

Федеральное агентство по образованию

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный проект «Образование»

Инновационная образовательная программа ННГУ. Образовательно-научный центр

«Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и  
математическое обеспечение»

Е.В.Чупрунов, М.А.Фаддеев, Е.В.Алексеев

## **Рентгеновские методы исследования твёрдых тел**

*Учебно-методические материалы по программе повышения квалификации*

*«Физико-химические основы нанотехнологий»*

Нижний Новгород

2007

Чупрунов Е.В., Фаддеев М.А., Алексеев Е.В. Рентгеновские методы исследования твёрдых тел. Учебно-методические материалы по программе повышения квалификации. «Физико-химические основы нанотехнологий». Нижний Новгород, 2007, 194 с.

Предлагаемые учебно-методические материалы предназначены для научных сотрудников, аспирантов и студентов физических специальностей, которые изучают рентгеновские методы исследования атомной структуры вещества и осваивают возможности их применения в научных исследованиях.

Данное пособие состоит из восьми глав. В первой главе изложены физические принципы генерирования рентгеновского излучения и описана их аппаратная реализация. Вторая глава посвящена элементарным процессам взаимодействия рентгеновских фотонов с веществом. В следующих четырех главах рассматриваются физические механизмы рассеяния рентгеновских лучей в материальных средах, причем особое внимание уделяется кристаллам. Глава 7 содержит описание процессов, лежащих в основе методов регистрации рентгеновского излучения, а также основных типов детекторов рентгеновских лучей. В последней главе кратко излагаются основные методики расшифровки атомных структур, базирующихся на результатах рентгенодифракционных экспериментов. Изложение иллюстрируется многочисленными примерами, извлеченными из научной литературы, а также оригинальными результатами, полученными авторами.

## ВВЕДЕНИЕ

Учение об атомном строении вещества лежит в основе практически всех разделов современного естествознания. Большой интерес, который проявляется наукой в последние годы к наноразмерным объектам, также способствует развитию методов исследования атомной структуры вещества. Знание атомной структуры кристаллических и некристаллических объектов позволяет в принципе достаточно полно описывать и предсказывать многие физические свойства. Наличие структурной информации является необходимым условием для разработки методов получения материалов с наперед заданными свойствами.

Большинство методов исследования атомного строения вещества основано на явлении дифракции рентгеновских лучей (волн) на упорядоченных атомных структурах (рентгеноструктурные методы). Они позволяют с большой точностью определять взаимное расположения атомов в упорядоченных твердых телах, параметры их тепловых колебаний, дают возможность судить о валентном состоянии атомов и др.

Успехи рентгеноструктурного анализа в решении проблем определения атомной структуры кристаллов и других упорядоченных твердых тел связаны как с совершенствованием математических методов обработки дифракционных данных, так и с совершенствованием аппаратуры для экспериментальных исследований. Автоматические рентгеновские дифрактометры с двумерными детекторами позволяют ставить «на поток» структурные исследования большинства синтезируемых в настоящее время кристаллов и значительно облегчают исследования таких сложных объектов, как биологические объекты, в частности, белковые кристаллы.

Настоящее пособие по замыслу авторов должно помочь молодым физикам и химикам-исследователям овладеть экспериментальными методами рентгеноструктурного анализа. В первых шести главах приводятся современные представления о природе и свойствах рентгеновского излучения и о его взаимодействии с изолированными атомами и атомами в конденсированной среде. В двух последующих главах излагаются методы регистрации рентгеновских дифракционных картин и описываются основные методы современного рентгеноструктурного анализа.

Пособие рассчитано на аспирантов и студентов-физиков и химиков старших курсов, специализирующихся в области рентгеновской кристаллографии, а также интересующихся вопросами атомного строения упорядоченных атомных структур, в том числе и нанообъектов.

# ГЛАВА 1. ПРИРОДА И ГЕНЕРИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ.

## 1.1. Рентгеновская трубка и тормозное излучение.

Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитное излучение с длинами волн, лежащих приблизительно в интервале  $1 \div 0,01$  нм. Границы рентгеновского диапазона в спектре электромагнитных волн условны. Длинноволновое рентгеновское излучение непосредственно переходит в жесткое ультрафиолетовое, коротковолновое рентгеновское излучение неотличимо по своим физическим характеристикам от гамма-лучей.

Термин «рентгеновские лучи» возник исторически и в первое время после их открытия относился к физическому механизму их генерирования. Кроме того, было обнаружено, что многие свойства рентгеновских лучей радикально отличаются от свойств электромагнитных волн видимого диапазона. Например, рентгеновские лучи сильно ионизируют воздух и проникают сквозь слои вещества значительной толщины.

Метод генерирования рентгеновских лучей, разработанный их первооткрывателем В.К.Рентгеном, до сих пор является самым распространенным. В этом методе поток электронов разгоняется в вакууме электрическим полем и направляется на мишень, изготовленную, как правило, из тугоплавкого металла с большим химическим номером. Обычно используется ускоряющая разность потенциалов порядка нескольких десятков киловольт. Источником электронов является термокатод, ускоряющее напряжение подается на мишень, которая является анодом. Эксперименты показывают, что рентгеновские лучи выходят из анода в разных направлениях.

Устройство, где реализуется выше описанный процесс, исторически получило название рентгеновской трубки, принципиальная схема которой изображена на рис.1.1.

Высокий вакуум в рентгеновской трубке необходим для того, чтобы все электроны, испущенные катодом, достигали анода. Для поддержания вакуума рентгеновская трубка должна быть герметизирована. По этой причине окна для вывода представляют собой тонкие пластинки, изготовленные из материала, поглощающего рентгеновские лучи.

Электроны, достигая анода, приобретают кинетическую энергию  $T_e$ , равную

$$T_e = eU \quad (1.1)$$

где  $e$  – элементарный заряд,  $U$  – ускоряющее напряжение (разность потенциалов между анодом и катодом).

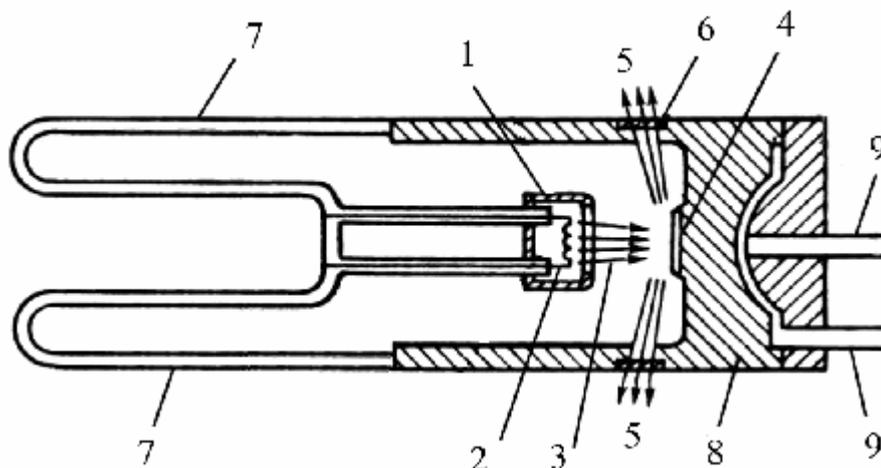


Рис.1.1. Схема рентгеновской трубки.

1 – термокатод, 2 – нить накала, 3 – пучки ускоряемых электронов (штрихпунктирные линии), 4 – высоковольтный анод, 5 – потоки рентгеновских лучей, 6 – окна в корпусе трубки для выхода рентгеновских лучей, 7 – стенки вакуумного баллона, 8 – массивное охлаждаемое основание, 9 – трубки системы водяного охлаждения анода,.

Попадая в мишень (анод), ускоренные электроны взаимодействуют с электрическим полем атомных ядер и электронов атомов, входящих в состав мишени. Кулоновские силы дают электронам ускорение, что является причиной возникновения тормозное излучение электромагнитных волн.

Согласно электродинамике, тормозное излучение обладает непрерывным спектром с характерной коротковолновой границей  $\lambda_{\min}$ . Электрон, двигаясь под действием кулоновских сил с ускорением, вообще говоря, может испустить несколько фотонов различной энергии, при этом энергия электрона соответственно уменьшается. Коротковолновая граница обусловлена предельным случаем, когда вся кинетическая энергия электрона (1.1) расходуется на излучение единственного фотона с энергией

$$\varepsilon_{\max} = T_e \quad (1.2)$$

Связь энергии и длины волны фотона и уравнение (1.1) позволяют получить выражение для коротковолновой границы спектра тормозного излучения:

$$\lambda_{\min} = \frac{2\pi c h}{eU} \quad (1.3)$$

Характерно, что положение коротковолновой границы определяется лишь ускоряющим напряжением и не зависит от материала мишени.

Подставив значений фундаментальных констант, можно формулу (1.3) переписать в виде

$$\lambda_{\min} (\text{нм}) \approx \frac{1,24}{U(\text{кВ})} \quad (1.4)$$

Так как ускоряющее напряжение в рентгеновской трубке составляет несколько десятков киловольт, то величина коротковолновой границы имеет порядок сотых долей нанометра. Следовательно, при таком напряжении на аноде трубки хотя бы часть спектра тормозного излучения принадлежит рентгеновскому диапазону. Например, если анодное напряжение  $U = 30$  кВ, то  $\lambda_{\min} \approx 0,041$  нм.

Спектр тормозного излучения может быть представлен в виде функции спектральной интенсивности  $I_{\lambda}(\lambda)$ , значения которой равняются энергии излучения на единичный интервал длины волны. Теоретические расчеты, проведенные для изолированных атомов и быстрых электронов, дают монотонно возрастающую зависимость  $I_{\lambda}(\lambda)$ . Учет многократных столкновений тормозящихся электронов в твердом теле резко усложняет расчет спектра тормозного излучения. Кроме того, на вид регистрируемой спектральной интенсивности  $I_{\lambda}(\lambda)$  оказывают процессы поглощения генерированного излучения в самой мишени (аноде), в материале окне трубки и даже в воздухе.

Примеры типичных спектров тормозного излучения, генерируемых рентгеновскими трубками, приведены на рис.1.2.

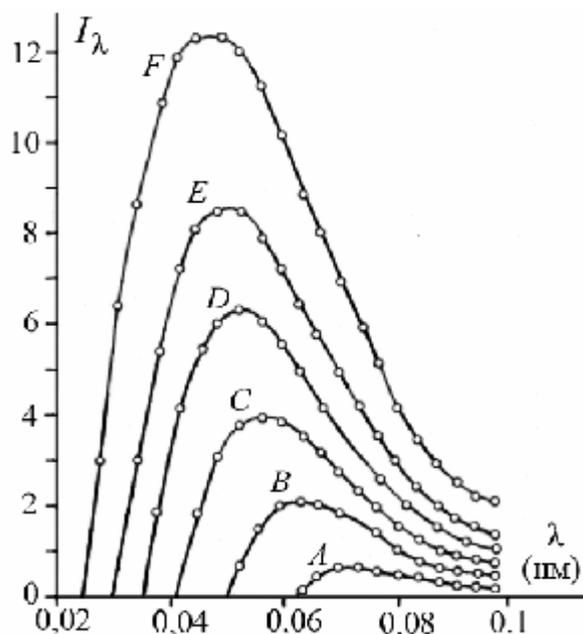


Рис.1.2. Спектр тормозного излучения рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом при разных ускоряющих напряжениях  $U$ .

A)  $U = 20$  кВ, B)  $U = 25$  кВ, C)  $U = 30$  кВ, D)  $U = 35$  кВ, E)  $U = 40$  кВ, F)  $U = 50$  кВ.

По вертикальной оси отложена спектральная интенсивность излучения в относительных единицах.

Спад спектральной интенсивности  $I_\lambda(\lambda)$  в области больших длин волн обусловлен в основном тем, что коэффициент поглощения рентгеновских лучей резко увеличивается с ростом длины волны  $\lambda$  (см. раздел 2.4 главы 2). Можно полагать, что при  $\lambda \rightarrow \infty$  функция  $I_\lambda(\lambda) \rightarrow 0$ . Эмпирически установлено, что максимум спектра функции  $I_\lambda(\lambda)$  достигается при длине волны  $\lambda \approx 1,5 \lambda_{\min}$ .

Площадь под кривой спектральной функции  $I_\lambda(\lambda)$  равна интегральной интенсивности  $W_R$  тормозного излучения рентгеновской трубки. Теоретические расчеты и экспериментальные исследования позволили установить, что регистрируемая интегральная интенсивность выражается следующей формулой:

$$W_R = k Z I_e U^2 \quad (1.5)$$

где  $I_e$  – анодный ток,  $Z$  – химический номер элемента, из которого изготовлен анод,  $k$  – аппаратный коэффициент пропорциональности. Рисунок 1.2 демонстрирует резкую зависимость интегральной интенсивности от анодного напряжения.

Вид зависимости  $W_R(Z)$  иллюстрируется рисунком 1.3.

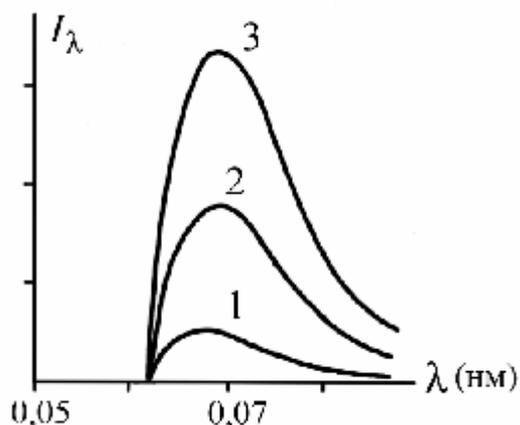


Рис.1.3. Сравнительные спектры тормозного излучения для разных материалов анода при ускоряющем напряжении  $U = 20$  кВ и одинаковом токе электронов в рентгеновской трубке. Интенсивность излучения выражена в относительных единицах. Материал анода: 1 – алюминий, 2 – молибден, 3 – платина.

Часть кинетической энергии ускоренных электронов затрачивается на ионизацию и возбуждение атомов вещества анода. Последующая рекомбинация и снятие возбуждения порождает излучение принадлежит более длинноволновому диапазону по сравнению с рентгеновским. Кроме того, в многочисленных актах рассеяния электронов на атомах значительная доля кинетической энергии превращается в тепловую, что приводит к сильному разогреву анода. По этой причине в рентгеновских установках используются устройства принудительного охлаждения анода.

Коэффициент полезного действия рентгеновской трубки определяется отношением величины (1.5) к мощности анодного тока  $W_0 = I_e U$ , следовательно равняется

$$\eta = k Z U \quad (1.6)$$

Для напряжений  $U$  порядка десятков киловольт к.п.д. (1.6) обычно не превышает одного процента.

Угловое распределение интенсивности тормозного излучения анизотропно и существенно зависит от энергии электронов, т.е. от анодного напряжения рентгеновской трубки (см.рис.1.4).

При сравнительно малых энергиях ускоренных электронов  $eU \ll m_e c^2$  бóльшая часть потока рентгеновского излучения испускается в направлениях перпендикулярных импульсам  $P_e$  тормозящихся электронов (см.рис.1.4, кривая 1). С увеличением энергии электронов максимум потока излучения постепенно поворачивается к направлению вектора  $P_e$ . Анизотропия углового распределение интенсивности тормозного излучения учитывается при конструировании размеров и формы окон рентгеновской трубки (см.рис.1.1.).

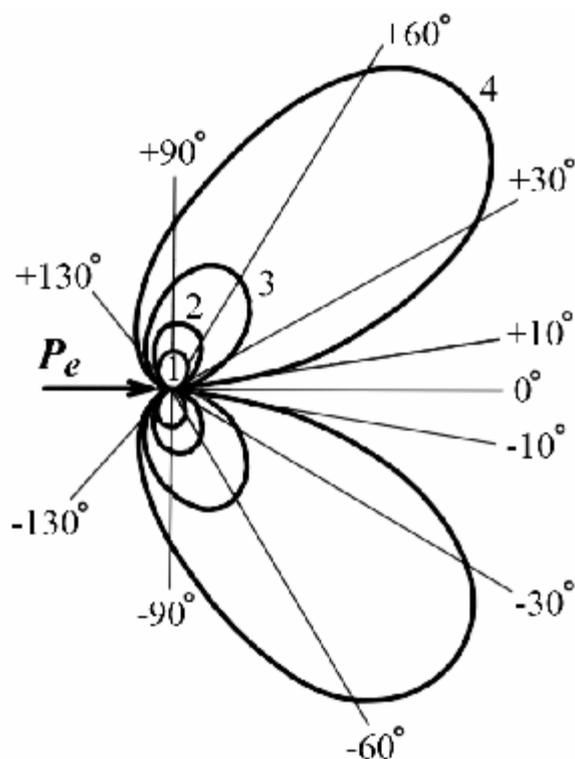


Рис.1.4. Полярная диаграмма распределения интенсивности тормозного излучения рентгеновской трубки.

Вектор  $P_e$  – импульс тормозящихся электронов. Цифрами обозначены кривые для различных ускоряющих напряжений  $U$ : 1 – 3 кВ, 2 – 10 кВ, 3 – 30 кВ, 4 – 60 кВ.

Заметим, что ультрарелятивистские электроны с кинетической энергией  $T_e \gg m_e c^2$  дают поток тормозного излучения в основном локализованный внутри узкого конуса, осью которого является вектор импульса электрона. Однако, такой физический процесс может осуществляться с помощью электронных ускорителей большой энергии.

## 1.2. Характеристическое рентгеновское излучение.

При достаточно высоком анодном напряжении на непрерывный спектр тормозного излучения накладывается линейчатый спектр характеристического рентгеновского излучения (ХРИ).

Отдельные спектральные линии ХРИ возникают при радиационных переходах электронов в вакансии во внутренних электронных оболочках из более внешних. Вакансии образуются ускоренными электронами, если их кинетическая энергия превышает энергию связи данной электронной оболочки. Переходы электронов в образовавшуюся вакансию с вышележащих энергетических уровней происходит спонтанно, так как процесс идет с понижением энергии атома. Разность энергий начального  $E_{n1}$  и конечного  $E_{n2}$  стационарного состояний электрона может излучиться в виде фотона с энергией

$$\varepsilon = E_{n1} - E_{n2} \quad (1.7)$$

Вообще говоря, переходы электронов при заполнении вакансий могут происходить без испускания фотонов. Безрадиационные переходы обсуждаются ниже в разделе 1.5 данной главы.

Если вакансия образовалась в первом электронном слое (с главным квантовым числом  $n = 1$ ), то возможны радиационных переходы электронов из оболочек с главными квантовыми числами  $n > 1$  в образованную вакансию. При этом генерируются характеристические линии  $K$ -серии. Отдельные спектральные линии образуются переходами с разных энергетических уровней (см.рис.1.5.а).

Остальные серии ХРИ генерируются при заполнении вакансий в других электронных слоях.  $L$ -серия возникает в результате заполнения вакансий в  $L$ -слое, т.е. в электронных оболочках  $2s$  и  $2p$ . Обозначения серий ХРИ приведены в табл.1.1.

Таблица 1.1.

Обозначения серии характеристического рентгеновского излучения.

