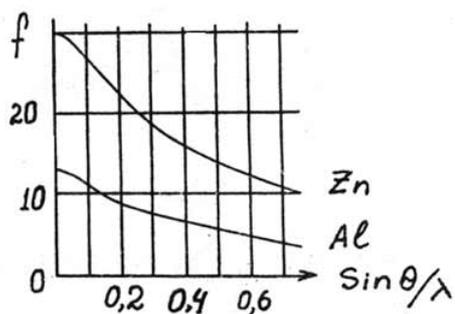


Рис. 12. Изменение атомного фактора рассеяния в зависимости от  $\sin \theta / \lambda$

Атомный фактор обладает следующими свойствами. Являясь монотонно убывающей функцией от скалярной величины  $\sin \theta / \lambda$ , при  $\sin \theta / \lambda = 0$  он равен числу электронов в атоме ( $Z$ ). Иными словами, волны, рассеиваемые электронами атома в направлении первичного пучка, совпадают по фазе. С ростом  $\theta$  величина атомного фактора рассеяния быстро убывает, причем основную роль в рассеянии начинают играть электроны внутренних оболочек. То есть при  $\theta = 0$  рассеяние испытывает сильное влияние внешних валентных электронов атома, а с ростом  $\theta$  [обычно при  $(\sin \theta) / \lambda > 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ] 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  $x = (\sin \theta) / \lambda$ .

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  $\rho_a(r)$  - 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  $\theta$ , поэтому при расшифровке кристаллических структур обычно пользуются атомными функциями рассеяния.

### 2.3. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом в рамках кинематической теории дифракции. Структурная амплитуда. 2.4. Аналогия в описании рассеяния рентгеновских лучей атомом и элементарной ячейкой. Структурный фактор.

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.

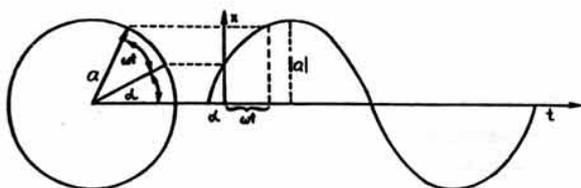


Рис. 13. Графическое представление уравнения волны  $x = a * \text{Cos}(\omega t + \alpha)$ ,

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  $\alpha$ , с угловой скоростью  $\omega$  (рис. 8).

В этом выражении круговая частота  $\omega$  может быть записана через частоту колебаний  $\nu$ , как

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

а частота  $\nu$  через скорость  $c$  и длину  $\lambda$  электромагнитной волны рентгеновского излучения

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

Поскольку в рентгеноструктурном анализе используется монохроматическое характеристическое излучение, то круговая частота  $\omega$  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 тоже 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 13).

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

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

где A и B - компоненты результирующей волны. Из 14 также следует, что компоненты A и B можно выразить через компоненты амплитуд отдельных волн, как

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

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

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

$$\alpha_r = \arctg (B/A).$$

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.

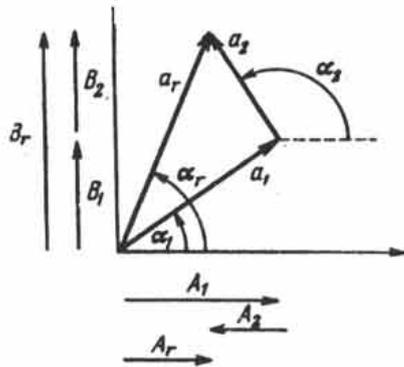


Рис. 14 Представление амплитуды результирующей волны ar как векторной суммы отдельных волн с амплитудами a1, a2 ... в ортогональной системе координат с осями A и B

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 fj, 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. 14 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 ar серии волн можно выразить в комплексном виде, как ar = 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

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

Поскольку aj представляет модуль амплитуды волны, рассеянной j-атомом, то эта величина фактически является соответствующим атомным фактором fj. 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

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

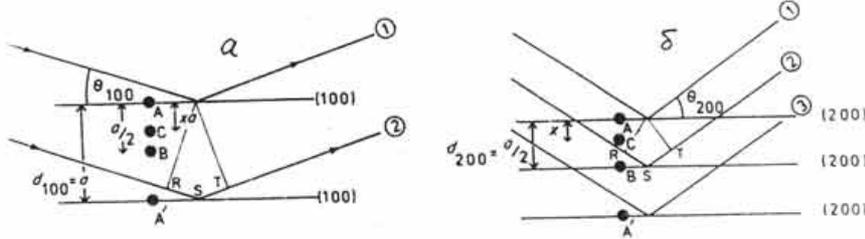


Рис. 15. Плоскость (100) в структуре с ромбической элементарной ячейкой (а). Атомы А, В, С и А' расположены вдоль ребра а.