Главное квантовое число электронной оболочки с вакансией	1	2	3	4	5	6
Обозначение возникающей серии ХРИ	$K$	$L$	$M$	$N$	$O$	$P$

Из вышеизложенного следует, что каждой серии ХРИ соответствует пороговое напряжение возбуждения. Если ХРИ генерируется в рентгеновской трубке, то определенная серия возникает в спектре, когда кинетическая энергия ускоренных электронов (1.1) превысит энергию связи электронов в соответствующем электронном слое атомов материала анода, т.е. когда выполняется неравенство

$$T_e > |E_n|, \quad (1.8)$$

где  $E_n$  – энергия атомного электрона в стационарном состоянии с главным квантовым числом  $n$ . При выполнении неравенства (1.8) генерируется целая серия ХРИ, образованная радиационными переходами атомного электрона в вакансию из стационарных состояний с главными квантовыми числами, превышающими  $n$  (см. энергетическую схему на рис.1.5). Например, если кинетическая энергия  $T_e$  превысит энергию связи электронов в первом электронном слое (электронной оболочке 1s) атома материала мишени, то начнут возникать вакансии в этом  $K$ -слое, а затем заполняться, согласно схеме на рис.1.5.а. Таким образом формируется  $K$ -серия ХРИ. Если  $T_e > |E_2|$ , то образуются вакансии в  $L$ -слое атома мишени и формируется  $L$ -серия ХРИ (см.рис.1.5.б).

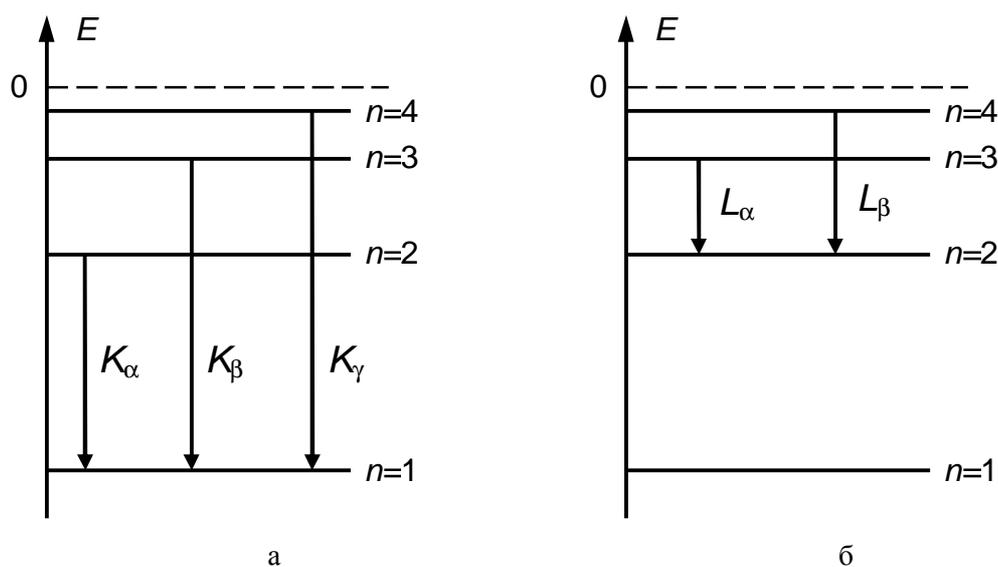


Рис.1.5. Схема образования спектральных линий характеристического рентгеновского излучения  $K$ -серии (а) и  $L$ -серии (б).

Сплошные горизонтальные линии обозначают средние энергии электронных слоев. Различием энергий электронных оболочек в данной схеме пренебрегается.

Из структуры энергетических уровней атомов следует, что с увеличением анодного напряжения  $U$  в рентгеновской трубке сначала происходит генерирование длинноволновых серий ХРИ, а затем всё более коротко волновых. Так как  $|E_1| > |E_2|$ , то

*K*-серия ХРИ возникает при более высоких анодных напряжениях, чем *L*-серия того же химического элемента.

Экспериментальные исследования показали, что интенсивность спектральных линий какой-либо серии ХРИ является возрастающей функцией перенапряжения, т.е. функцией разности анодного  $U$  и порогового напряжений генерирования соответствующей серии. Для интенсивности линий *K*-серии наблюдается следующая зависимость

$$I_K \sim \left( \frac{U}{U_K} - 1 \right)^{5/3}, \quad U > U_K = \quad (1.9)$$

где  $U_K$  пороговое напряжение генерирования *K*-серии ХРИ, равное

$$U_K = \frac{|E_1|}{e} \quad (1.10)$$

Так как атомы каждого химического элемента обладают специфическим набором энергетических уровней, то каждый химический элемент обладает характерным спектром ХРИ. По этой причине регистрация спектров ХРИ является экспериментальной базой рентгеноспектрального элементного анализа.

Расчет длин волн спектральных линий ХРИ основан на соотношении (1.7). В грубом приближении можно пренебречь различием энергий стационарных состояний электронных оболочек, принадлежащих определенному электронному слою. В этом приближении энергия стационарного состояния электрона зависит только от главного квантового числа  $n$  и выражается следующей формулой:

$$E_n = -Ry \frac{(Z - S_n)^2}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.11)$$

где  $Ry \approx 13,6$  эВ – энергия Ридберга, параметры  $S_n$  называются постоянными экранирования.

Значение постоянной экранирования электронного *K*-слоя  $S_1 = 1$  является хорошим приближением практически для атомов всех химических элементов таблицы Менделеева. Для электронного *L*-слоя разброс значений постоянных экранирования  $S_2$  становится существенным (см.табл.1.2). Для грубых оценок можно положить  $S_2 \approx 3,5$ .

Используя соотношения (1.7) и (1.11), можно записать соотношение для спектральной линии ХРИ в следующем виде

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_{n_1} - E_{n_2}}{2\pi\hbar c} = R \left[ \frac{(Z - S_{n_2})^2}{n_2^2} - \frac{(Z - S_{n_1})^2}{n_1^2} \right] \quad (1.12)$$

где  $c$  – скорость света в вакууме,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $n_2$  – главное квантовое число электронного слоя, содержащего вакансию,  $n_1$  – главное квантовое число электронного слоя, из которого осуществляется радиационный переход электрона с заполнение вакансии. Множитель  $R$  – постоянная Ридберга для водорода, равная

$$R = \frac{e^4 m_e}{4\pi\hbar^3} \quad (1.13)$$

Таблица 1.2.

Постоянные экранирования второго электронного слоя ряда химических элементов.

Химический элемент	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Порядковый номер	41	42	44	45	46	47	48	49	50	51
Постоянная экранирования $S_2$	3,50	3,47	3,46	3,47	3,45	3,51	3,48	3,50	3,50	3,50
Химический элемент	Te	I	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Порядковый номер	52	53	55	56	57	58	59	60	62	63
Постоянная экранирования $S_2$	3,45	3,51	3,52	3,50	3,54	3,56	3,52	3,51	3,50	3,49
Химический элемент	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Ta	W	Os
Порядковый номер	64	65	66	67	68	69	70	73	74	76
Постоянная экранирования $S_2$	3,52	3,51	3,49	3,50	3,48	3,50	3,53	3,48	3,48	3,49
Химический элемент	Ir	Pt	Au	Tl	Pb	Bi	Th	U		
Порядковый номер	77	78	79	81	82	83	90	92		
Постоянная экранирования $S_2$	3,47	3,51	3,49	3,49	3,44	3,45	3,49	3,49		

Для длины волны спектральной линии  $K_\alpha$  из (1.12) получаем приближенное соотношение

$$\frac{1}{\lambda_{K_\alpha}} = \frac{E_2 - E_1}{2\pi\hbar c} \approx R \left[ (Z-1)^2 - \frac{(Z-3,5)^2}{4} \right] \quad (1.14)$$

Г.Мозли путем обработки результатов измерений длины волны  $K_\alpha$ -линии 33-х химических элементов получил приближенную формулу

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda_{K_\alpha}}} = C_1 Z + C_2 \quad (1.15)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – эмпирические коэффициенты. Формула Мозли (1.15) позволила по результатам измерения длины волны  $K_\alpha$ -линии ХРИ точно вычислять химический номер  $Z$  элемента, атомы которого испускают ХРИ. Иначе говоря, точность измерения величины

$\lambda_{K\alpha}$  и формула (1.15) обеспечивают погрешность вычисления порядкового номера  $Z$  химического элемента с погрешностью  $\Delta Z < 1$ .

Подводя итог двум предыдущим разделам, можно утверждать, что в рентгеновской трубке осуществляются два различных механизма генерации рентгеновских лучей. Тормозное излучение имеет непрерывный спектр. Ионизация внутренних электронных оболочек с последующим заполнением вакансий внутриатомными радиационными переходами электронов формируют ХРИ, с характерным линейчатым спектром. В результате спектр рентгеновских лучей выходящих из рентгеновской трубки состоит из узких максимумов, расположенных на «педестале» в форме широкого горба (см.рис.1.6).

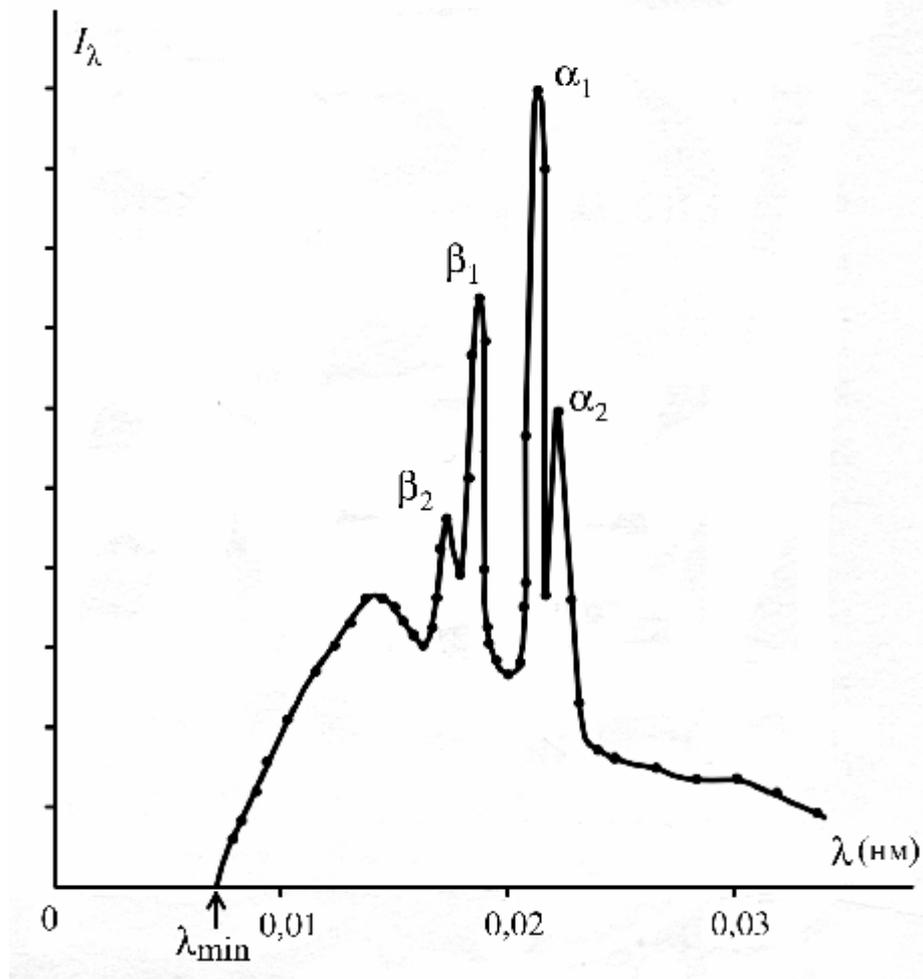


Рис.1.6. Спектр рентгеновских лучей, генерированный в рентгеновской трубке.

Вольфрамовый анод ( $Z=74$ ). Ускоряющее напряжение  $U. = 168$  кВ.

$\lambda_{\min}$  – коротковолновая граница непрерывного спектра.

На вертикальной оси отложена спектральная интенсивность излучения  $I_\lambda$  в относительных единицах.

Для решения прикладных задач современного рентгеноструктурного анализа обычно применяют рентгеновские трубки с анодами, изготовленными из меди ( $Z = 29$ ) или молибдена ( $Z = 42$ ). Длины волн спектральных линий  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$  ХРИ меди равны 1,540510 и 1,544330Å, у молибдена соответствующие величины составляют 0,709260 и 0,713543Å. Однако в некоторых специальных случаях использованы трубки с анодами, изготовленными из металлов находящихся в периодической таблице между титаном ( $Z = 22$ ) и серебром ( $Z = 48$ ).

В обычном рабочем режиме генерирования ХРИ около 90% мощности рентгеновских лучей приходится на тормозное излучение с непрерывным спектром. Низкий к.п.д. рентгеновских трубок (1.6) обуславливает значительную величину потребляемой мощности. Стандартные трубки, применяемые в рентгеноструктурном анализе, имеют мощность 1 – 2 кВт, однако для решения структур белков или определения строения микрокристаллов могут использоваться трубки с вращающимся медным анодом, охлаждающимся водой, мощность которых достигает 65 кВт.

### 1.3. Тонкая структура характеристического рентгеновского излучения.

Теория образования ХРИ, изложенная в предыдущем разделе, использовала грубое приближение о зависимости энергии стационарного состояния электрона в атоме только от главного квантового числа (1.11).

С другой стороны, в ходе совершенствования экспериментальной техники рентгеновской спектрометрии было обнаружено, что спектральные линии ХРИ обладают тонкой структурой. Например, самая интенсивная линия рентгеновских характеристических спектров представляет собой дублет, компоненты которого были названы  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$ . Структура остальных линий ХРИ оказались более сложной, причем  $L$ -серия оказалась более богатой компонентами тонкой структуры, чем  $K$ -серия (см. пример на рис.1.7).

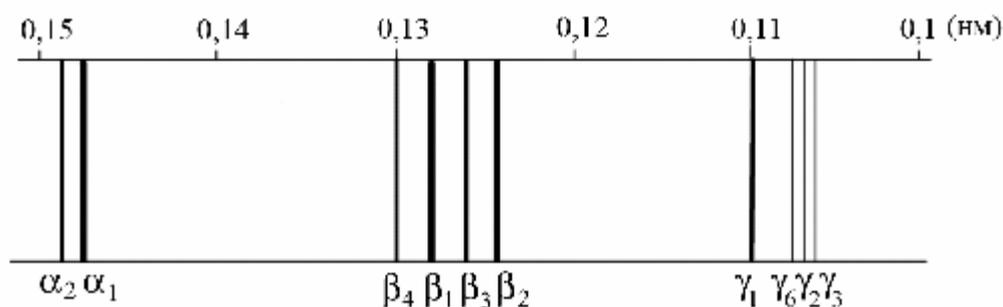


Рис.1.7. Фрагмент фотографии спектра  $L$ -серии вольфрама.

Волновая функция одноэлектронного стационарного состояния характеризуется четырьмя квантовыми числами. В одноэлектронном атоме, когда электрон находится в кулоновском поле, энергия одноэлектронного состояния вырождено по орбитальному квантовому числу  $l$ , которое определяет квадрат модуля орбитального момента импульса электрона

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad (1.16)$$

в этом состоянии.

В многоэлектронных атомах это вырождение снимается. При учете спин-орбитального взаимодействия энергия одноэлектронного состояния также дополнительно зависит от квантового числа  $j$ , которое определяет квадрат модуля полного момента импульса электрона

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1) \quad (1.17)$$

Полный момент импульса электрона состоит из орбитального момента импульса и спина электрона. Сложение моментов описывается следующим соотношением между квантовыми числами

$$j = \begin{cases} l \pm s & \text{при } l \neq 0 \\ s & \text{при } l = 0 \end{cases} \quad (1.18)$$

где  $s$  – квантовое число модуля спина электрона, тождественно равное  $1/2$ .

Таким образом, при учете спин-орбитального взаимодействия энергия электрона в многоэлектронном атоме зависит от трех квантовых чисел:  $n$ ,  $l$ ,  $j$ . По этой причине целесообразно ввести понятие электронной подоболочки.

Электронной подоболочкой называется набор одноэлектронных состояний с фиксированными квантовыми числами  $n$ ,  $l$  и  $j$ . Для обозначения используется символ электронной оболочки с дополнительным нижним субиндексом равным квантовому числу  $j$ . Используя правило (1.18), легко видеть, что первый электронный слой содержит только одну подоболочку  $1s_{1/2}$ , второй электронный слой – три подоболочки:  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$  и т.д.

Одноэлектронные состояния в подоболочке различаются проекциями полного момента импульса электрона, которые квантуются по закону:

$$J_z = \hbar m_j \quad (1.19)$$

где магнитное квантовое число  $m_j$  пробегает ряд значений от  $-j$  до  $j$  с шагом 1:

$$m_j = -j, -j+1, \dots, -1/2, 1/2, \dots, j-1, j \quad (1.20)$$

Таким образом, электронная подболочка содержит  $2j + 1$  одноэлектронных состояний. В отсутствие внешних электромагнитных полей электроны в подболочке обладают одинаковыми энергиями, т.е. вырождены по магнитному квантовому числу  $m_j$ .

Тонкая структура спектров ХРИ атомов успешно объясняется радиационными переходами между двумя электронными подболочками. Электрон из более высокоэнергетической подболочки заполняет вакансию в подболочке, лежащей ниже по оси энергий. При этом испускается фотон с энергией, равной разности энергий вышеуказанных подболочек.

Каждой электронной подболочке соответствует определенная энергия (энергетический уровень). Исторически в рентгеновской физике сложилась система обозначения энергетических уровней, которая приведена в таблице 1.3.

Таблица 1.3.

Рентгеновские символы уровней энергии электронных подболочек.

Электронная подболочка	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$4s_{1/2}$
Рентгеновский символ	$K$	$L_I$	$L_{II}$	$L_{III}$	$M_I$	$M_{II}$	$M_{III}$	$M_{IV}$	$M_V$	$N_I$
Электронная подболочка	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$	$5s_{1/2}$	$5p_{1/2}$	$5p_{3/2}$	$5d_{3/2}$
Рентгеновский символ	$N_{II}$	$N_{III}$	$N_{IV}$	$N_V$	$N_{VI}$	$N_{VII}$	$O_I$	$O_{II}$	$O_{III}$	$O_{IV}$
Электронная подболочка	$5d_{5/2}$	$5f_{5/2}$	$5f_{7/2}$	$6s_{1/2}$	$6p_{1/2}$	$6p_{3/2}$	$6d_{3/2}$	$6d_{5/2}$	$7s_{1/2}$	
Рентгеновский символ	$O_V$	$O_{VI}$	$O_{VII}$	$P_I$	$P_{II}$	$P_{III}$	$P_{IV}$	$P_V$	$Q_I$	

Радиационные переходы между электронными подболочками подчиняются правилам отбора, которые выражаются с помощью квантовых чисел, характеризующих подболочки. Правила отбора являются выражением законов сохранения момента импульса и четности квантовой системы «атом+фотон». Для наиболее вероятных радиационных переходов, которые дают интенсивные спектральные линии ХРИ, выполняются следующие правила изменения квантовых чисел подболочек, между которыми осуществляется переход:

$$\Delta l = \pm 1; \Delta j = \pm 1, 0. \quad (1.21)$$

Например, тонкая структура  $K\alpha$ -линии представляет собой дублет, состоящий из  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$ -линий, который образуется заполнением вакансии в  $K$ -слое (подболочке  $1s_{1/2}$ ) переходами электронов с энергетических уровней  $L_{III}$  и  $L_{II}$  (т.е. подболочек  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$ )

соответственно. При этом орбитальное число  $l$  изменяется на единицу. Радиационный переход  $L_I \rightarrow K$  (без изменения орбитального квантового числа) согласно (1.21), является запрещенным.

В табл. 1.4 приведены радиационные переходы электронов, образующие наиболее интенсивные спектральные линии  $K$ -серии, которые регистрируются в экспериментах.

Таблица 1.4.

Переходы, генерирующие спектральные линии  $K$ -серии.

Переход электрона в вакансию	Название спектральной линии	Переход электрона в вакансию	Название спектральной линии
$L_{II} \rightarrow K$	$K_{\alpha 2}$	$M_{IV}, M_V \rightarrow K$	$K_{\beta 5}$
$L_{III} \rightarrow K$	$K_{\alpha 1}$	$N_{II}, N_{III} \rightarrow K$	$K_{\beta 2}$
$M_{II} \rightarrow K$	$K_{\beta 3}$	$N_{IV}, N_V \rightarrow K$	$K_{\beta 4}$
$M_{III} \rightarrow K$	$K_{\beta 1}$	$O_{II}, O_{III} \rightarrow K$	$K_{\delta}$

Заметим, что в трех последних строках указаны неразрешенные дублеты. Разность длин волн образованных, например, при переходах  $M_{IV} \rightarrow K$  и  $M_V \rightarrow K$  слишком мала, чтобы быть уловленной современными рентгеновскими спектрометрами. С увеличением возможностей регистрирующей аппаратуры разрешенные компоненты дублета получают названия  $K_{\beta 5}^1$  и  $K_{\beta 5}^2$ .

Учет тонкой структуры разделяет  $L$ -серию ХРИ на 3 подсерии, в соответствии с тремя подболочками ( $L_I, L_{II}, L_{III}$ ), которые могут содержать вакансии. Наиболее интенсивные спектральные линии  $L$ -серии сведены в табл.1.5.

Таблица 1.5.

Переходы, генерирующие спектральные линии  $L$ -серии.

Переход электрона	Название линии	Переход электрона	Название линии	Переход электрона	Название линии
$M_{II} \rightarrow L_I$	$L_{\beta 4}$	$M_I \rightarrow L_{II}$	$L\eta$	$M_{III} \rightarrow L_{III}$	$Ls$
$M_{III} \rightarrow L_I$	$L_{\beta 3}$	$M_{III} \rightarrow L_{II}$	$L\beta_{17}$	$M_{IV} \rightarrow L_{III}$	$L\alpha_2$
$M_{IV} \rightarrow L_I$	$L\beta_{10}$	$M_{IV} \rightarrow L_{II}$	$L\beta_1$	$M_V \rightarrow L_{III}$	$L\alpha_1$
$M_V \rightarrow L_I$	$L\beta_9$	$N_I \rightarrow L_{II}$	$L\gamma_5$	$N_I \rightarrow L_{III}$	$L\beta_6$
$N_{II} \rightarrow L_I$	$L\gamma_2$	$N_{IV} \rightarrow L_{II}$	$L\gamma_1$	$N_{IV} \rightarrow L_{III}$	$L\beta_{15}$
$N_{III} \rightarrow L_I$	$L\gamma_3$	$O_I \rightarrow L_{II}$	$L\gamma_8$	$N_V \rightarrow L_{III}$	$L\beta_2$
$N_V \rightarrow L_I$	$L\gamma_{11}$	$O_{IV} \rightarrow L_{II}$	$L\gamma_6$	$N_{VI, VII} \rightarrow L_{III}$	$Lu$
$O_{II, III} \rightarrow L_I$	$L\gamma_4$	$M_I \rightarrow L_{III}$	$Ll$	$O_I \rightarrow L_{III}$	$L\beta_7$
$P_{II, III} \rightarrow L_I$	$L\gamma_{13}$	$M_{II} \rightarrow L_{III}$	$Lt$	$O_{IV, V} \rightarrow L_{III}$	$L\beta_5$

Различие энергий подболочек  $L_I$ ,  $L_{II}$  и  $L_{III}$  означает, что каждой подсерии  $L$ -серии ХРИ соответствует свое пороговое напряжение. Эти три величины определяются следующими уравнениями

$$eU_{LI} = E(2s_{1/2}), \quad eU_{LII} = E(2p_{1/2}), \quad eU_{LIII} = E(2p_{3/2}) \quad (1.22)$$

где в правых частях стоят энергии связи электронов в соответствующих подболочках.

Влияние спин-орбитального взаимодействия, вообще говоря, разделяет  $M$ -серия ХРИ на 5 подсерий ( $M_I$ ,  $M_{II}$ ,  $M_{III}$ ,  $M_{IV}$ ,  $M_V$ ) с пятью различными пороговыми энергиями возбуждения. Однако, спектральные линии  $M$ -серии даже у тяжелых химических элементов имеют близкие длины волн, которые трудно разрешаются современными рентгеновскими спектрометрами. Поэтому в таблице 1.6 указаны лишь наиболее интенсивные спектральные линии  $M$ -серии, которые используются в научных исследованиях.

Таблица 1.6.

Переходы, генерирующие наиболее интенсивные спектральные линии  $M$ -серии.

Переход электрона в вакансию	Название линии	Переход электрона в вакансию	Название линии
$N_V \rightarrow M_{III}$	$M\gamma$	$N_{II} \rightarrow M_V$	$M\xi_1$
$N_{III} \rightarrow M_{IV}$	$M\delta$	$N_{III} \rightarrow M_V$	$M\xi_2$
$N_{IV,V} \rightarrow M_{IV}$	$M\beta$	$N_{VI} \rightarrow M_V$	$M\alpha_2$
$O_{II,III} \rightarrow M_{IV}$	$M\eta$	$N_{VII} \rightarrow M_V$	$M\alpha_1$

Энергетическая схема электронных переходов, сопровождающихся излучением самых интенсивных линий ХРИ, изображена на рис.1.8. Названия соответствующих спектральных линий содержатся в таблицах 1.4 – 1.6.

Теоретический расчет интенсивности спектральных линий ХРИ может быть проведен только приближенно, т.к. базируется на приближенных волновых функциях одноэлектронных состояний. Приближенные значения относительных интенсивностей, усредненные по всем химическим элементам, спектральных линий  $K$ - и  $L$ -серий, полученные в экспериментах, сведены в таблицы 1.7 и 1.8.

Таблица 1.7.

Приближенные значения важнейших спектральных линий  $K$ -серии ХРИ

Спектральная линия ХРИ	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$	$K_{\beta 2}$	$K_{\beta 3}$
Относительная интенсивность	100	50	15÷30	1÷10	6÷15

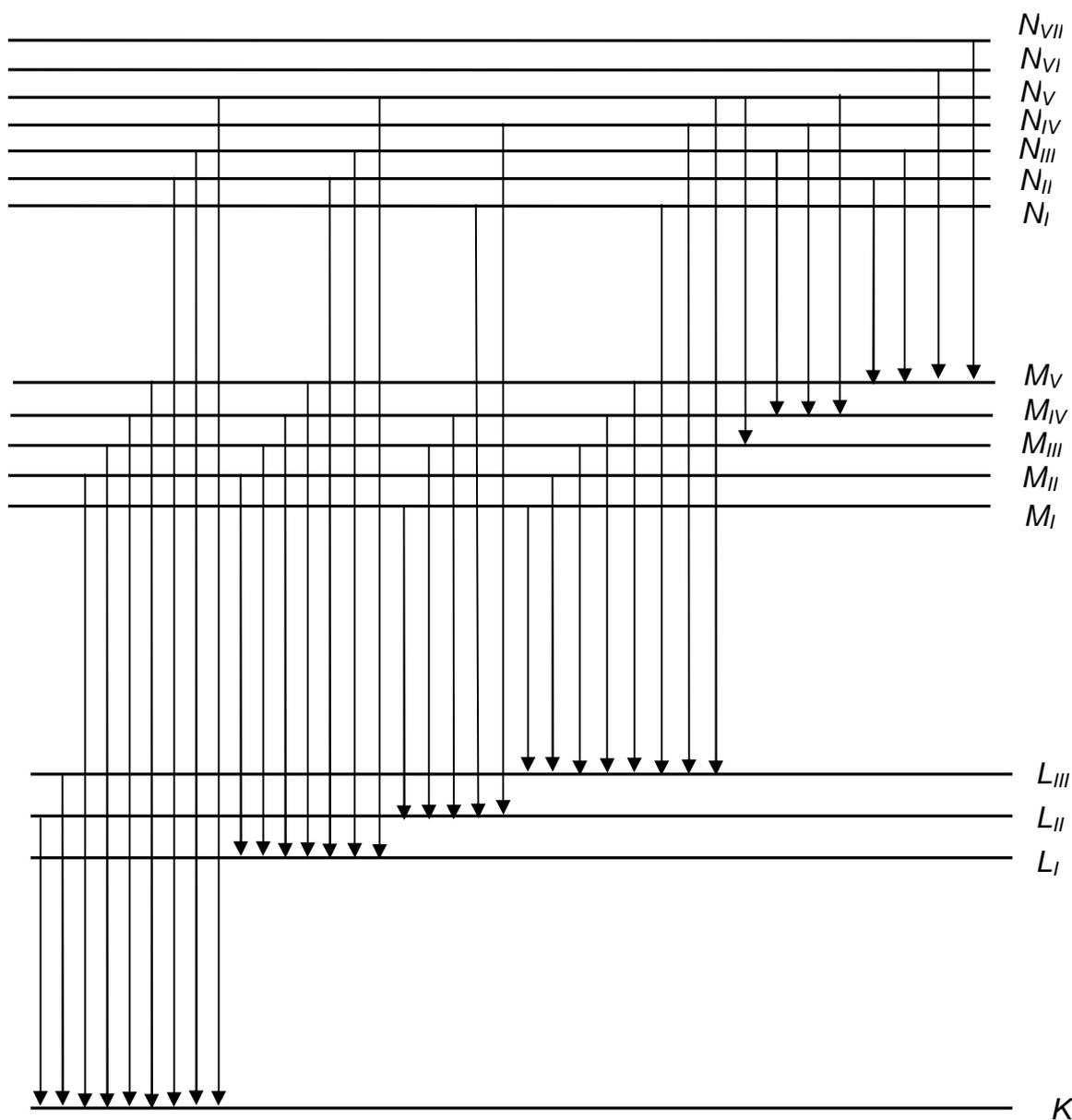


Рис.1.8. Схема образования наиболее интенсивных спектральных линий  $K$ -,  $L$ - и  $M$ -серий ХРИ с учетом тонкой структуры.

Названия спектральных линий содержатся в табл. 1.4 – 1.6.

Таблица 1.8.

Приближенные значения относительных интенсивностей некоторых спектральных линий

$L$ -серии ХРИ

Спектральная линия ХРИ	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\beta 2}$	$L_{\beta 3}$	$L_{\beta 4}$	$L_{\gamma 1}$	$L_{\gamma 2}$
Относительная интенсивность	100	10	50	20	1÷5	3÷5	1÷10	0,5÷2

Интенсивность линии  $M_{\beta}$  составляет приблизительно 3/5 от суммарной интенсивности линий  $M_{\alpha 1}$  и  $M_{\alpha 2}$ .

Более точные значения относительных интенсивностей спектральных линий ХРИ для различных химических элементов приведены в справочной литературе по рентгенометрии.

#### **1.4. Возбуждение рентгеновских лучей ускоренными ионами.**

Так как для генерирования ХРИ необходимым условием является наличие вакансий во внутренних электронных оболочках атомов, то возбуждение спектральных линий ХРИ возможно не только электронной бомбардировкой анода в рентгеновской трубке, но и другими способами ионизации внутренних электронных оболочек атомов.

Одним из распространенных способов генерирования рентгеновских лучей является ионное возбуждение. В этом методе вакансии во внутренних электронных оболочках атомов образуются бомбардировкой предварительно ускоренных положительных ионов, чаще всего, протонов.

В ускорителях прямого действия ионы получают кинетическую энергию  $T_e$  после однократного прохождения определенной разности потенциалов  $U$ . Предназначенные для ускорения положительные ионы создаются в специальных камерах, где нейтральные атомы ионизируются дуговым электрическим разрядом, высокочастотным электромагнитным полем или каким-либо другим способом. Образовавшиеся ионы подвергаются действию вытягивающего электрического поля и перемещаются в ускорительную трубку.

Ускорительная трубка обычно содержит несколько кольцевых электродов, на которые через делитель напряжения подаются монотонно убывающие потенциалы. На ионный источник подается максимальный потенциал  $U$ , на последний ускоряющий электрод – нулевой.

В качестве источников высокого напряжения  $U$  могут использоваться высоковольтные трансформаторы, каскадные генераторы Кокрофта-Уолтона, электростатические генераторы Ван-дер-Граафа.

Ионы, проходя через кольцо последнего электрода ускорительной трубки, приобретают кинетическую энергию

$$T_e = eZ_1 U \quad (1.23)$$

где  $eZ_1$  – заряд ускоряемого иона.

Ускоренные ионы пропускаются через квадрупольные электростатические линзы для уменьшения угловой расходимости пучка.

Поток ионов, полученных в источнике и ускоренный в трубке, может содержать частицы с разными массами, поэтому для выделения пучка ионов с определенной массой используется магнитная сепарация. Проходя через магнитное поле, ионы с разными массами под действием силы Лоренца отклоняются на разные углы. Затем ионы пропускаются через систему диафрагм для формирования узкого пучка моноэнергетических ионов определенной массы.

Пучок ускоренных ионов направляется на мишень (см.рис.1.9). Ионы движутся в веществе, постепенно теряя свою кинетическую энергию, в основном, на ионизацию и возбуждение атомов мишени, а также на упругие столкновения с атомами.

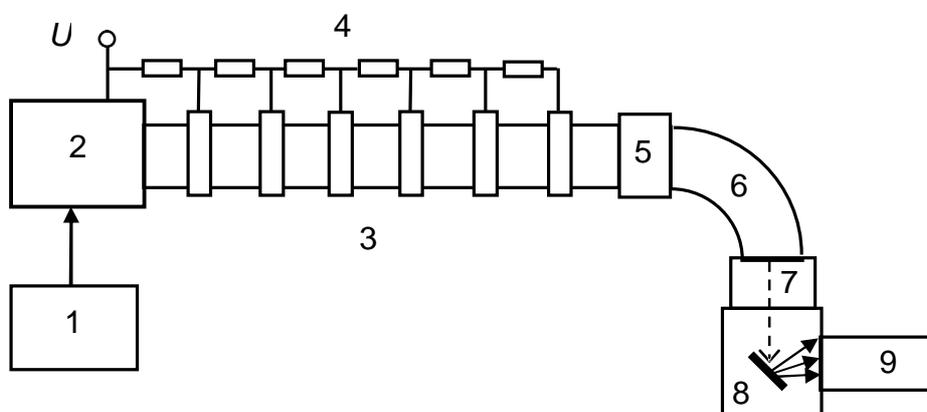


Рис.1.9. Принципиальная схема установки ионного возбуждения рентгеновских лучей.

1 – высоковольтный генератор, 2 – ионный источник, 3 – ускорительная трубка, 4 – делитель напряжения, 5 – электростатическая линза, 6 – магнитный сепаратор, 7 – диафрагмирующая система, 8 – камера с мишенью, 9 – детектор ХРИ.

Возбуждение внешних электронов порождает оптическое излучение бомбардируемых атомов, ионизация внутренних оболочек приводит к генерированию ХРИ.

Важной особенностью генерирования рентгеновских лучей ускоренными ионами является пренебрежимо малый вклад тормозного излучения, интенсивность которого пропорциональна квадрату ускорения заряженной частицы. При одинаковой величине кулоновской силы, действующей на однократно заряженный положительный ион и электрона модуль ускорения обратно пропорционален массе частицы.

Следовательно, при одинаковых потоках и ускоряющих напряжениях интенсивность тормозного излучения при электроном возбуждении в  $(m_p/m_e)^2$  раз больше, чем при

протонном, т.е. различие превышает 6 порядков. Для более массивных однократно заряженных ионов различие еще больше.

Как следствие, рентгеновские лучи, образованные бомбардировкой атомов ускоренными ионами линейчатый спектр и состоит из спектральных линий ХРИ. Непрерывная составляющая тормозного излучения практически отсутствует (см.рис.1.10).

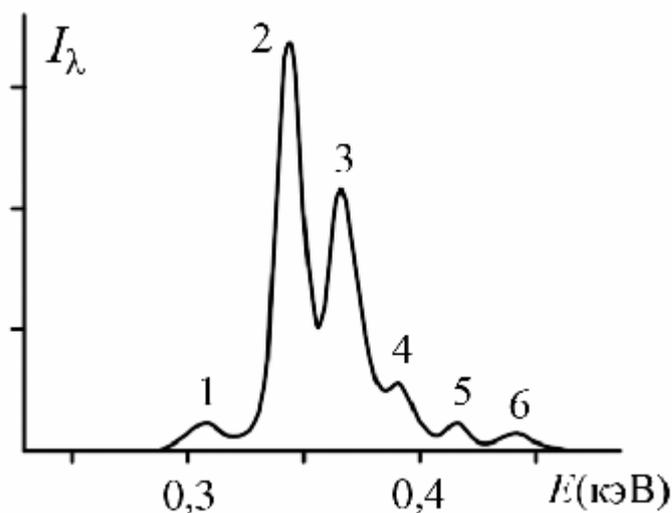


Рис.1.10. Спектр  $L$ -серии ХРИ олова ( $Z=50$ ) инициированный протонным возбуждением.

Спектральная интенсивность указана в относительных единицах.

Цифрами обозначены максимумы следующих спектральных линий:

1 –  $L_{I, \eta}$ , 2 –  $L_{\alpha 1, \alpha 2}$ , 3 –  $L_{\beta 1, \beta 3}$ , 4 –  $L_{\beta 2}$ , 5 –  $L_{\gamma 1}$ , 6 –  $L_{\gamma 2, \gamma 3}$ .

Для практических задач генерирования ХРИ обычно в основном используются ионы с кинетическими энергиями  $T_e$ , лежащими в диапазоне  $0,2 \div 5$  МэВ. Таким образом, бомбардирующие ионы являются нерелятивистскими. В то же время, их энергия достаточна для ионизации электронных оболочек бомбардируемых атомов.

### 1.5. Рентгеновская флуоресценция.

Отрыв электронов с внутренних оболочек атома может быть осуществлен воздействием гамма-квантов или жесткого рентгеновского излучения, т.е. фотонами высокой энергии. Процесс, заключающийся в выбивании из атома электронов путем поглощения электромагнитного излучения, называется фотоэффектом. Если при этом происходит ионизация внутренних электронных оболочек, то реализуются необходимые условия для генерирования спектральных линий ХРИ, согласно изложенному в предыдущих разделах.