Плоскость (200) в той же ячейке (б).

Теперь зададимся вопросом, что представляет собой начальная фаза  $\alpha_j$  каждой составляющей результирующей волны. Рассмотрим это на примере плоской проекции модельной кристаллической структуры, изображенной на рис.15. На рис.15 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  $2\pi$ . 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. 15,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  $2\pi$ . Анализ подобных примеров позволил У. Г.Брэггу заключить, что разность фаз  $\delta$  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  $\delta$  можно считать фазой для волн, рассеиваемых другими атомами. Таким образом для рассматриваемого случая структурную амплитуду (12) можно записать, как

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

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)

$$F_2(hkl) = \left\{ \sum f_j \cos [2\pi (h x_j + k y_j + l z_j)] \right\}^2 + \left\{ \sum f_j \sin [2\pi (h x_j + k y_j + l z_j)] \right\}^2 \quad (14).$$

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

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

## 2.5. 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).

## Модуль 3. «Закономерные погасания в рамках кинематической теории и принципы динамической теории».

3.1. Зависимость фактора Лоренца от угла рассеяния. Связь между фактором Лоренца и поляризационным фактором. Интенсивность отражения от поликристаллического образца. Фактор повторяемости.

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  $\theta$ , 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  $\theta_{hkl}$ . Поскольку при сканировании регистрируется отражение от одной и той же системы плоскостей (hkl), то абсолютная величина соответствующего вектора обратной решетки  $\sim H$  остается одной и той же. При наглядном изображении процесса дифракции с помощью сферы Эвальда рассматриваемое сканирование можно изобразить как поворот конца вектора  $H$  вокруг нулевого узла обратной решетки на угол  $\Delta\theta$ . Конец вектора  $H$  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  $\lambda^3 / V$  (т.е. объем узла обратно пропорционален объему  $V$  элементарной ячейки кристалла). Следовательно, поворот вектора  $H$  при описанном сканировании приведет к тому, что вместе с его концом сфера Эвальда будет пересекаться узлом обратной решетки имеющим некоторый объем. 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  $H$  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  $\theta$ . Пусть обратная решетка вращается с угловой скоростью  $\omega$  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  $g^* = H^* = 1/d_{hkl}$ . Вектор линейной скорости узла  $P'$  в точке  $P$ , равный  $\omega H^*$ , 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  $KPA = \theta$ . Тогда  $V_n$  - компонента  $V_{\text{лин}}$  вдоль  $AP$  (радиус сферы Эвальда)  $= \omega H^* \cos\theta = \omega \cos\theta / d_{hkl}$ .



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

$$I_H \sim F^2 H^2 L P m N^2 \left( \frac{\lambda^3}{V} \right) \quad (18),$$

где  $N = v/V$ :  $V$  - объем элементарной ячейки, а  $v$  - объем кристалла. После преобразования этого выражения выводим:

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

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.

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

#### Объемноцентрированная 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

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

Из полученного выражения следуют два случая:

а) если сумма индексов отражающих плоскостей  $(h+k+l)$  четное число, то  $F_{2hkl} = 4f^2$  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  $F_{2hk1}$  окажется равным 0.

**3.3. 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

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.

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. 17). Как найти результирующую амплитуду волны, рассеиваемой этими четырьмя атомами?

Рассмотрим отдельные рефлексы. Выберем сначала плоскости (120) (рис. 17). 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  $2\pi$ .