Очевидно, что энергия фотона, ионизирующего определенную электронную оболочку атома, заведомо превышает энергии фотонов спектральных линий ХРИ (см.рис.1.5). Как следствие, возможны ситуации, когда определенная спектральная линия ХРИ некоторого химического элемента возбуждает спектральные линии более длинноволновых серий ХРИ этого же элемента или ту же спектральную линию более легкого элемента. На рис.1.5 показано, что заполнение вакансии в  $K$ -оболочке одного химического элемента произошло путем испускания фотона спектральной линии  $K_{\alpha 1}$ . Энергия данного фотона  $\varepsilon(K_{\alpha 1}^{(1)})$  превышает энергию ионизации  $E_i(K^{(2)})$  электронной  $K$ -оболочки другого химического элемента. При поглощении фотона образуется вакансия в этой оболочке, что сопровождается испусканием фотона спектральной линии с энергией  $\varepsilon(K_{\alpha 1}^{(2)}) < \varepsilon(K_{\alpha 1}^{(1)})$ .

Например, энергия фотонов линии  $K_{\alpha 1}$  молибдена ( $Z = 42$ ) равна 17,476 кэВ, а энергия ионизации  $1s$ -оболочки иттрия ( $Z = 39$ ) составляет 17,037 кэВ. Следовательно, спектральная линия  $K_{\alpha 1}$  молибдена может возбуждать все спектральные линии ХРИ иттрия и других химических элементов с порядковым номером  $Z < 39$ . Структура энергетических уровней всех атомов химических элементов такова, что спектральные линии  $K$ -серии ХРИ любого химического элемента могут возбуждать спектральные линии  $L$ -серии (и других более длинноволновых серий) того же элемента.

Данный процесс генерирования ХРИ получил название рентгеновской флуоресценции.

Если энергия первичных фотонов превышает энергию связи  $K$ -электронов атомов облучаемого химического элемента, т.е.  $\varepsilon > |E_1|$ , то ионизоваться, в принципе, могут все электронные оболочки атомов этого элемента (см.рис.1.11). Однако интенсивности отдельных спектральных линий зависят, в первую очередь, от вероятностей ионизации соответствующих оболочек.

Вероятность ионизации оболочки пропорциональна интегральному сечению фотопоглощения на этой оболочке. Процесс фотопоглощения описан в следующей главе (см.раздел 2.4), а здесь следует указать, что максимальную величину имеет сечение фотопоглощения на электронах внутреннего электронного слоя, т.е. на оболочке  $1s_{1/2}$ . Экспериментальные исследования показали, что с уменьшением энергии рентгеновских фотонов сечение фотопоглощения довольно резко растет. Однако, если энергия фотона  $\varepsilon$  станет меньше энергии ионизации этой оболочки  $E_K = -E(1s_{1/2})$ , то фотопоглощение на этой оболочке невозможно. Величина

$$\lambda_K = \frac{2\pi\hbar c}{E_K} \quad (1.24)$$

называется  $K$ -краем поглощения. Таким образом, при длине волны рентгеновского излучения  $\lambda > \lambda_K$  фотопоглощение на электронном  $K$ -слое не происходит.

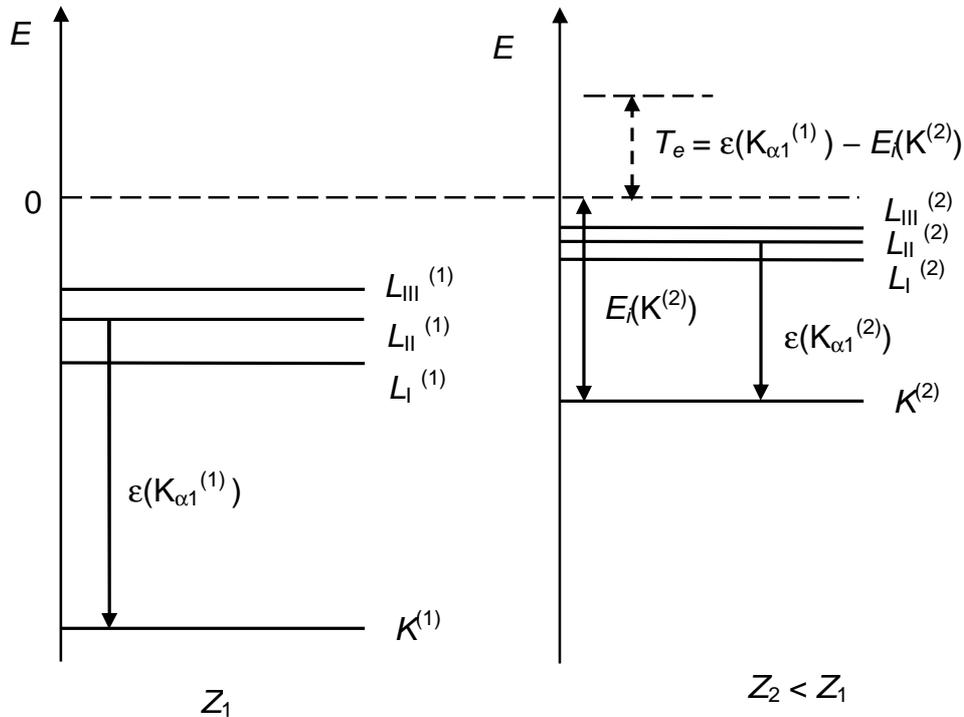


Рис.1.11. Энергетическая схема возбуждения спектральной линии ХРИ ионизацией внутренних подоболочек атома фотонами.

Горизонтальные сплошные линии – энергетические уровни подоболочек атомов химических элементов с порядковыми номерами  $Z_1$  и  $Z_2 < Z_1$ . Верхний индекс у обозначений подоболочек соответствует номерам  $Z_1$  и  $Z_2$ .  $\varepsilon(K_{\alpha 1}^{(1)})$  и  $\varepsilon(K_{\alpha 1}^{(2)})$  – энергии фотонов  $K_{\alpha 1}$ -линии ХРИ атомов с порядковыми номерами  $Z_1$  и  $Z_2 < Z_1$  соответственно.  $E_i(K^{(2)})$  – энергия ионизации  $K$ -оболочки второго химического элемента.  $T_e$  – кинетическая энергия электрона, оторванная от второго атома с результате его ионизации.

Энергия электронов подоболочки  $1s_{1/2}$  выражается приближенной формулой (1.11), которая, в принципе, позволяет вычислить  $K$ -края поглощения различных атомов.

$$\lambda_K = \frac{2\pi\hbar c}{Ry(Z-1)^2} \quad (1.25)$$

Однако, исследования показали, что для легких атомов использование формулы (1.25) дает погрешность превышающую 15 – 20 %.  $K$ -края поглощения, полученные экспериментально и рассчитанные по формуле (1.25) для ряда легких элементов, приведены в таблице 1.9. Значительное различие объясняется приближенным характером формулы (1.11). По этой причине на практике пользуются экспериментально измеренными значениями  $K$ -краев поглощения.

Таблица 1.9.

$K$ -края поглощения для некоторых легких элементов.

Химический элемент	Атомный номер $Z$	$K$ -край поглощения (нм)	
		Расчет	Эксперимент
C	6	3,6471	4,368
N	7	2,5327	3,099
O	8	1,8607	2,332
Na	11	0,9118	1,1569
Al	13	0,6332	0,7948
Si	14	0,5395	0,6738
P	15	0,4652	0,5784
S	16	0,4052	0,5019
K	19	0,2814	0,3437
Ca	20	0,2526	0,3070

Для рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda > \lambda_K$  поглощение фотонов может происходить на любой из подболочек  $L$ -слоя или других, энергии которых расположены еще более высоко на оси энергии (см.рис.1.11). Каждая подболочка характеризуется своей энергией ионизации и соответствующим краем поглощения (см.рис.1.12). Сечения фотоэффекта на подболочках  $L$ -слоя обладают общими тенденциями резкого возрастания с длиной волны  $\lambda$  рентгеновских лучей.

При длине волны  $\lambda > \lambda_{LIII}$  фотопоглощение происходит на подболочках  $M$ -слоя и т.д.

При фиксированной длине волны  $\lambda$  рентгеновских лучей величина сечения фотопоглощения резко падает с ростом главного квантового числа подболочки (конечно, если длина волны  $\lambda$  меньше края поглощения подболочки). Таким образом, при фотонном возбуждении происходит преимущественная ионизация внутренних электронных оболочек. Как следствие, в результате рентгеновской флуоресценции возбуждаются, в основном, жесткое рентгеновское излучение.

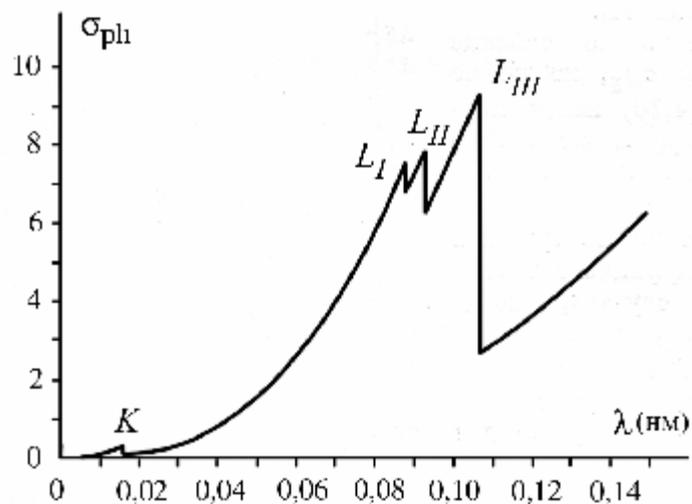


Рис.1.12. Зависимости сечения фотопоглощения от длины волны рентгеновского излучения.  
Материал – платина ( $Z = 78$ ).

Края поглощения электронных подоболочек обозначены соответствующими символами.

### 1.6. Эффект Оже

Наличие вакансии во внутренней электронной оболочке приводит атом в неустойчивое состояние, которое характеризуется определенной энергией возбуждения  $E^*$ . Возбуждение может сниматься не только посредством излучения фотона, как это было описано в предыдущих разделах, но и безрадиационным путем. В такой ситуации энергия возбуждения  $E^*$  передается электрону атома, который находится в одной из более высокоэнергетических оболочек. При этом энергия связи последнего электрона меньше энергии возбуждения  $E^*$ , то он отрывается от атома. Это явление называется эффектом Оже.

На рис.1.13 изображена энергетическая схема Оже-эффекта в случае, когда вакансия была образована в электронном  $K$ -слое. При этом атом получил энергию возбуждения равную энергии связи  $K$ -электрона, т.е.  $-E(K) > 0$ . Затем вакансия была заполнена переходом электрона из подоболочки  $L_I$ . В рассмотренном случае высвободившаяся энергия  $E(L_I) - E(K)$  передалась электрону подоболочки  $L_{II}$ . Энергии связи электронов в  $L$ -слое значительно меньше энергии связи  $K$ -электронов. Следовательно, произойдет ионизация атома по  $L_{II}$ -подоболочке, а освободившийся электрон получит кинетическую энергию

$$T_E = |E(L_I)| - |E(K)| + |E(L_{II})|. \quad (1.26)$$

где в правой части стоят энергии связи электронов в соответствующих оболочках.

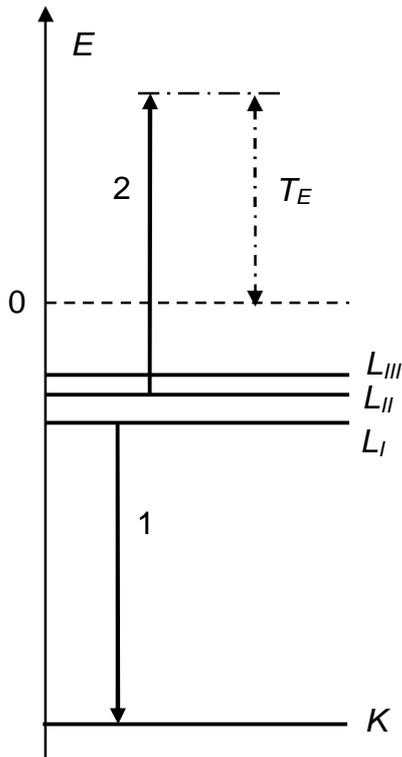


Рис.1.13. Энергетическая схема Оже-процесса  $KL_L L_{II}$ .  
 1 – Переход электрона из  $L_I$ -подоболочки, заполняющий вакансию в  $K$ -слое. 2 – выход электрона из  $L_{II}$ -подоболочки.  
 $T_E$  – кинетическая энергия Оже-электрона.

Процесс Оже, изображенный на рис.1.13, кратко обозначается  $K L_I L_{II}$ . Заметим, что на переход электрона  $L_I \rightarrow K$  не накладывается никаких ограничений, так как этот переход не радиационный.

Каждая подоболочка содержит несколько электронов, поэтому возможны переходы  $K L_I L_{III}$ ,  $K L_{II} L_{II}$  и т.п. Все подобные Оже-процессы обозначаются символом  $KLL$ . Очевидно, что также возможны Оже-переходы  $LMM$ ,  $MNN$  и другие.

В общем случае кинетическую энергию Оже-электрона обычно выражают через энергии связи трех подоболочек

$$T_E = E_1 - E_2 - E_3 \quad (1.27)$$

где  $E_1$  – энергия связи электрона в подоболочке, содержащей первоначальную вакансию,  $E_2$  – начальная энергия связи электрона, заполняющего вакансию,  $E_3$  – энергия связи электрона в подоболочке, из которой выбрасывается Оже-электрон.

Заполнение вакансии во внутренней электронной оболочке в результате эффекта Оже и путем испусканием фотона ХРИ являются конкурирующими процессами. Вероятности этих процессов в сумме равны единице, а каждая из них резко зависят от химического номера атома  $Z$  (см.рис.1.14).

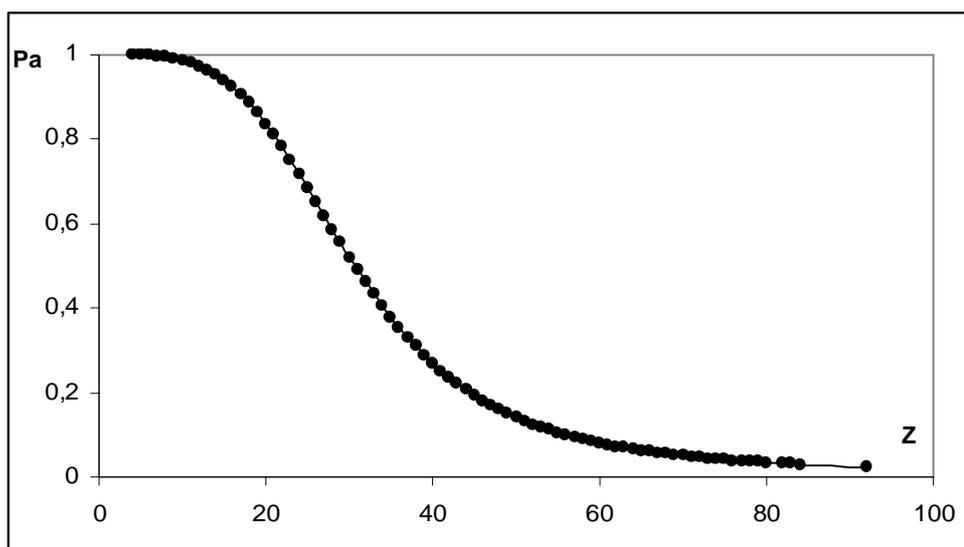


Рис.1.14. Зависимость вероятности заполнения вакансии в подблочке  $1s_{1/2}$  в результате процесса Оже  $KLL$  от атомного номера химического элемента  $Z$ .

Вероятности других Оже-переходов ( $LMM$ ,  $MNN$  и т.д.) также резко убывают с ростом атомного номера  $Z$ . Таким образом, вероятность рентгеновской флуоресценции мала для легких элементов таблицы Менделеева.

### 1.7. Синхротронный механизм рентгеновского излучения.

Движение электрически заряженной частицы в однородном магнитном поле  $\mathbf{B}$  является суперпозицией двух составляющих: равномерного смещения вдоль линий магнитной индукции и вращения по окружности в перпендикулярной плоскости.

Рассмотрим электрон, вращающийся по окружности в постоянном однородном магнитном поле  $\mathbf{B}$ . Для релятивистских скоростей  $\mathbf{v}$  радиус окружности  $R$  и частота вращения  $\omega$  выражаются следующими формулами:

$$R = \frac{m_e c}{eB\sqrt{1-\gamma}} v, \quad (1.28)$$

$$\omega = \frac{eB}{m_e c} \sqrt{1-\gamma} \quad (1.29)$$

где введено обозначение

$$\gamma = (v/c)^2. \quad (1.30)$$

Так как круговое движение частицы является ускоренным, то электрон, вращающийся во внешнем магнитном поле, излучает электромагнитные волны с

интенсивностью, которая выражается следующей формулой классической электродинамики

$$W = \frac{2e^4 B^2}{3m_e^2 c^5 (1-\gamma)} v^2. \quad (1.31)$$

При этом угловое распределение излучаемой энергии анизотропно и аксиально симметрично:

$$dW = \frac{e^4 B^2 \gamma (1-\gamma) (2 - \cos^2 \theta - (1+3\gamma) \cos^4 \theta / 4)}{8\pi m_e^2 c^3 (1-\gamma \cos^2 \theta)^{7/2}} d\Omega \quad (1.32)$$

где  $\theta$  – угол между волновым вектором излучения и плоскостью орбиты электрона.

Для нерелятивистского электрона, когда его кинетическая энергия  $T_e$  много меньше энергии покоя  $m_e c^2$ , частота вращения (1.29) не зависит от его скорости:

$$\omega_c = \frac{eB}{m_e c} \quad (1.33)$$

Величина (1.33) называется **циклотронной частотой**, которая зависит только от величины магнитного поля и основных параметров частицы.

В ультрарелятивистском случае, когда кинетическая энергия  $T_e$  заряженной частицы много больше ее энергии покоя, (т.е. в случае) частота вращения становится обратно пропорциональной кинетической энергии частицы:

$$\omega_u = \frac{ecB}{T_e} \quad (1.34)$$

В общем случае спектр излучения заряженной частицы, вращающейся в магнитном поле, представляется разложением в ряд Фурье по частотам  $\omega_n = n\omega$ , где частота  $\omega$  задана формулой (1.29), а  $n$  – натуральное число. Спектральная плотность выражается через специальные функции Бесселя и имеет весьма громоздкий вид, приводимый в курсах теории поля.

Для генерирования рентгеновских лучей представляют интерес ультрарелятивистские электроны ( $T_e \gg m_e c^2$ ), скорость которых очень близка к скорости света в вакууме. В этом случае испускаемое электромагнитное излучение называется синхротронным и обладает специфическими характеристиками.