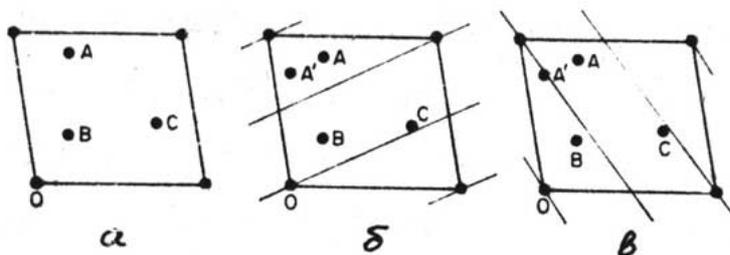


Рис. 17. Расположение атомов А, В, С, 0 на проекции элементарной ячейки (а). Положение этих атомов относительно плоскостей (120) (б). Положение этих атомов относительно плоскостей (210) (в).

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. 17в). 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  $\sim 120$  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 C-центрировки (рис. 18)

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 C - центрировкой сохранятся рефлексы, у которых сумма  $h + k = 2n$  или целое число.

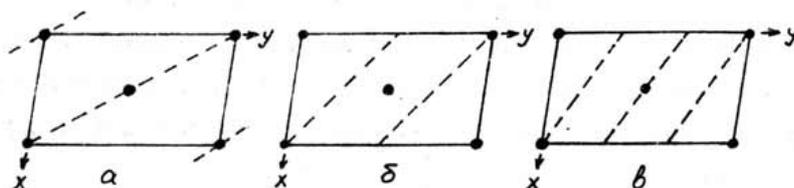


Рис. 18. Расположение трансляционных узлов в C-ячейке относительно плоскостей (100) (а), (120) (б) и (130) (в).

Более строго к атому выводу можно придти на основе выражения для структурной амплитуды. Как уже отмечалось, C-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. 19)

Сетки, которые разделят 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 l будет четным. Эту графическую интерпретацию погасаний при наличие в структуре винтовой оси 21 можно дополнить более строгим математическим выводом.



Рис. 19. Расположение атомов, связанных осью 21, относительно плоскостей 003

Винтовая ось  $2_1$ , 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 001 возможно лишь при  $l$  четном, так как при  $l$  нечетном множитель в фигурных скобках обращается в 0.

#### Погасания при наличии плоскостей скользящего отражения (рис.20)

Сплошные линии на рис.20 - 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 наличии плоскости  $b$ . Атомы, связанные этими плоскостями, имеют координаты  $x, y, z$  и  $x, y+0.5, -z$ .

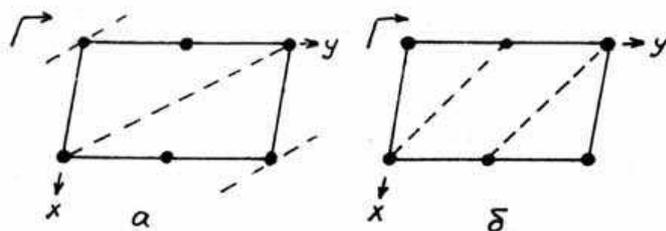


Рис.20. Расположение атомов, связанных плоскостями скольжения  $b$ , относительно плоскостей (110) (а) и (120) (б)

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.

### **3.4. 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.**

#### Закон Фриделя.

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):

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

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

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

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

#### Влияние температуры на интенсивность Брэгговских отражений

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  $\exp[-B \cdot (\sin^2 \theta) / \lambda^2]$ , где температурный фактор  $B > 0$ . Соответственно, величина этого множителя (всей степени) меньше 1.

Принимая во внимание, что  $I \sim F^2$ ,  $\ln(I_B / I_0) = -2B (\sin^2 \theta) / \lambda^2$ , можно построить график (рис. 21), на котором  $\text{tg} \alpha = 2B$ .

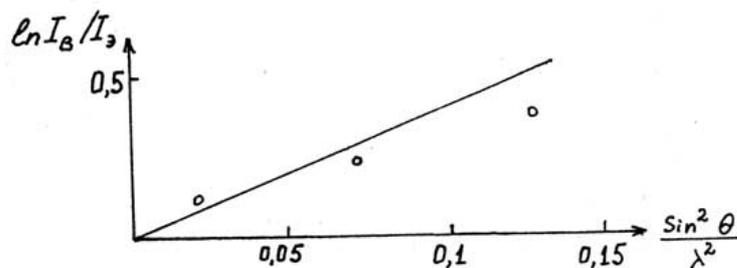


Рис.21. Зависимость  $\ln(I_B / I_0)$  от  $(\sin^2 \theta) / \lambda^2$

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:

$$f_{\theta} = f_{\theta} e^{-B[(\sin^2 \theta) / \lambda^2]}$$

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:

$$\text{Ca } 000 \ 1/2 \ 1/2 \ 0 \ 1/2 \ 0 \ 1/2 \ 0 \ 1/2 \ 1/2$$

$$\text{P } 1/4 \ 1/4 \ 1/4 \ 1/4 \ 1/4 \ 3/4 \ 1/4 \ 3/4 \ 1/4 \ 3/4 \ 1/4 \ 1/4$$

$$3/4 \ 3/4 \ 1/4 \ 3/4 \ 1/4 \ 3/4 \ 1/4 \ 3/4 \ 3/4 \ 3/4 \ 3/4 \ 3/4$$

Подставив эти координаты в уравнение структурной амплитуды, получим:

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

$$(h+3k+l) + \sin 2\pi * (3h+k+l) + \sin 2\pi * (3h+3k+l) + \sin 2\pi * (3h+k+3l) + \sin 2\pi * (3h+3k+3l) + \sin 2\pi * (3h+3k+3l)].$$

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:

$$F_{202} = f_{Ca} (\cos 0 + \cos 2\pi + \cos 4\pi + \cos 2\pi) + i f_{Ca} (\sin 0 + \sin 2\pi + \sin 4\pi + \sin 2\pi) + f_F (\cos 2\pi + \cos 4\pi + \cos 2\pi + \cos 4\pi + \cos 4\pi + \cos 6\pi + \cos 4\pi + \cos 6\pi) + i f_F (\sin 2\pi + \sin 4\pi + \sin 2\pi + \sin 4\pi + \sin 4\pi + \sin 6\pi + \sin 4\pi + \sin 6\pi) = f_{Ca} (1+1+1+1) + f_{Ca}(0+0+0+0) + f_F(1+1+1+1+1+1+1+1) + f_F(0+0+0+0+0+0+0+0) = 4f_{Ca} + 8f_F.$$

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 формулу 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/mL <sup>2</sup> P	F <sub>э</sub>
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<sub>э</sub>|, еще нельзя непосредственно сопоставлять с вычисленными, поскольку их нужно привести к общей шкале. Коэффициент приведения K равен:

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

Теперь, разделив вычисленные величины |F<sub>в</sub>| на этот коэффициент, или умножив на него экспериментальные значения |F<sub>э</sub>|, 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 <sub>э</sub>	F <sub>в</sub>	K F <sub>э</sub>	F <sub>э</sub>   -  F <sub>в</sub>
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  $|F_h| - |F_v|$  используется для расчета фактора недостоверности структуры:

$$R = \frac{\sum |\Delta F|}{\sum |F_h|} = 44/325 \sim 0.14.$$

Разницу  $\Delta F$  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).

### 3 Методические указания (рекомендации)

#### 3.1 Методические указания для преподавателей

Дисциплина «Основы рентгеноструктурного анализа» относится к циклу специальных дисциплин, региональная компонента. Для изучения дисциплины предусмотрена аудиторная и самостоятельная формы работы.

В пунктах 3 и 5 рабочей программы приведены формы текущего, итогового контроля и форма самостоятельной работы. К аудиторным видам работы относятся лекции.

На лекциях излагается основной материал по темам дисциплины. Подготовка лекции непосредственно начинается с разработки структуры рабочего лекционного курса. Количество лекций определяется с учетом общего количества часов, отведенных для лекционной работы.

Структура лекционного курса обычно включает в себя вступительную, основную и заключительную части. После определения структуры лекционного курса по темам можно приступить к подготовке той или иной конкретной лекции.

Методика работы над лекцией предполагает примерно следующие этапы:

- выяснение того, что и в каком объёме было изучено студентами ранее по родственным дисциплинам;
- определение места изучаемой дисциплины в учебном процессе подготовки специалиста;
- отбор материала для лекции;
- определение объема и содержания лекции;
- выбор последовательности и логики изложения, составление плана лекции;
- подбор иллюстративного материала;
- выработка манеры чтения лекции.