Во-первых, интенсивность излучения (1.31) в ультрарелятивистском случае становится пропорциональной квадрату полной энергии электрона

$$W = \frac{2e^4 B^2}{3m_e^2 c^3} \left( \frac{E}{m_e c^2} \right)^2, \quad (1.35)$$

причем  $E = T_e + m_e c^2 \approx T_e$ .

Во-вторых, практически все энергия синхротронного излучения сосредоточена в узком угловом интервале  $\Delta\theta$  вблизи плоскости орбиты электрона, который по порядку величины равен отношению энергий

$$\Delta\theta \approx \frac{m_e c^2}{E} \quad (1.36)$$

Максимум спектральной плотности синхротронного излучения лежит в области высоких частот  $\omega_n = n\omega$ , где натуральное число  $n$  имеет следующий порядок

$$n \sim \left( \frac{E}{m_e c^2} \right)^3 \quad (1.37)$$

При этом превалирующая часть энергии излучения сосредоточена в области частот

$$\omega_{max} \sim \frac{eB}{m_e c} \left( \frac{E}{m_e c^2} \right)^2 \quad (1.38)$$

Спектр синхротронного излучения состоит из множества близко расположенных спектральных линий, т.е. имеет квазинепрерывный характер.

Синхротронное излучение получило свое название от одного из типов ускорителей электронов – синхротрона. Этот циклический ускоритель предназначен для получения мощных импульсов ультрарелятивистских электронов с энергией 100 МэВ и выше. Принципиальная конструкция ускоряющей системы синхротрона приведена на рис. 1.15.

Электроны приобретают энергию несколько раз за оборот, проходя через резонаторы, питаемый высокочастотным напряжением. Резонатор представляет собой цилиндрическую металлическую трубку, внутри которой с помощью высокочастотного генератора возбуждаются электромагнитные волны. Режим работы синхротрона таков, что ускоряемый сгусток электронов проходит через резонатор в тот интервал времени, когда вектор электрического поля направлен вдоль оси резонатор в определенную сторону. После получения импульса в резонаторе сгусток электронов движется под действием магнитного поля, а затем входит в следующий резонатор. Для того, чтобы электроны вновь получили импульс в том же направлении, необходимо совпадение частоты генератора с частотой вращения электронов.

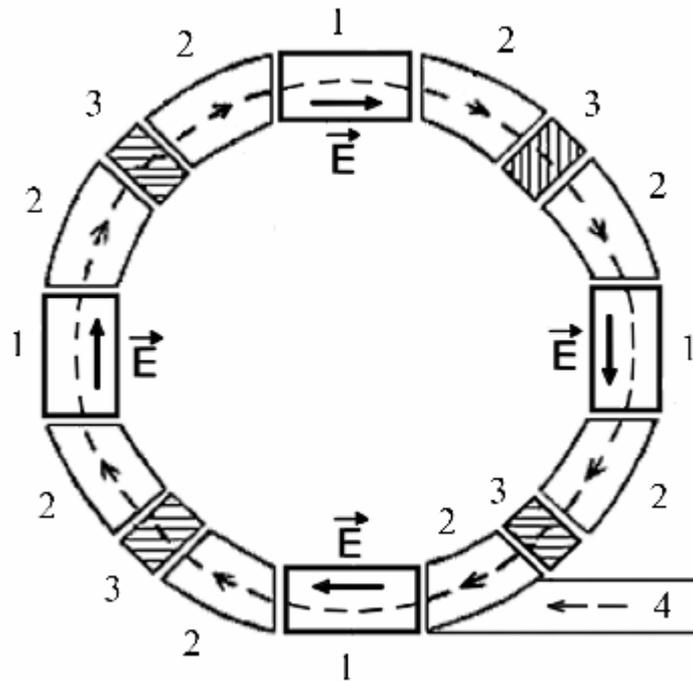


Рис. 1.15. Принципиальная схема синхротрона.

1 – ускоряющие резонаторы, 2 – отклоняющие магниты, 3 – фокусирующие магниты, 4 – инжектор электронов. Штриховая линия – орбита ускоряемых электронов. Жирные стрелки указывают направление ускоряющего электрического поля  $\vec{E}$ .

В синхротронах магнитное поле создается в вакуумной камере, имеющей форму тора. В процессе ускорения сгусток электронов движется по окружности постоянного радиуса  $R$ . Так как ускоряемые в синхротроне электроны являются ультррелятивистскими, то их скорость практически совпадает со скоростью света, а радиус круговой траектории (1.287) становится пропорциональным энергии частицы

$$R = \frac{E}{eB} \quad (1.39)$$

Период вращения ультррелятивистской частицы

$$T = \frac{2\pi R}{c} \quad (1.40)$$

не зависит от ее энергии  $E$  при фиксированном радиусе траектории  $R$ . Для удержания на такой траектории ускоряемого ультррелятивистского электрона необходимо увеличивать индукцию магнитного поля  $B$  пропорционально его энергии  $E$  во время всего процесса ускорения.

Принцип работы синхротрона требует инъекции электронов, первоначально ускоренных до энергии порядка 10 МэВ. Для этого используются линейные ускорители, бетатроны или микротроны. Чтобы направить пучок ускоренных электронов в определенную цель, достаточно в надлежащий момент времени отключить магнитное поле, удерживающее электроны на круговой траектории, или включить дополнительное отклоняющее магнитное поле.

Фокусирующие магниты создают неоднородные магнитные поля специальной конфигурации, которые уменьшают угловую расфокусировку пучка электронов.

Количество электронов в отдельном импульсе может превышать  $\sim 10^{10}$ , а количество импульсов достигает нескольких десятков в секунду. Эксплуатация синхротронов показала, что при энергии электронов, превышающей 100 МэВ, ее значительная часть теряется на электромагнитное излучение, описанное выше.

По этой причине синхротроны в настоящее время широко используются в качестве мощных источников рентгеновского излучения с различными длинами волн. В таких синхротронах мощный поток электронов ускоряется до энергий порядка 100 МэВ. При этом происходит генерирование синхротронного излучения, которое, в соответствии с (1.38), захватывает рентгеновский диапазон. Согласно формуле (1.36), практически весь поток излучения локализован вблизи плоскости орбит ускоряемых электронов. Коллиматоры формируют узкие пучки излучения, которые выходят по касательным к электронным орбитам и направляются на кристаллы-монокроматоры. В результате брэгговского отражения от монокристалла рентгеновское излучение разлагается в спектр. Системы поглощающих диафрагм позволяют «вырезать» любой достаточно узкий интервал длин волн рентгеновских лучей, который, в свою очередь направляется на исследуемый объект.

Кроме того, мгновенное отключение одного из отклоняющих магнитов позволяет вывести пучок электронов с круговой орбиты и направить его на массивную мишень, изготовленную из тугоплавкого металла с большим химическим номером  $Z$ . Взаимодействие быстрых электронов и атомных ядер с электрическим зарядом  $e$  порождает генерацию мощного потока тормозного излучения широкого спектра.

В Российском научном центре «Курчатовский институт» функционирует источник синхротронного излучения, который представляет собой инженерный комплекс, в состав которого входит форинжектор – линейный ускоритель на энергию до 100 МэВ, малое накопительное кольцо на энергию 450 МэВ и большое накопительное кольцо на энергию 2,5 ГэВ. Комплекс предназначен для генерации мощных пучков электромагнитного

излучения в диапазоне от 0,1 до 2000 Å. Ток электронов составляет 300 мА. Таким образом, синхротронный комплекс Курчатовского института позволяет подвергать исследуемые объекты воздействию мощных потоков электромагнитного излучения от инфракрасного до жесткого рентгеновского диапазона.

Создание и эксплуатация мощных синхротронных установок требует крупных финансовых и технических затрат. В настоящее время функционируют такие мировые центры синхротронных исследований ESRF, Гренобль (Франция), Чикаго (США), Осака (Япония), DESY, Гамбург (Германия).

Основным направлением развития синхротронных методов на сегодняшний день является построение мощных рентгеновских лазеров с длиной импульса порядка нескольких фемтосекунд, что позволит в реальном времени исследовать структурные превращения в твердом теле. Первый подобный объект должен быть запущен в 2012 году в Гамбурге (PETRA).

### 2.1. Рассеяние рентгеновских лучей на электроне.

Физические эффекты, порождаемые рентгеновскими лучами, в первую очередь, обусловлены взаимодействием электромагнитных волн с электронными оболочками атомов. Рассмотрим электрон, который будем пока полагать свободным и неподвижным, и падающую на него плоскую линейно поляризованную волну с частотой  $\omega$ . При этом на электрон действует периодическая сила  $e\mathbf{E} = e\mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$ , где  $\mathbf{E}_0$  – амплитуда электрического поля падающей волны,  $e$  – элементарный электрический заряд. Уравнение движения электрона

$$m_e \ddot{\mathbf{x}} = e\mathbf{E}_0 \cos(\omega t) \quad (2.1)$$

имеет периодическое решение. Это означает, что электрон приводится в колебательное движение с частотой  $\omega$ , равной частоте первичной волны.

Согласно классической электродинамике, осциллирующий электрон является источником вторичных (рассеянных) волн. В первом (дипольном) приближении амплитуда рассеянной волны равна

$$A_e = \frac{e}{Rc^2} |\ddot{\mathbf{x}}| \sin(\varphi) = \frac{r_e}{R} |\mathbf{E}| \sin(\varphi) \quad (2.2)$$

где  $R$  – расстояние от электрона до точки наблюдения,  $\varphi$  – угол между направлением распространения вторичной волны и вектором электрического поля падающей волны  $\mathbf{E}$ . Параметр

$$r_e = \frac{e^2}{m_e c^2} \approx 2,818 \cdot 10^{-6} \text{ нм} \quad (2.3)$$

имеет размерность длины и исторически называется классическим радиусом электрона.

Угловое распределение интенсивности рассеянного излучения может быть охарактеризовано функцией

$$dI = \frac{cE^2}{4\pi} r_e^2 \sin^2(\varphi) d\Omega, \quad (2.4)$$

Эта величина представляет собой поток электромагнитной энергии, распространяющейся в элемент телесного угла  $d\Omega$ . Поток излучения (2.4) зависит от величины электрического поля  $\mathbf{E}$  падающей волны, т.е. от интенсивности первичного электромагнитного излучения.

Для характеристики физических особенностей рассеивающего объекта вводится элементарное сечение рассеяния  $d\sigma_S$  как отношение усредненной по времени интенсивности (2.4) к средней плотности потока первичного излучения

$$d\sigma_S = \frac{d\bar{I}}{S} \quad (2.5)$$

где  $S$  – модуль вектора Пойнтинга плоской падающей волны

$$S = \frac{cE^2}{4\pi} \quad (2.6)$$

Усреднение по периоду колебаний электромагнитной волны дает соотношение  $\overline{E^2} = \frac{E_0^2}{2}$ ,

что позволяет записать сечение рассеяния (2.3) в следующем виде

$$d\sigma_S = r_e^2 \sin^2(\varphi) d\Omega, \quad (2.7)$$

Интегрирование величины (2.7) по сфере дает интегральное сечение рассеяния электромагнитной волны на электроне

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} r_e^2 \approx 6,652 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2 \approx 0,7 \text{ барн}, \quad (2.8)$$

которое часто называется сечением томсоновского рассеяния.

Характерно, что это сечение не зависит от энергии фотонов первичного излучения.

Сечение (2.7) было рассчитано для линейно поляризованного первичного излучения произвольной ориентации плоскости поляризации. Если вектор электрического поля  $\mathbf{E}$  падающей волны лежит в плоскости с вектором Пойнтинга падающей волны  $\mathbf{S}$  и радиус-вектором точки наблюдения рассеянной волны  $\mathbf{R}$ , то угол  $\varphi$  равен  $(\pi/2 - 2\theta)$ , где  $2\theta$  – угол между волновыми векторами падающей и рассеянной волн. Угол  $2\theta$  в рентгеновской физике называется углом рассеяния, а плоскость, содержащая векторы  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{R}$  – плоскостью рассеяния. Когда вектор поля  $\mathbf{E}$  расположен перпендикулярно плоскости рассеяния, то угол  $\varphi = \pi/2$  (см.рис.2.1).

В тех случаях, когда первичное излучение не поляризовано, для вычисления сечения рассеяния требуется усреднение величины (2.7) по всевозможным ориентациям вектора электрического поля  $\mathbf{E}$  падающей волны относительно ее волнового вектора  $\mathbf{k}_0$ .

Вычисления дают  $\overline{\sin^2(\varphi)} = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$ , что позволяет записать сечение рассеяния

неполяризованного излучения в следующем виде

$$d\sigma_S = r_e^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} d\Omega, \quad (2.9)$$

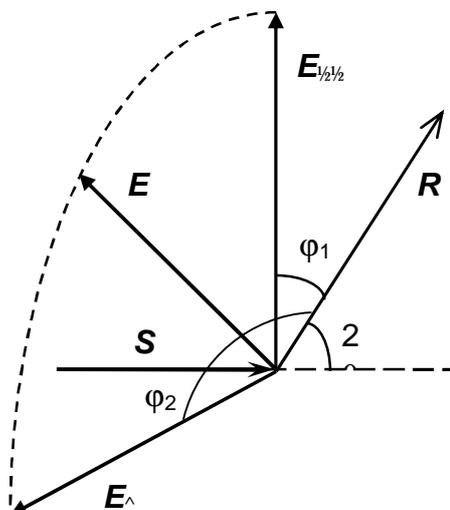


Рис.2.1. Взаиморасположение векторов, описывающих рассеяние электромагнитной волны на электроме.

$S$  – вектор Пойнтинга падающей волны,  $R$  – радиус-вектор точки наблюдения, задающий направление рассеянной волны,  $E$  – вектор электрического поля падающей волны,  $E_{1/2}$  и  $E_{\perp}$  – компоненты вектора  $E$ , параллельный и перпендикулярный плоскости рассеяния,  $\phi_1$  и  $\phi_2$  – углы между векторами  $(R, E_{1/2})$  и  $(R, E_{\perp})$  соответственно,  $2\theta$  – угол рассеяния.

Естественно, что интенсивность рассеянного излучения  $I$  прямо пропорциональна интенсивности первичного излучения  $I_0$  в точке местонахождения рассеивающего центра (электрона) и уменьшается при удалении от него. Для вычисления углового распределения плотности потока рассеянного излучения на расстоянии  $R$  от электрона следует использовать выражение сечения (2.7) или (2.9), учесть, что площадь поверхности сферы с радиусом  $R$  и полный телесный угол равен  $4\pi$ . В случае неполяризованного первичного излучения имеем

$$I = I_0 \frac{d\sigma_S}{d\Omega} \frac{1}{R^2} = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}, \quad (2.10)$$

где  $I_0$  – плотность потока первичного излучения.

## 2.2. Упругое рассеяние рентгеновских лучей на атоме.

Перейдем к описанию упругого рассеяния рентгеновских лучей на атоме. Нейтральный атом содержит  $Z$  электронов, где  $Z$  – порядковый номер химического элемента. Первичная

рентгеновская волна рассеивается на всех электронах атома. Рассеянием на атомном ядре можно пренебречь, так как, согласно предыдущему разделу, интенсивность рассеянного излучения обратно пропорциональна массе заряженной частицы, на которую воздействует первичная электромагнитная волна. Следовательно, атомное ядро дает вклад в поток рассеянного излучения, составляющий долю  $\approx (m_e / Z m_p)^2$  от потока излучения, рассеянного электроном. Так как  $m_p$  – масса покоя протона, то величина  $(m_e / Z m_p)^2$  составляет приблизительно  $3 \cdot 10^{-7}$  для атома водорода и  $3,5 \cdot 10^{-11}$  для атома урана, т.е. является пренебрежимо малой.

При воздействии первичной электромагнитной волны каждый электрон атома становится источником вторичных волн. Так как длина рентгеновской волны по порядку величины сравнима с размером атома, то амплитуда суммарной рассеянной волны (сформированной всеми электронами атома) существенно зависит от разности фаз отдельных вторичных волн. При этом волны, рассеянные отдельными электронами атома, можно полагать когерентными с первичной волной. Квантовомеханический характер движения электронов в атоме обуславливает сложность задачи расчета интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных атомом.

В физике рентгеновских лучей оказалось целесообразным использовать атомный фактор  $f$  (или функцию атомного рассеяния), определенный как отношение амплитуды волны, рассеянной одним атомом к амплитуде волны, рассеянной свободным электроном. Теоретические расчеты и экспериментальные исследования позволили установить характер зависимости атомного фактора от длины волны  $\lambda$  рентгеновского излучения и угла рассеяния  $2\theta$ . Оказалось удобным в качестве аргумента атомного фактора взять величину  $\sin(\theta)/\lambda$ , где  $\theta$  – половина угла рассеяния. Для атомов всех химических элементов зависимость  $f(\sin(\theta)/\lambda)$  имеет монотонно убывающий вид, причем  $f(0) = Z$  (см. типичный пример на рис.2.2).

Математические трудности аналитического представления функции  $f(\sin(\theta)/\lambda)$  привели к тому, что эти зависимости для практических нужд выражаются аппроксимантами. Например, широкое распространение получило представление функции атомного фактора следующей суммой

$$f = \sum_{k=1}^4 a_k \exp \left[ -b_k \left( \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right)^2 \right] + c \quad (2.11)$$

Численные значения коэффициентов  $a_k$ ,  $b_k$ , ( $k = 1, \dots, 4$ ),  $c$  для различных химических элементов приведены в специальной литературе.

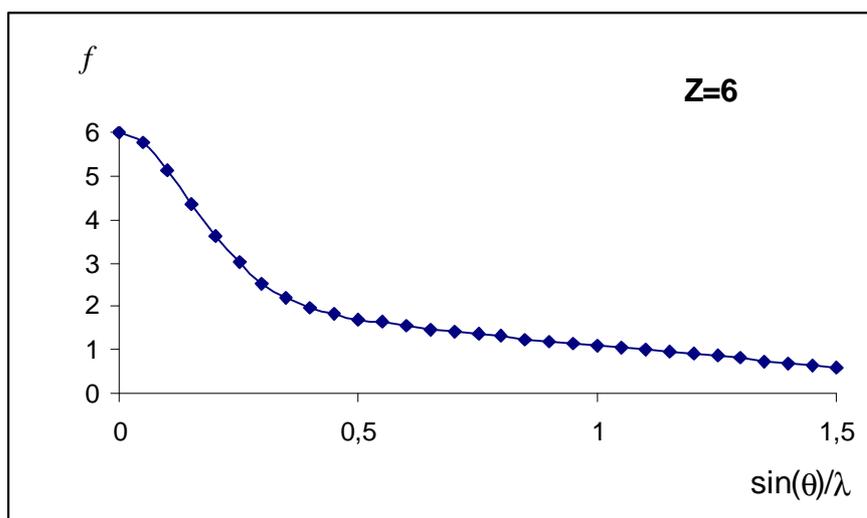


Рис.2.2. Зависимость атомного фактора от аргумента  $\sin(\theta)/\lambda$  для атома углерода. Значения аргумента традиционно указаны в обратных ангстремах.

Угловое распределение интенсивности рентгеновского излучения рассеянного на атоме может быть выражено произведением

$$I = I_0 \frac{d\sigma_S}{d\Omega} f^2 \frac{1}{R^2} \quad (2.12)$$

где дифференциальное сечение  $d\sigma_S/d\Omega$  в случае неполяризованного первичного излучения представляется формулой (2.9).

Так как значения угла рассеяния  $2\theta$  лежат в интервале  $[0, 2\pi]$ , то всегда выполняются неравенства  $0 \leq \sin(\theta) \leq 1$ . Следовательно, диапазон возможных значений аргумента атомного фактора существенно определяется длиной волны  $\lambda$  рассеивающихся рентгеновских лучей. Расчеты показывают, а эксперименты подтверждают, что с ростом аргумента атомный фактор монотонно убывает (см.рис.2.2). Если аргумент превышает 1,5, то для большинства химических элементов величина атомного фактора становится много меньше атомного номера  $Z$ . А так как интенсивность рассеянного излучения пропорциональна квадрату атомного фактора, то при  $\sin(\theta)/\lambda > 1,5$  интенсивность упругого рассеянного излучения можно полагать пренебрежимо малой. Иначе говоря, вероятность упругого рассеяния рентгеновских лучей на атоме резко убывает с увеличением угла рассеяния и уменьшением их длины волны  $\lambda$ .

При фиксированном угле рассеяния  $2\theta$  с ростом длина волны  $\lambda$  аргумент  $\sin(\theta)/\lambda$  убывает, а величина атомного фактора, согласно общему виду зависимости  $f(\sin(\theta)/\lambda)$ , растет. Это выполняется при любом угле рассеяния, следовательно, величина атомного

фактора является возрастающей функцией длины волны  $\lambda$  упруго рассеивающихся рентгеновских лучей.

Интегрирование выражения (2.12) по сфере дает полную интенсивность рентгеновского излучения, упруго рассеянного на атоме. Из-за наличия множителя  $f^2$  эта интегральная интенсивность пропорциональна квадрату атомного номера  $Z$ .

Следует обратить внимание, что в параграфе 2.1 рассматривалось рассеяние первичной рентгеновской волны на свободном электроне. Выше в данном параграфе атом рассматривался как совокупность электронов, коррелированно движущихся из-за межэлектронного взаимодействия. Однако в атоме каждый электрон взаимодействует также и с атомным ядром, и по этой причине должен рассматриваться не как свободный, а как связанный. Оставаясь в рамках классической электродинамики, уравнение движения для электрона в атоме следует записать в комплексном виде

$$\ddot{\mathbf{r}} + 2\gamma\dot{\mathbf{r}} + \omega_0 \mathbf{r} = \frac{e}{m_e} \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t) \quad (2.13)$$

где  $\omega_0$  – собственная частота колебаний электрона в атоме,  $\omega$  – частота первичной электромагнитной волны. Параметр  $2\gamma$  характеризует затухание колебаний электрона вследствие его взаимодействия с атомным ядром. Решение уравнения (2.13) позволяет записать амплитуду вторичной волны, испускаемой атомным электроном, в дипольном приближении в следующем виде

$$A_{ae} = \frac{e}{Rc^2} |\ddot{\mathbf{r}}| \sin(\varphi) = \frac{r_e}{R} |E| \sin(\varphi) \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i2\gamma\omega} \quad (2.14)$$

Атомный фактор, согласно вышеприведенному определению, выражается следующим отношением:

$$f = \frac{\sum_{j=1}^Z A_{aej}}{A_e} = \sum_{j=1}^Z \frac{\omega^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i2\gamma_j\omega} \quad (2.15)$$

где амплитуда  $A_e$  выражена формулой (2.2), индекс  $j$  обозначает номер электрона в атоме. Таким образом, атомный фактор, учитывающий связь электрона с атомным ядром, представляется комплексной величиной. В практических приложениях рентгеновской физики обычно атомный фактор (2.15) представляют следующей суммой

$$f = f_0 + \Delta f' + i \Delta f'' \quad (2.16)$$

Первое слагаемое представляет собой атомный фактор, рассчитанный без учета связи электрона с ядром. Величины  $\Delta f\zeta$  и  $\Delta f\alpha$  называются дисперсионными поправками – действительной и мнимой соответственно. Эти величины являются функциями порядкового номера атома  $Z$  и длины волны рентгеновского излучения  $\lambda$ . Значения дисперсионных поправок для длин волн спектральных линий ХРИ, широко применяемых в практике, приведены в таблицах приложения 2.2.

Из сравнения (2.15) и (2.16) следует, что при  $\omega \gg \omega_0$  величина  $\Delta f\zeta \ll f_0$ . Это означает, что для коротковолнового рентгеновского излучения при расчете атомного фактора справедливо приближение свободных электронов. В квантовом аспекте это соответствует ситуации, когда энергия первичного фотона  $\hbar\omega$  много больше энергии ионизации всех электронов облучаемого атома.

Частота собственных колебаний электрона  $\omega_0$  может быть интерпретирована как величина  $E_i / \hbar$ , где  $E_i$  – энергия связи данного электрона в атоме. Отсюда, в частности, следует, что при переходе от неравенства  $\lambda < \lambda_K$  к неравенству  $\lambda > \lambda_K$ , где  $\lambda_K$  –  $K$ -край поглощения, дисперсионная поправка  $\Delta f\zeta$  изменяет знак.

Вторая дисперсионная поправка  $\Delta f\alpha$  является мнимой частью атомного фактора, и согласно классической электродинамике, описывает поглощение энергии электромагнитной волны при рассеянии на атоме. Если для простоты рассмотреть единственный электрон в  $K$ -оболочке атома, из сопоставления формул (2.15) и (2.16) можно получить выражение

$$\Delta f\alpha = \frac{2\gamma\omega^3}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2} \quad (2.17)$$

Видно, что при  $\omega = \omega_0$  вторая дисперсионная поправка достигает максимума. Этому соответствует заметное поглощение электромагнитной энергии вблизи  $K$ -края поглощения.

Анализ данных показывает, что для коротких длин рентгеновских лучей и малых углов рассеяния дисперсионными поправками можно пренебрегать и в качестве значения атомного фактора брать первое слагаемое правой части (2.16), значения которого аппроксимированы выражением (2.11). Но для больших углов рассеяния первая дисперсионная поправка  $\Delta f\zeta$  может иметь значения сравнимые с величиной  $f_0$ . Учет дисперсионных поправок приводит к тому, что при расчетах интенсивности (2.12) величину  $f^2$  следует вычислять с помощью выражения

$$f^2 = (f_0 + \Delta f c)^2 + (\Delta f \alpha)^2 \quad (2.18)$$

### 2.3. Непругое (комптоновское) рассеяние рентгеновских лучей

При взаимодействии рентгеновских лучей с атомом, помимо вышерассмотренного упругого рассеяния, происходят неупругие процессы, которые целесообразно рассматривать с квантовой точки зрения. Согласно квантовой электродинамике, любое рассеяние электромагнитной волны на электрически заряженной частице рассматривается как поглощение фотона с последующим переизлучением. Выше рассматривались случаи, когда переизлучается фотон с частотой равной частоте первичного фотона. При этом энергии первичного и переизлученного фотонов совпадают, поэтому данный тип рассеяния называется упругим.

Кроме этого, возможен процесс, когда электрон после поглощения первичного фотона с частотой  $\omega$  испускает фотон с меньшей частотой  $\omega' < \omega$ , и следовательно, с меньшей энергией. При этом разность энергий первичного и рассеянного фотона  $\hbar\omega - \hbar\omega'$  передается электрону. Таким образом, этот процесс относится к неупругим.

Если электрон можно полагать свободным и неподвижным, то он в таком процессе приобретает кинетическую энергию

$$T_e = \hbar\omega - \hbar\omega' \quad (2.17)$$

Этот процесс называется комптоновским рассеянием по имени первооткрывателя. Фотоны рентгеновского диапазона имеют энергию сравнимую с энергией покоя электрона, поэтому законы сохранения энергии и импульса системы «фотон+электрон» в комптоновском рассеянии следует использовать в релятивистской форме:

$$m_e c^2 + \hbar\omega = \frac{m_e c^2}{\sqrt{1-\beta}} + \hbar\omega' \quad (2.18)$$

$$\hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}' + \frac{m_e}{\sqrt{1-\beta}} \mathbf{v} \quad (2.19)$$

где  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  – волновые векторы первичного и рассеянного фотона соответственно,  $\mathbf{v}$  – скорость электрона, приобретенная после рассеяния,  $\beta = (v/c)^2$ . Решение системы уравнений (2.18) и (2.19) целесообразно записать в виде

$$\lambda' = \lambda + \Lambda_c(1 + \cos(2\theta)) \quad (2.20)$$

где  $\lambda$  и  $\lambda'$  – длина волны первичного и рассеянного фотона соответственно,  $2\theta$  – угол рассеяния (т.е. угол между векторами  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ ). Постоянная величина

$$\Lambda_c = \frac{2\pi\hbar}{m_e c} \approx 2,43 \cdot 10^{-3} \text{ нм} \quad (2.21)$$

называется комптоновской длиной электрона.

Угловое распределение рассеянных фотонов неполяризованного рентгеновского излучения описывается формулой Клейна-Нишины-Тамма

$$\frac{d\sigma_{SC}}{d\Omega} = Z \frac{r_e^2}{2} \left( \frac{\lambda}{\lambda'} \right)^2 \left( \frac{\lambda'}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda'} - \sin^2(2\theta) \right), \quad (2.22)$$

Дифференциальное сечение (2.22) задает анизотропию углового распределения неупругого рассеянного рентгеновского излучения, которая растет с уменьшением длины волны рентгеновских лучей (см.рис.2.3).

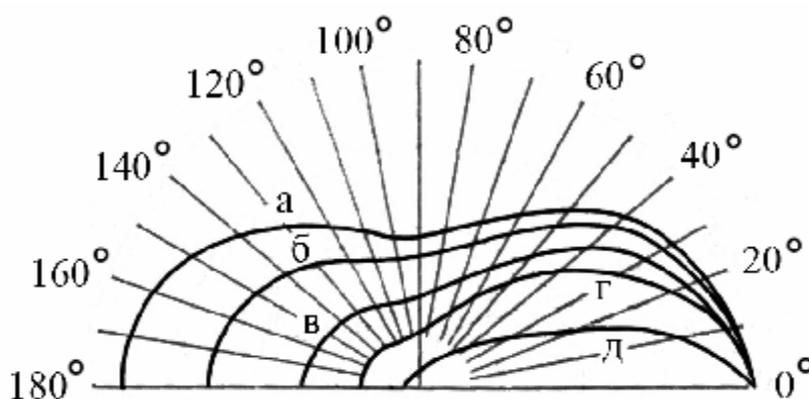


Рис.2.3. Диаграммы углового распределения неупруго рассеянного излучения для различной длины волны  $\lambda$  первичного излучения.

а)  $\lambda = 0,124 \text{ нм}$ , б)  $\lambda = 2,07 \cdot 10^{-2} \text{ нм}$ , в)  $\lambda = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ нм}$ , г)  $\lambda = 2,48 \cdot 10^{-3} \text{ нм}$ , д)  $\lambda = 4,13 \cdot 10^{-4} \text{ нм}$ .

При неупругом рассеянии отсутствует корреляция между углами рассеяния отдельных фотонов, рассеянных на разных атомах, поэтому данный процесс часто называют некогерентным рассеянием.

Интегрирование функции (2.22) по телесному углу  $4\pi$  дает интегральное сечение неупругого рассеяния рентгеновских лучей на атоме  $\sigma_{SC}$ . В общем виде это выражение имеет громоздкий вид, мало удобный для практических приложений. Для длинноволнового излучения, когда  $\hbar\omega \gg m_e c^2$  интегральное сечение неупругого рассеяния приближенно представляется в виде следующего ряда

$$\sigma_{SC} \approx Z \sigma_0 (1 - 2\alpha_e + 5,2 \alpha_e^2 - 13,3 \alpha_e^3 + \dots) \quad (2.24)$$

где  $\sigma_0$  – сечение томсоновского рассеяния, параметр  $\alpha_e$  представляет собой энергию фотона, выраженную в единицах энергии покоя электрона  $m_e c^2$

$$\alpha_e = \frac{\hbar\omega}{m_e c^2} \quad (2.25)$$

В случае жесткого рентгеновского излучения, когда  $\hbar\omega \ll m_e c^2$ , для вычисления сечения неупругого рассеяния более адекватной является другая приближенная формула

$$\sigma_{SC} \approx Z \frac{\pi r_e^2}{\alpha_e} (\ln(2\alpha_e) + 1/2) \quad (2.26)$$

Аппроксимирующие формулы (2.24) и (2.26) свидетельствуют, что сечение неупругого рассеяния постепенно убывает с ростом энергии фотонов, т.е. с уменьшением длины волны первичного излучения. Однако следует помнить, что формулы этого параграфа были получены для фотонов с энергией, значительно превышающей энергию связи электронов в атоме.

Для меньших энергий фотонов, т.е. для более мягкого (длинноволнового) рентгеновского излучения необходимо дополнительно проводить расчет неупругого рассеяния на электронах, связанных в атоме. Эти расчеты, требуют учета дискретной структуры стационарных состояний электронов в атоме и проводятся с помощью приближенных методов квантовой механики и электродинамики. Учет неупругого рассеяния на связанных электронах приводит уменьшению интегрального сечения  $\sigma_{SC}$  с ростом длины волны  $\lambda$  в длинноволновом диапазоне рентгеновских лучей. Таким образом, зависимость  $\sigma_{SC}(\lambda)$  является, вообще говоря, немонотонной. С увеличением длины волны  $\lambda$  первичного излучения величина  $\sigma_{SC}$  для определенного химического элемента сначала возрастает, а затем убывает (см.рис.2.4).

Из выражений (2.22), (2.24) и (2.26) следует, что сечение неупругого рассеяния  $\sigma_{SC}$  пропорционально количеству электронов в атоме. Таким образом, интенсивность неупруго рассеянного излучения растет с ростом порядкового номера  $Z$  химического элемента вещества рассеивателя. Для сравнения следует помнить, что сечение упругого (когерентного) рассеяния  $\sigma_{SC}$  (см.предыдущий параграф) пропорционально квадрату атомного номера  $Z$ .

Процессы упругого и неупругого рассеяния рентгеновских лучей на атомах чрезвычайно важны для практических приложений. Если упругое когерентное рассеяние рентгеновских лучей на кристалле приводит к формированию дифракционных пучков, то неупругое некогерентное рассеяние дает вклад в диффузную составляющую рассеянного рентгеновского излучения.

## 2.4. Фотоэффект на атоме.

Взаимодействие рентгеновской волны с атомом сопровождается процессами поглощения электромагнитной энергии. Рентгеновская флуоресценция, описанная в первой главе, возникает за счет фотоэффекта на внутренних электронных оболочках атома. В таком процессе происходит ионизация атома, точнее отрыв электрона с определенной подоболочки. Как следствие полное сечение фотопоглощения  $\sigma_{\text{Ph}}$  должно представляться суммой сечений фотоэффекта на отдельных электронных подоболочках атома

$$\sigma_{\text{Ph}} = \sigma_{\text{Ph}}(1s_{1/2}) + \sigma_{\text{Ph}}(2s_{1/2}) + \sigma_{\text{Ph}}(2p_{1/2}) + \sigma_{\text{Ph}}(2p_{3/2}) + \dots \quad (2.27)$$

Расчет зависимостей сечений фотопоглощения от энергии фотона  $\hbar\omega$  и химического номера атома  $Z$  в общем случае весьма сложен. В частном случае, когда выполняются два условия  $\hbar\omega \gg E_K$  (где  $E_K$  – энергия связи  $K$ -электронов в атоме) и  $\hbar\omega \ll m_e c^2$  сечение фотопоглощения на  $K$ -слое (т.е. на подоболочке  $1s_{1/2}$ ) выражается простой формулой:

$$\sigma_{\text{Ph}}(1s_{1/2}) = \sigma_0 \sqrt{2^5} \alpha^2 Z^5 (\alpha_e)^{-7/2} \quad (2.28)$$

где  $\alpha$  – постоянная тонкой структуры, равная

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}. \quad (2.29)$$

Величина  $\alpha_e$  определена формулой (2.25), множитель  $\sigma_0$  совпадает с сечением томсоновского рассеяния (2.8).

Если же энергия фотонов  $\hbar\omega$  приобретает порядок энергии покоя электрона  $m_e c^2$ , то зависимость сечения  $\sigma_{\text{Ph}}(1s_{1/2})$  от энергии  $\alpha_e$  становится менее резкой

$$\sigma_{\text{Ph}}(1s_{1/2}) \sim (\alpha_e)^{-1} \quad (2.30)$$

Вблизи  $K$ -края поглощения, т.е. когда энергия фотона  $\hbar\omega$ , хотя и превышает энергия связи  $E_K$ , но близка к ней, то зависимость сечения фотопоглощения  $\sigma_{\text{Ph}}(1s_{1/2})$  от энергии фотона выражается более сложной функцией. Но для любых энергий  $\hbar\omega > E_K$  сечение фотопоглощения на  $K$ -слое резко убывает с ростом  $\hbar\omega$ . Ясно, что в противоположном случае, когда  $\hbar\omega < E_K$ , фотоэффект на оболочке  $1s_{1/2}$  и сечение  $\sigma_{\text{Ph}}(1s_{1/2})$  равно нулю.

Как уже было упомянуто в главе 1, при фиксированной длине волны  $\lambda$  рентгеновского излучения сечения фотопоглощения на различных оболочках резко уменьшаются с ростом главного квантового числа. Это означает, что при условии  $\hbar\omega > E_K$  фотоэффект происходит в основном на электронной оболочке  $1s_{1/2}$ . Первое слагаемое суммы (2.27) составляет около 80 % всей суммы.

Сечения фотопоглощения на подболочках электронного L-слоя почти на порядок меньше, чем на оболочке  $1s_{1/2}$  (при той же длине волны). Аналогично, сечения фотопоглощения на подболочках электронного M-слоя еще меньше и т.д. Грубо говоря, фотопоглощение на верхнем электронном слое становится существенным, когда этот процесс становится невозможным на более низких электронных слоях (см.рис.1.12). При переходе через любой край поглощения суммарное сечение фотопоглощения изменяется скачком.

Квантомеханические расчеты, подтверждаемые экспериментами, позволяют выразить сечения фотопоглощения на различных оболочках эмпирическими формулами вида

$$\sigma_{\text{ph}} = CZ^p \lambda^q \quad (2.31)$$

где  $C$  – константа, а параметры  $p$  и  $q$  принимают различные числовые значения для различных диапазонов атомных номеров и длин волн рентгеновских лучей. Аппроксимация дает, что значения параметров располагаются внутри следующих интервалов:  $4 \leq p \leq 5$  и  $1 \leq q \leq 3,5$ . Вышеописанные зависимости проиллюстрированы на рис.1.12 в главе 1.

Из формул (1.28) и (2.31) следует, что сечение фотопоглощения очень резко возрастает с увеличением атомного номера  $Z$ . Это означает, что тяжелые химические элементы являются эффективными поглотителями рентгеновских лучей. Сравнение вероятностей рассеяния и поглощения рентгеновских лучей на атомах свинца проведено на рис. 2.4.