Отбор материала для лекции определяется ее темой. Следует тщательно ознакомиться с содержанием темы в базовой учебной литературе, которой пользуются студенты. Выяснить, какие аспекты изучаемой проблемы хорошо изложены, какие данные устарели и требуют корректировки. Следует определить вопросы, выносимые на лекцию, обдумать обобщения, которые необходимо сделать, выделить спорные взгляды и четко сформировать свою точку зрения на них.

Определение объема и содержания лекции – ещё один важный этап подготовки лекции, определяющий темп изложения материала. Это обусловлено ограниченностью временных рамок, определяющих учебные часы на каждую дисциплину. Не рекомендуется идти по пути планирования чтения на лекциях всего предусмотренного программой материала в ущерб полноте изложения основных вопросов. Лекция должна содержать столько информации, сколько может быть усвоено аудиторией в отведенное время. Лекцию нужно разгружать от части материала, переносить его на самостоятельное изучение. Самостоятельно изученный студентами материал, наряду с лекционным, выносится на экзамен. Если лекция будет прекрасно подготовлена, но перегружена фактическим (статистическим, и т.п.) материалом, то она будет малоэффективной и не достигнет поставленной цели.

Кроме того, при выборе объема лекции необходимо учитывать возможность «среднего» студента записать ту информацию, которую он должен обязательно усвоить. Приступая к решению вопроса об объеме и содержании лекции, следует учитывать ряд особенных, специфических черт этого вида занятия, в том числе и дидактическую характеристику лекции. Лекция входит органичной частью в систему учебных занятий и должна быть содержательно увязана с их комплексом, с характером учебной дисциплины, а также с образовательными возможностями других форм обучения.

Содержание лекции должно отвечать ряду дидактических принципов. Основными из них являются: целостность, научность, доступность, систематичность и наглядность.

После определения объёма и содержания лекции, необходимо с современных позиций проанализировать состояние проблемы, изложенной в учебных материалах, и составить расширенный план лекции.

В учебном плане по каждой дисциплине имеется графа «Самостоятельная работа» с указанием количества часов, отведенных на эту работу. В рабочей программе дисциплины предусмотрен раздел «Самостоятельная работа», в котором должны быть изложены:

1. Количество часов, выделенных в учебном плане на самостоятельную работу.
2. Число заданий на самостоятельную работу, которое студент должен выполнить в процессе изучения дисциплины.
3. Краткое содержание каждого задания.
4. Сроки и формы промежуточного контроля по выполненным заданиям.

Все виды самостоятельной работы, предусмотренные в рабочей программе по каждой дисциплине, должны быть обеспечены методическими указаниями, являющимися неотъемлемой частью методического обеспечения читаемой дисциплины.

В ходе самостоятельной работы студент осваивает теоретический материал по дисциплине (освоение лекционного курса, а также освоение отдельных тем), закрепляет знание теоретического материала.

К видам самостоятельной работы в пределах данной дисциплины относятся:

- 1) написание конспектов по темам, прочитанных на лекциях в краткой форме,
- 2) подготовка к контролирующему тесту по модулю,
- 3) подготовка к экзамену по дисциплине.

В процессе накопления опыта проведения самостоятельной работы возможно появление и других её видов, не входящих в вышеприведённый перечень.

Критериями оценки результатов работы студентов в течение студента являются: уровень освоения студентом учебного материала, умения студента использовать теоретические знания при выполнении практических задач, обосновать четкость изложения ответов. По окончании курса студенты обязаны сдать зачет и экзамен. Сроки проведения итогового контроля устанавливается графиком учебного процесса. При проведении итогового контроля по дисциплине преподаватель должен оценить уровень сформированности у студентов умений и навыков при освоении программы дисциплины.

### **3.2 Методические указания для студентов**

В процессе изучения лекционного материала рекомендуется использовать не только опорные конспекты, но и учебники и учебные пособия. Перед каждой лекцией рекомендуется просмотреть материал по предыдущей лекции.

Самостоятельная работа студентов – это процесс активного, целенаправленного приобретения студентом новых для него знаний и умений без непосредственного участия преподавателей. Самостоятельная работа сопровождается эффективным контролем и оценкой ее результатов.

Предметно и содержательно самостоятельная работа определяется государственным образовательным стандартом, действующим учебным планом, рабочей программой дисциплины, средствами обеспечения самостоятельной работы.

Самостоятельная работа – это важнейшая часть любого образования. Для студента она начинается с первых дней учебы в высшем учебном заведении. Это работа, которую за него никто не в состоянии выполнить и обязанность преподавателя – научить студента самостоятельно трудиться, самостоятельно пополнять запас знаний.

Для успешной самостоятельной работы студент должен планировать свое время и за основу рекомендуется брать рабочую программу учебной дисциплины.

### Самостоятельная работа студента при подготовке и изучению лекционного материала.

После прослушивания лекции необходимо проработать и осмыслить полученный материал. Умение слушать, творчески воспринимать излагаемый материал – это необходимое условие для его понимания. Внимательное слушание требует умственного напряжения, волевых усилий. В процессе лекционного занятия необходимо выделять важные моменты, выводы, анализировать основные положения. Если при изложении материала преподавателем создана проблемная ситуация, пытаться предугадать дальнейший ход рассуждений. Это способствует лучшему усвоению материала лекции и облегчает запоминание отдельных выводов. Из сказанного следует, что для более прочного усвоения знаний лекцию необходимо конспектировать.

Конспект лекций должен быть в отдельной тетради. Не надо стремиться подробно слово в слово записывать всю лекцию. Конспектируйте только самое важное в рассматриваемом параграфе: формулировки определений и законов, выводы основных уравнений и формул, то, что старается выделить лектор, на чем акцентирует внимание студентов. Старайтесь отфильтровывать и сжимать подаваемый материал. Более подробно записывайте основную информацию и кратко – дополнительную. Не нужно просить лектора несколько раз повторять одну и ту же фразу для того, чтобы успеть записать. По возможности записи ведите своими словами, своими формулировками. Лекция не должна превращаться в своеобразный урок-диктант. Поскольку в этом случае вы не учитесь мыслить и анализировать услышанное и лекция превращается в механический процесс.

Тетрадь для конспекта лекций также требует особого внимания. Ее нужно сделать удобной, практичной и полезной, ведь именно она является основным информативным источником при подготовке к различным отчетным занятиям, зачетам, экзаменам. Целесообразно отделить поля, где можно бы изложить свои мысли, вопросы, появившиеся в ходе лекции. Полезно одну из страниц оставлять свободной. Она потребуется потом, при самостоятельной подготовке. Сюда можно будет занести дополнительную информацию по данной теме, полученную из других источников: чертежи и рисунки, схемы и графики, цитаты и биографии выдающихся ученых и т.д. Таким образом, на лекции студент должен совместить два момента: внимательно слушать лектора, прикладывая максимум усилий для понимания излагаемого материала и одновременно вести его осмысленную запись.

Рабочей программой дисциплины предусматривается самостоятельное изучение определенных тем, приведенных в пункте 8, и их конспектирование. При составлении конспектов можно пользоваться теми же принципами, что при написании лектора. Не нужно полнотекстовое копирование, научитесь в процессе конспектирования разбивать текст на смысловые части и заменять их содержание короткими фразами и формулировками.

### Самостоятельная работа студента при подготовке к контролирующим тестам экзамену.

В высшей школе студент должен прежде всего сформировать потребность в знаниях и научиться учиться, приобрести навыки самостоятельной работы, необходимые для непрерывного самосовершенствования, развития профессиональных и интеллектуальных способностей.

К формам учета знаний по дисциплине экзамена рабочей программой предусмотрены также контролирующие тесты по модулям.

Согласно рабочей программе по дисциплине контролирующий тест проводится по темам соответствующих модулей. В каждом тесте по 4 задания.

Цель тестирования - способствовать повышению эффективности обучения учащихся, выявить уровень усвоенных теоретических знаний, выявить практические умения и аналитические способности студентов.

Тест позволяет определить, какой уровень усвоения знаний у того или иного учащегося, т.е. определить пробелы в обучении. А на основе этого идет коррекция процесса обучения и планируются последующие этапы учебного процесса.

При подготовке к контролирующему тесту необходимо повторить теоретический материал по определенным темам.

Экзамен – форма заключительной проверки знаний, умений, навыков, степени развития обучающихся в системе образования; по своим целям бывают выпускными, завершающими определенный этап учебного процесса, вступительными.