С другой стороны, химические элементы с малым атомным номером (например, бериллий,  $Z = 4$ ) из-за низкого сечения фотопоглощения используются как материал выходных окон рентгеновских трубок и других генераторов рентгеновского тзлучения.

Из рис.2.4 видно, что в указанном диапазоне энергий, наиболее вероятным является фотопоглощение. Сечение упругого рассеяния монотонно убывает с ростом энергии фотонов (т.е. с уменьшением длины волны), но превалирует над сечением неупругого рассеяния вплоть до  $\approx 100$  кэВ. Сечение неупругого рассеяния является немонотонной функцией энергии фотона и при больших энергиях становится сравнимой с сечением фотопоглощения.

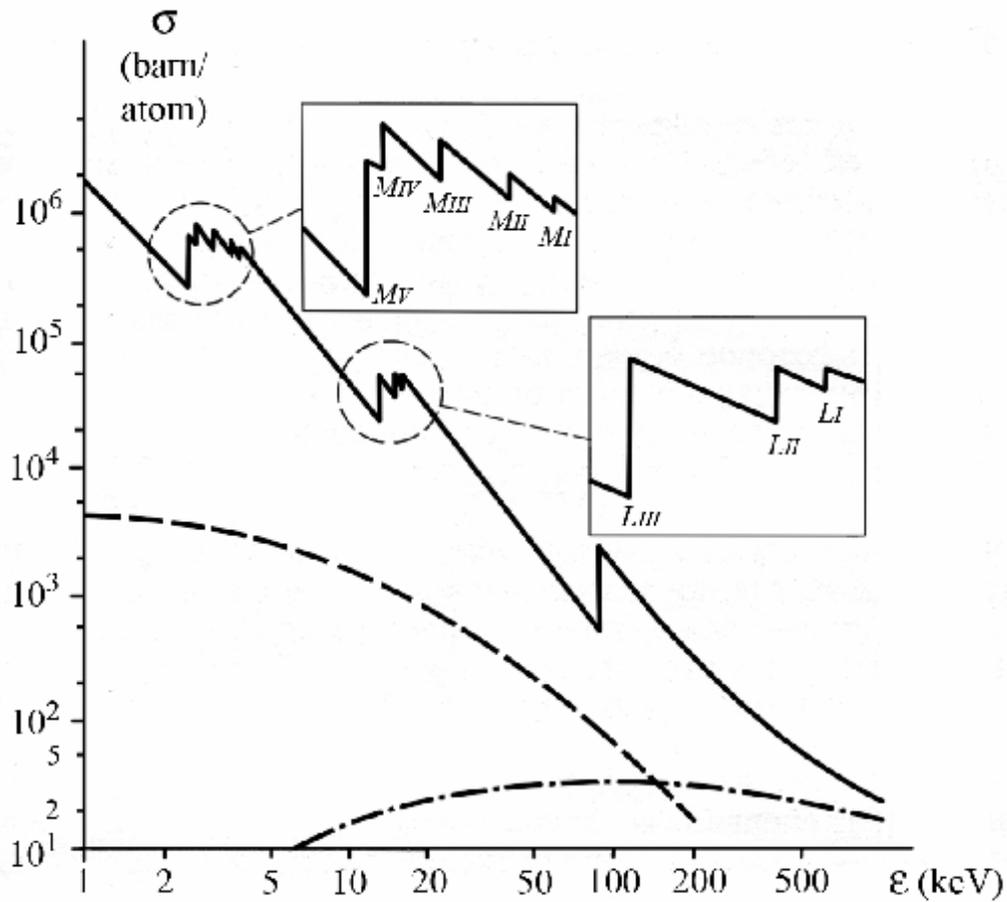


Рис.2.4. Зависимости интегральных сечений процессов взаимодействия рентгеновских лучей с атомом свинца ( $Z=82$ ) от энергии фотонов.

Сплошная линия – фотопоглощение, штриховая – упругое рассеяние, штрих-пунктирная – неупругое рассеяние.

На рис.2.5 приведено сравнение относительных вкладов в интегральное сечение различных типов взаимодействия от энергии фотонов для легкого ( $Z=6$ , углерод) и ( $Z=82$ , свинец). По вертикальной оси отложены безразмерные величины  $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{tot}}$ ,  $\sigma_{\text{S}}/\sigma_{\text{tot}}$ ,  $\sigma_{\text{SC}}/\sigma_{\text{tot}}$ , где сумма

$$\sigma_{\text{t}} = \sigma_{\text{Ph}} + \sigma_{\text{S}} + \sigma_{\text{SC}} \quad (2.32)$$

называется полным интегральным сечением взаимодействия рентгеновских лучей с атомом. Очевидно, что величины  $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{t}}$ ,  $\sigma_{\text{S}}/\sigma_{\text{t}}$ ,  $\sigma_{\text{SC}}/\sigma_{\text{t}}$  представляют собой вероятности соответствующих процессов.

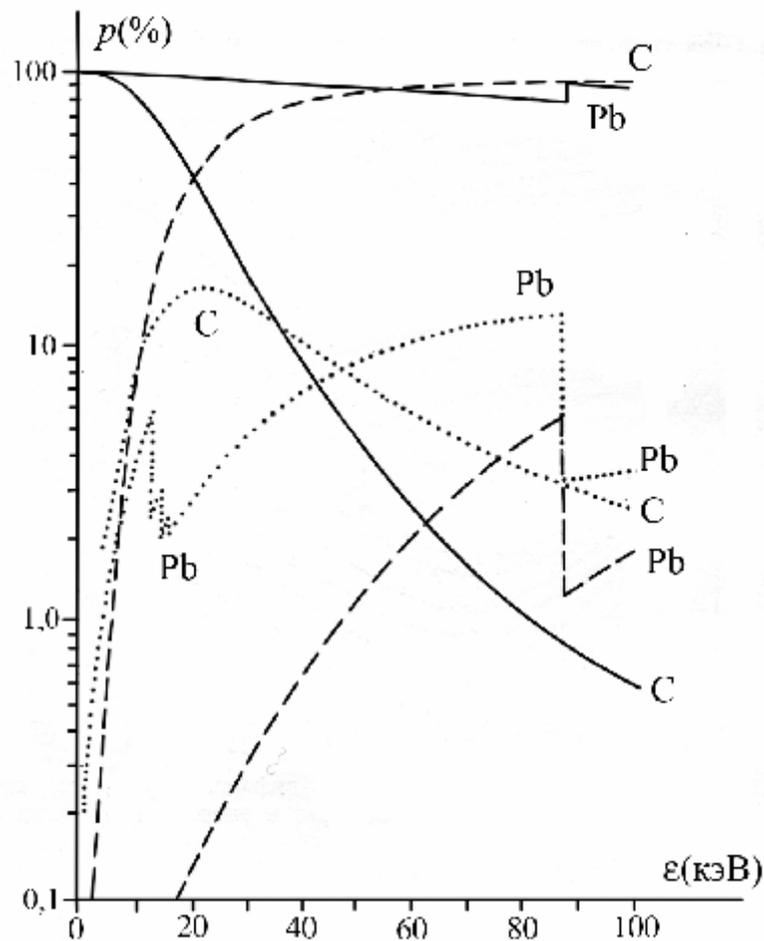


Рис.2.5. Зависимость относительных вкладов в интегральное сечение различных типов взаимодействия от энергии рентгеновских фотонов для элементов с низким ( $Z=6$ , углерод) и высоким ( $Z=82$ , свинец) атомными номерами.

Сплошная линия – фотопоглощение, штриховая – неупругое (комптоновское) рассеяние, пунктирная – упругое рассеяние.

На рис.2.5 ясно видно, что на легких (в отличие от тяжелых) атомах вероятность фотопоглощения резко убывает с ростом энергии фотонов (т.е. с уменьшением длины волны). Иначе говоря, химические элементы с малым порядковым номером являются плохими поглотителями коротковолнового рентгеновского излучения. По этой причине такие элементы используются в качестве материала для выходных окон различных генераторов рентгеновских лучей.

Кроме того, рис.2.5 иллюстрирует превалирование неупругого рассеяния на упругим для легких элементов в данном интервале энергий рентгеновских лучей. Это означает, что химические элементы с небольшим порядковым номером  $Z$  дают сравнительно малый вклад в формирование дифракционных пучков когерентного излучения.

## 2.5. Образование электрон-позитронных пар

Если энергия фотона превышает удвоенную энергию покоя электрона  $m_e c^2$ , то при его взаимодействии с веществом происходит еще один важный физический процесс – образование электронно-позитронных пар. Так как  $m_e c^2 \approx 511$  кэВ, то этот процесс возможен лишь для очень коротких рентгеновских лучей с длиной волны менее 0,0012 нм. Однако в связи с вводом в действие рентгеновских синхротронов область использования коротких (жестких) рентгеновских лучей постепенно расширяется.

Электрон и позитрон являются примером частицы и античастицы. Их массы покоя  $m_e$  одинаковы, а заряды (электрический и лептонный) равны по абсолютной величине и противоположны по знаку. Пара возникает при взаимодействии фотона достаточно большой энергии  $\hbar\omega$  с какой-либо электрически заряженной частицей (атомным ядром, электроном и т.п.). Уравнения сохранения энергии и импульса могут быть записаны в виде

$$\hbar\omega = 2m_e c^2 + T_- + T_+ + T_0 \quad (2.33)$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_+ + \mathbf{p}_- + \mathbf{p}_0 \quad (2.34)$$

где  $T_-$  и  $T_+$  – кинетические энергии электрона и позитрона,  $T_0$  – кинетическая энергия отдачи частицы (атомного ядра или электрона), в электрическом поле которой произошло рождение пары. Соответственно  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{p}_+$ ,  $\mathbf{p}_-$ ,  $\mathbf{p}_0$  – импульсы фотона, электрона, позитрона и частицы отдачи. Нетрудно доказать, что образование фотоном электронно-позитронной пары в пустом пространстве запрещено законом сохранения импульса. Таким образом, энергия фотона распределяется между тремя массивными частицами – электроном, позитроном и частицей отдачи.

Решая систему уравнений (2.33) – (2.34), можно вычислить, что если электронно-позитронная пара образуется в электрическом поле атомного ядра, то энергия отдачи  $T_0$  много меньше суммарной энергии  $T_- + T_+$ . Таким образом, в этом случае пороговая энергия образования электронно-позитронной пары незначительно превышает величину  $2m_e c^2$ . Если же рождение пары происходит в поле электрона, то пороговая энергия составляет  $4m_e c^2$ .

В процессе рождения электронно-позитронной пары электромагнитная энергия превращается в энергию покоя и кинетическую энергию массивных частиц. Образование пары является иллюстрацией знаменитого уравнения Эйнштейна, связывающего массу и энергию.

Вероятность процесса рождения характеризуется соответствующим интегральным сечением  $\sigma_{ep}$ . Расчет сечения  $\sigma_{ep}$  для случаев, когда поток жестких рентгеновских лучей взаимодействует с атомами, затруднен частичной экранировкой ядра внутренними электронами. По этой причине до сих пор не получено общей аналитической формулы зависимости сечения образования пар от энергии фотонов.

Когда энергия фотонов  $\hbar\omega$  лишь немного превышает пороговую, то сечение  $\sigma_{ep}$  медленно растет с энергией  $\hbar\omega$ . В области более высоких энергий, когда

$$m_e c^2 \ll \hbar\omega \ll \frac{m_e c^2}{\alpha \sqrt[3]{Z}} \quad (2.35)$$

зависимость  $\sigma_{ep}(\hbar\omega)$  имеет логарифмический вид

$$\sigma_{ep} \approx \alpha Z^2 r_e^2 (3,111 \ln(\alpha_e) - 8,074) \quad (2.36)$$

где безразмерная энергия  $\alpha_e$  выражается формулой (2.25),  $\alpha$  – постоянная тонкой структуры (2.29),  $r_e$  – классическим радиусом электрона (2.3). При дальнейшем повышении энергии фотонов  $\hbar\omega$  зависимость  $\sigma_{ep}(\hbar\omega)$  стремится к постоянной величине

$$\sigma_{ep} = \alpha Z^2 r_e^2 \left[ \frac{28}{9} \ln \left( \frac{183}{\sqrt[3]{Z}} \right) - \frac{2}{27} \right] \quad (2.37)$$

Выражения (2.36) и (2.37) демонстрируют, что интегральное сечение  $\sigma_{ep}$  квадратично растет с увеличением порядкового номера  $Z$  химического элемента. Следовательно, эффект образования электронно-позитронных пар преимущественно наблюдается на элементах старших периодов таблицы Менделеева. На рис.2.6. в качестве примера приведена зависимость  $\sigma_{ep}(\hbar\omega)$  для свинца.

При сравнительно небольших энергиях фотонов сечение образования пар в электрическом поле электрона меньше соответствующего сечения в поля атомного ядра примерно на 3 порядка. Однако при  $\hbar\omega > 10$  МэВ сечение образования пар в поле электрона составляет около 1% от полного сечения  $\sigma_{ep}$  для тяжелых элементов и около 10% для легких элементов, т.е. должно учитываться в расчетах.

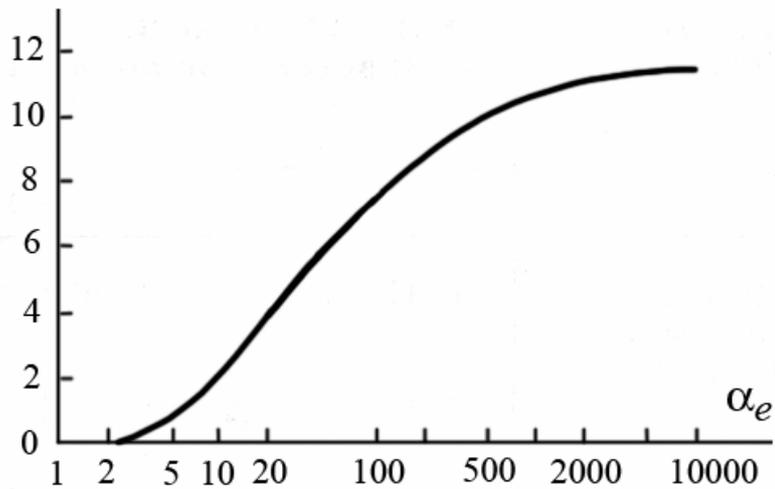


Рис.2.6. Зависимость интегрального сечения образования электронно-позитронных пар от энергии фотонов для атомов свинца  $Z = 82$ .

По горизонтальной оси отложена безразмерная энергия фотона  $\alpha_e$  в логарифмическом масштабе.  
По вертикальной оси – сечение  $\sigma_{ep}$  в единицах  $\alpha Z^2 r_e^2$ .

Распределение компонент пары по энергиям изображено на рис.2.7. Видно, что при энергиях фотонов  $\hbar\omega \leq 20$  МэВ в распределении наблюдается широкий максимум. Это означает, что наиболее вероятным является рождение электрона и позитрона с почти одинаковыми кинетическими энергиями.

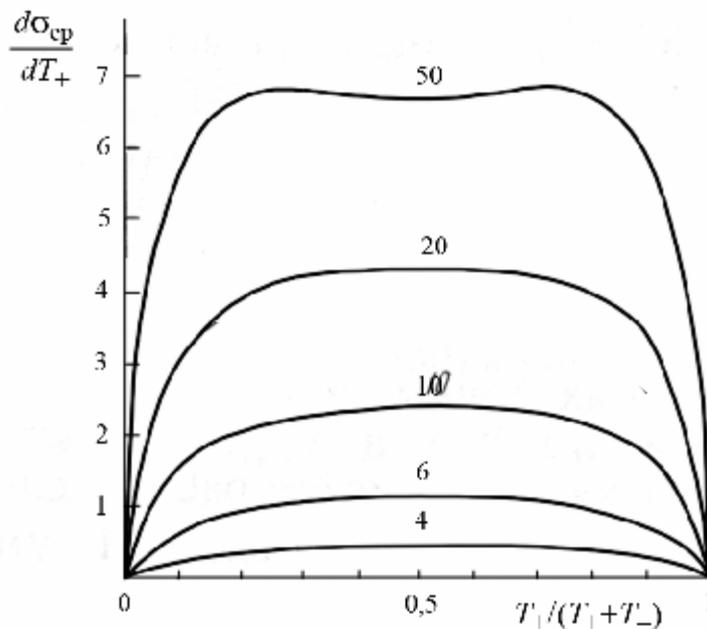


Рис.2.7. Энергетическое распределение компонент электрон-позитронной пары.

Цифры у кривых – безразмерные энергии фотонов  $\alpha_e$ .

Напротив, с ростом энергии фотонов в центре энергетического распределения компонент пары начинает формироваться минимум. При этом энергии компонент пары сильно различаются. Иначе говоря, одна из родившихся частиц (электрон или позитрон) приобретает преобладающую часть суммарной энергии  $T_- + T_+$ .

Заметим, что если энергия фотонов  $\hbar\omega$  превышает порог образования электронно-позитронных пар, то в сумму полного интегрального сечения (2.32) необходимо добавить в качестве еще одного слагаемого величину  $\sigma_{ep}$ .

$$\sigma_t = \sigma_{ph} + \sigma_s + \sigma_{sc} + \sigma_{ep}. \quad (2.38)$$

Позитроны, рожденные при образовании пары, через некоторое время аннигилируют с электронами, которые практически всегда присутствуют в окружающем пространстве. Процесс аннигиляции возможен потому, что электрон и позитрон являются типичным примером частицы и античастицы. Их массы покоя  $m_e$  одинаковы, а заряды (электрический и лептонный) равны по абсолютной величине и противоположны по знаку. При их взаимодействии высока вероятность процесса аннигиляции, в котором обе заряженные частицы исчезают с образованием двух (реже трех) фотонов. При этом энергия покоя массивных частиц превращается в энергию фотонов. Уравнение сохранения энергии для двухфотонной аннигиляции электрон и позитрона имеет вид

$$2 m_e c^2 + T_- + T_+ = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (2.39)$$

где  $T_-$  и  $T_+$  – кинетические энергии электрон и позитрона соответственно.

Суммарный электрический заряд пары «электрон + позитрон» равен нулю, то же самое выполняется и для лептонного заряда. С другой стороны, фотоны имеют нулевые значения всех зарядов (электрического, барионного, лептонного, странного и т.д.). Таким образом, процесс аннигиляции не противоречит ни одному закону сохранения и энергетически выгоден, так как уменьшается (до нуля) суммарная энергия покоя взаимодействующих частиц.

Аннигиляция с рождением только одного фотона невозможна, так как противоречит одновременному сохранению энергии и импульса системы взаимодействующих частиц. Аннигиляция с рождением трех фотонов имеет вероятность на 3 порядка меньше, по сравнению с двухфотонной аннигиляцией.

Сечение двухфотонной аннигиляции на свободном электроны равно

$$\sigma_{an} \approx \pi r_e^2 c / v \quad (2.40)$$

где  $c$  – скорость света,  $v$  – скорость позитрона. Так как вероятность аннигиляции растет с уменьшением скорости  $v$ , то родившийся позитрон сначала замедляется, постепенно теряя свою кинетическую энергию в упругих столкновениях в основном с электронными оболочками атомов. Когда кинетическая энергия позитрона становится по порядку величины близкой к средней тепловой  $k_B T$ , происходит аннигиляция.