В процессе подготовки к экзамену при изучении того или иного физического закона, кроме формулировки и математической записи закона, следует обратить внимание на опыты, которые обнаруживают этот закон и подтверждают его справедливость, границы и условия его применимости. Также полезно отметить, как этот закон используется на практике. То же самое можно сказать и об изучаемой теории в целом. Помимо основных понятий, положений, законов и принципов теории следует обратить внимание на опыты, благодаря которым была создана эта теория, эксперименты, подтверждающие ее справедливость.

#### 4. Контроль знаний.

Контроль знаний, умений и навыков студентов по изучению дисциплины осуществляется на уровне текущего и итогового контроля.

##### 4.1 Текущий контроль знаний

Текущий контроль успеваемости проводится с целью повышения качества и прочности знаний, проверки процесса и результатов усвоения учебного материала. Текущий контроль успеваемости проводится в течении семестра и предполагает вставление каждому студенту отметок, оценивающих выполнение им всех видов работ, предусмотренных учебной программой дисциплины.

Текущий контроль осуществляется при работе на лекциях, при выполнении заданий для самостоятельной работы, тестировании. Образцы различных видов оценочных средств текущего контроля по дисциплине представлены ниже.

Темы для составления конспектов по темам на самостоятельное изучение представлены в пункте 8.2 рабочей программы дисциплины.

##### Примерные задания контролирующих тестов.

**Контролирующий тест по модулю «Основные понятия и представления кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей» по дисциплине «Основы рентгеноструктурного анализа».**  
**ВАРИАНТ №1**  
4 задания время выполнения 8 минут

##### 1. Метод 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.
- **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.
  - **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.
- **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;

**Контролирующий тест по модулю «Рассеяние электроном, атомом, кристаллом»  
по дисциплине «Основы рентгеноструктурного анализа».**

**ВАРИАНТ №1**

4 задания время выполнения 8 минут

**1. 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;

**2. 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;

**3. Структурный фактор рассеяния показывает (один вариант ответа):**

- во сколько раз интенсивность рассеяния данной молекулой меньше интенсивности рассеяния одним электроном в том же направлении;
- во сколько раз интенсивность рассеяния данной молекулой больше интенсивности рассеяния одним электроном в том же направлении;
- во сколько раз интенсивность рассеяния данной молекулой больше интенсивности рассеяния одним электроном в противоположном направлении;
- во сколько раз интенсивность рассеяния одним электроном больше интенсивности рассеяния молекулой в противоположном направлении;

**4. 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;

**Контролирующий тест по модулю «Закономерные погасания в рамках кинематической теории и принципы динамической теории».**

**ВАРИАНТ №1**

4 задания время выполнения 8 минут

**1. Температурный фактор интенсивности (один вариант ответа):**

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

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

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

3. **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.
4. **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.

#### 4.2 Итоговый контроль знаний

К итоговым формам контроля, проводимым по данной дисциплине, является экзамен (устная сдача). Примерные зачетные и экзаменационные вопросы представлены в пункте 8 рабочей программы дисциплины.

Рекомендации по подготовке к зачету и экзамену представлены в пункте 3.3 настоящего учебно-методического комплекса по дисциплине.

#### **Примерный экзаменационный билет**

Амурский государственный университет

Утверждаю  
Зам.зав. кафедрой \_\_\_\_\_

Факультет ИФ  
Основы РСА  
Экзамен 9 семестр

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

#### Билет № 1

1. Рентгеновские спектры: сплошной и линейчатый.
2. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом в рамках кинематической теории дифракции. Структурная амплитуда.

## **5. Интерактивные технологии и инновационные методы, используемые в образовательном процессе.**

При изучении дисциплины «Основы рентгеноструктурного анализа» применяются классические методы и технологии, в том числе интерактивные: технология модульного обучения, метод заданий, метод дебатов, метод презентации информации. В модуле излагается принципиально важное содержание учебной информации, дается разъяснение к этой информации, определяются условия погружения в информацию (с помощью средств ТСО, конкретных литературных источников, методов добывания информации), приводятся теоретические задания и рекомендации к ним, указаны практические задания.

Лекции проводятся с использованием мультимедийного оборудования. Каждая лекция сопровождается показом лекционных демонстраций (видеосюжетов).

Для усвоения дисциплины используются интерактивные базы рентгенометрических данных, справочных физико-химических характеристик материалов.