В обычных условиях с наибольшей вероятностью происходят процессы аннигиляции, в которых кинетические энергии позитрона  $T_+$  и электрона  $T_-$  много меньше энергии покоя  $m_e c^2$ . Из законов сохранения энергии и импульса следует, что оба рожденных фотона имеют энергии  $\hbar\omega \approx m_e c^2$ , и разлетаются под углом, близким к  $180^\circ$ . Таким образом, регистрация двух фотонов с вышеуказанными характеристиками является убедительным доказательством аннигиляции электрона и позитрона.

Следует заметить, что аннигиляция позитронов с электронами может рассматриваться как еще один механизм генерирования вторичных рентгеновских лучей.

## 2.6. Интегральный закон ослабления рентгеновских лучей в веществе.

Процессы взаимодействия фотонов высокой энергии с атомами, рассмотренные в предыдущих разделах данной главы, приводят к тому, что поток рентгеновских лучей, проходя через любую материальную среду, постепенно ослабляется. Экспериментальным путем было установлено, что интенсивность узкого пучка рентгеновского излучения, прошедшего расстояние  $x$  в однородном веществе подчиняется экспоненциальному закону:

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu x) \quad (2.41)$$

где  $I_0$  – интенсивность рентгеновских лучей, падающих на слой облучаемого материала. Параметр  $\mu$  называется коэффициентом ослабления и зависит от массовой плотности материала  $\rho$  и его химического состава. Величина обратная коэффициенту  $\mu$  представляет собой среднюю длину пробега  $\bar{l} = 1/\mu$  рентгеновских лучей в данном веществе.

Если вещество состоит из атомов только одного химического элемента, то коэффициент ослабления  $\mu$  выражается следующим образом

$$\mu = \frac{N_A}{A} \rho \sigma_t, \quad (2.42)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $A$  – молярная масса,  $\sigma_t$  – полное интегральное сечение взаимодействия рентгеновских лучей с атомом. Величина  $\sigma_t$  представляется суммой сечений всех процессов взаимодействия (2.38), которые могут происходить при заданной

длине волны  $\lambda$  рентгеновского излучения. Легко убедиться в том, что величина  $\rho N_A/A$  равна концентрации атомов  $n_A$ , т.е. количеству атомов в единице объема.

Для сложного вещества с известным химическим составом коэффициент ослабления может быть представлен суммой

$$\mu = N_A \rho \sum_{j=1}^{n_Z} \frac{\delta_j \sigma_j}{A_j}, \quad (2.43)$$

где  $\delta_j$  – относительная доля атомов  $j$ -го химического элемента в данном веществе,  $A_j$  и  $\sigma_j$  – молярная масса и полное интегральное сечение для атомов  $j$ -го химического элемента соответственно,  $n_Z$  – количество различных химических элементов в данном веществе.

Формулы (2.42) и (2.43) демонстрируют, что коэффициент ослабления  $\mu$  прямо пропорционален массовой плотности вещества  $\rho$ . По этой причине для характеристики поглощающих свойств материала часто используют массовый коэффициент ослабления  $\mu_m$ , равный

$$\mu_m = \mu/\rho \quad (2.44)$$

Массовый коэффициент ослабления обычно выражают в единицах  $\text{см}^2/\text{г}$ . Для отличия величину  $\mu$  называют линейным коэффициентом ослабления.

Коэффициент  $\mu_m$  для простых веществ, вследствие соотношений (2.38) и (2.44), может быть представлен в виде суммы

$$\mu_m = n_A \sigma_{\text{Ph}}/\rho + n_A \sigma_S/\rho + n_A \sigma_{\text{SC}}/\rho + n_A \sigma_{\text{ep}}/\rho, \quad (2.45)$$

слагаемые которой часто называются парциальными массовыми коэффициентами ослабления. Энергетические зависимости сечений отдельных процессов взаимодействия фотонов с атомами обуславливают немонотонный характер функции  $\mu_m(\hbar\omega)$ . Пример зависимости массового коэффициента ослабления  $\mu_m$  от энергии фотонов  $\hbar\omega$  приведен на рис.2.8. Видно, что при энергии  $\hbar\omega < 0,1$  МэВ, что соответствует длинам волн  $\lambda > 0,01$  нм, величина коэффициента ослабления  $\mu_m$  определяется, в основном, процессами фотопоглощения и упругого рассеяния. При уменьшении длин волн фотонов  $\lambda$  коэффициент ослабления  $\mu_m$  уменьшается и в широкой области энергий  $\hbar\omega$  обусловлен неупругим рассеянием. Лишь когда длина волн  $\lambda$  становится меньше  $10^{-4}$  нм (т.е. энергии фотонов  $\hbar\omega$  превышают 10 МэВ), функция  $\mu_m(\hbar\omega)$  начинает возрастать из-за вклада в коэффициент ослабления  $\mu_m$  последнего слагаемого суммы (2.45), характеризующего процесс образования электрон-позитронных пар.

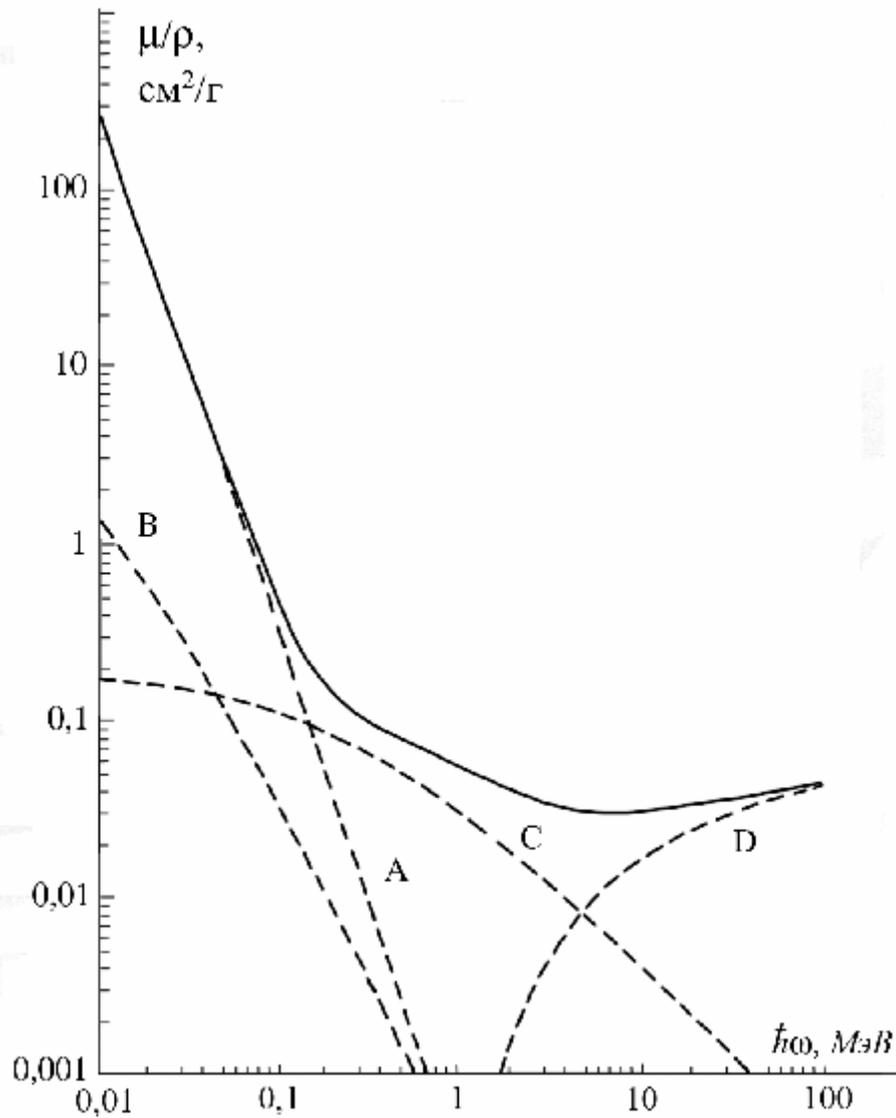


Рис.2.8. Зависимость массового коэффициента ослабления  $\mu_m$  от энергии фотонов  $\hbar\omega$  для меди ( $Z=29$ ).

Штриховыми линиями обозначены отдельные составляющие коэффициента ослабления: A –  $n_A \sigma_{ph} / \rho$ , B –  $n_A \sigma_S / \rho$ , C –  $n_A \sigma_{SC} / \rho$ , D –  $n_A \sigma_{ep} / \rho$ .

Зависимости  $\mu_m(\hbar\omega)$  для других простых веществ обладают качественным сходством с функцией, график которой изображен на рис.2.8. Следует уточнить, что на графиках зависимостей  $\mu_m(\hbar\omega)$  для химических элементов с большим порядковым номером  $Z$  в области малых энергий наблюдаются характерные зубцы, соответствующие краям поглощения подболочек (см.рис.2.4).

### 3.1. Особенности геометрии регистрации рассеянных рентгеновских лучей.

В научных исследованиях чаще всего используется упругое рассеяние рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$  порядка размеров атомов, т.е. около 0,1 нм. Геометрия экспериментальных установок обычно такова, что исследуемый объект находится от источника рентгеновских лучей на расстоянии, значительно превышающем размер самого объекта. Тогда для описания процесса рассеяния целесообразно описывать поток первичных монохроматических рентгеновских лучей как плоскую электромагнитную волну.

Направление распространения первичной монохроматической волны зададим единичным вектором  $s_0$ . Волновое возмущение, создаваемое этой волной в точке рассеивающей среды с радиус-вектором  $r$ , можно описать в виде комплексной функции:

$$A = A_0 \exp[i(\mathbf{k}_0 r - \omega t)], \quad (3.1)$$

где  $A_0$  – модуль амплитуды электрического вектора первичной рентгеновской волны,  $\mathbf{k}_0$  – волновой вектор волны,  $\omega$  – частота колебаний,  $t$  – время. Волновой вектор можно представить как  $\mathbf{k}_0 = k_0 s_0$ , где  $k_0$  – модуль волнового вектора

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.2)$$

обратно пропорциональный длине волны  $\lambda$  первичного рентгеновского излучения.

Каждый атом рассеивающей среды является источником вторичных волн с той же длиной волны  $\lambda$ . Полагая каждый рассеивающий центр точкой с радиус-вектором  $r_j$ , запишем вторичную волну в следующем виде:

$$\frac{C_{AS}}{\rho_j} A_0 \exp(i \mathbf{k}_0 r_j) \exp[i(\mathbf{k}_j r_j - \omega t)] \quad , \quad (3.3)$$

где  $r_j$  – вектор, соединяющий  $j$ -ый центр рассеяния (источник  $j$ -ой вторичной волны) и точку наблюдения,  $\mathbf{k}_j$  – волновой вектор вторичной волны, рассеянной  $j$ -ым центром,  $C_{AS}$  – коэффициент, характеризующий особенности рассеивающего объекта. Так как рассеяние является упругим, то модули всех волновых векторов  $\mathbf{k}_j$  равны  $k_0$ .

Регистрируемое рассеянное излучение является результатом интерференции вторичных волн. Обозначим через  $\mathbf{R} = R s_1$  радиус-вектор точки наблюдения, где находится детектор и складываются колебания, вызванные пришедшими в эту точку рассеянными волнами.

Вектор  $s$  – единичный, определяющий направление от рассеивающего объекта к детектору.

Совместим начало координат с одним из рассеивающих центров (атомом). Векторы  $r_j$  представляются разностями

$$r_j = R - r_j. \quad (3.4)$$

Во многих практически важных случаях расстояние до детектора  $R$  заметно больше размера исследуемого образца. Тогда модуль вектора  $R$  значительно больше модулей всех векторов  $r_j$ . Следовательно, от разных рассеивающих центров рассеяния в месторасположение детектора приходят волны, которые с достаточной точностью можно полагать плоскими. При этом условии волновые векторы  $k_j$  всех вторичных волн, регистрируемых детектором, можно приблизительно считать равными параллельными вектору  $R$  и представить как  $k = k_0 s_1$ . По аналогии с оптикой данный вариант дифракции рентгеновского излучения называют *приближением Фраунгофера*.

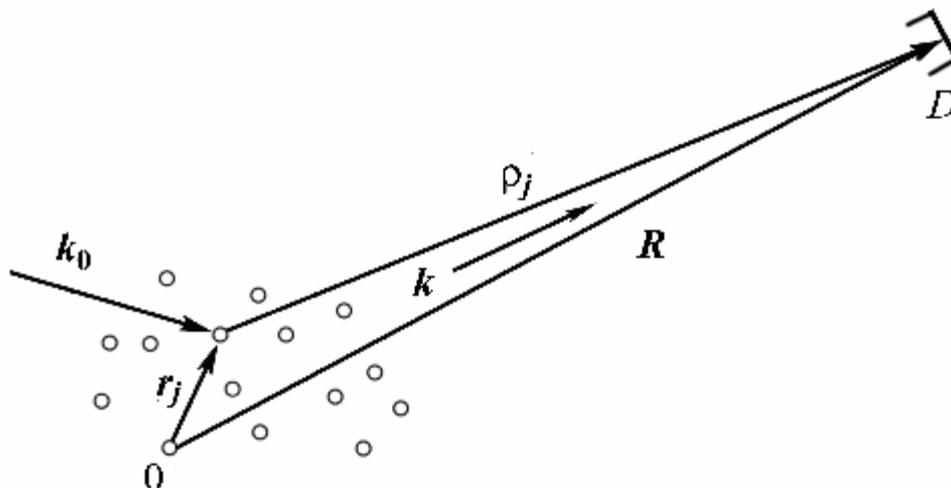


Рис.3.1. Геометрическая схема рассеяния плоской волны на множестве атомов в приближении Фраунгофера.

$D$  – детектор рассеянных рентгеновских лучей.

Подставим (3.4) в (3.3) и воспользуемся вышеприведенными приближениями. Тогда амплитуду волны, рассеянной  $j$ -ым атомом, можно записать в следующем виде:

$$\frac{A_1}{R} f(\theta) \exp[i k_0 D s r_j] \quad (3.5)$$

где  $2\theta$  - угол между векторами  $s$  и  $s_0$ , амплитуда  $A_1$ , согласно (2.10), определяется амплитудой первичной волны и дифференциальным сечением упругого рассеяния. Вектор

$$D s = s_1 - s_0 \quad (3.6)$$

по определению равен разности единичных векторов направления рассеянной и первичной волн соответственно.

Сумма комплексных величин (3.5) дает комплексную амплитуду волны, регистрируемую детектором. Очевидно, что интенсивность рассеянного излучения зависит от взаиморасположения рассеивающих центров – атомов.

Следует заметить, что даже в аморфных веществах нельзя полагать расположение атомов полностью хаотичным. Даже в газе на положение атомов наложено ограничение, заключающееся в том, что межатомное расстояние не может быть меньше суммы радиусов атомов. Массовая плотность жидкостей близка к плотности кристаллов, что обуславливает весьма узкий диапазон минимальных межатомных расстояний. Кроме того, в жидкостях всегда присутствует некоторый ближний порядок, точнее корреляция во взаимном расположении соседних молекул.

### 3.2. Рассеяние рентгеновских лучей в газе.

Представим газ как множество атомов беспорядочно расположенных в пространстве. Примерами являются инертные (благородные) газы, образованные атомами химических элементов группы VIIIа таблицы Менделеева.

При облучении газа плоской и монохроматической рентгеновской волны каждый атом становится источником вторичной волны с амплитудой (3.5). Регистрируемая детектором интенсивность существенно зависит от разностей фаз вторичных волн, рассеянных различными атомами, и может быть выражена следующей двойной суммой

$$I(\theta) = \left( \frac{A_1}{R} \right)^2 \sum_{j=1}^N \sum_{m=1}^N f_j f_m \exp[i k_0 \mathbf{D} s (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)] \quad (3.7)$$

где  $N$  – количество атомов в рассеивающем образце,  $f_j$  и  $f_m$  – атомные факторы  $j$ -го и  $m$ -го атомов соответственно.

Двойная сумма в (3.7) состоит из слагаемых, включающих всевозможные пары атомов облучаемого образца. Члены с  $j = m$  равны единице и в сумме (3.7) дадут величину  $N$ . Так как все атомы одинаковой рассеивающей способностью, то все атомные факторы численно совпадают  $f_j = f_m = f$ . Следовательно, сумму в выражении (3.7) можно переписать в виде:

$$N f^2 + f^2 \sum_{j=1}^N \sum_{m=1, m \neq j}^N \exp[i k_0 \mathbf{D} s (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)] \quad (3.8)$$

Оставшуюся двойную сумму в (3.8) необходимо усреднить по всевозможным положениям атомов газа в пространстве.

Если координаты атомов подчинялись бы равномерному случайному распределению в пространстве, то среднее значение двойной суммы в (3.8) было бы равным нулю. Но как было указано выше, всегда имеется некоторая корреляция во взаиморасположении атомов даже в аморфных веществах. Иначе говоря, случайное распределение атомов в пространстве не является равномерным, т.е. плотность пространственного распределения не является константой.

Введем пространственную плотность взаиморасположения пары атомов  $w(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_m)$ . Обозначим  $V_0$  объем облучаемого образца. По определению величина

$$w(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_m) \frac{dV_j}{V_0} \frac{dV_m}{V_0} \quad (3.9)$$

представляет собой вероятность того, что электроны с индексами  $j$  и  $m$  находятся в объемах  $dV_j$  и  $dV_m$  соответственно. Для усреднения двойной суммы в (3.7) следует каждое слагаемое умножить на соответствующую вероятность  $w(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_m) dV_j dV_m$  и проинтегрировать по всевозможным расположениям пар атомов. Таким образом, усредненное значение слагаемого суммы (3.8) выразится двойным интегралом

$$\langle \exp[ik_0(s-s_0)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)] \rangle = \frac{1}{V_0^2} \int_0^{V_0} \int_0^{V_0} w_{jm} \exp[ik_0 \mathbf{D}s (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)] dV_j dV_m, \quad (3.10)$$

где для краткости введено обозначение  $w_{jm} = w(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_m)$ . Угловые скобки в левой части соотношения (3.9) являются символом усреднения.

После операции усреднения все слагаемые в двойной сумме (3.8) дают одинаковые величины. Так как сумма в выражении (3.8) содержит  $N(N-1)$  слагаемых, то она представляется интегралом

$$N(N-1) \frac{1}{V_0^2} \int_0^{V_0} \int_0^{V_0} w_{jm} \exp[ik_0 \mathbf{D}s (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)] dV_j dV_m, \quad (3.11)$$

Из физических соображений функцию  $w_{jm}$  целесообразно представить как  $1 - (1 - w_{jm})$ . Тогда интенсивность рассеянного излучения (3.7) выразится суммой трех членов:

$$I(\theta) = \left( \frac{A_1}{R} \right)^2 N f^2 \left\{ 1 + (N-1) \frac{1}{V_0^2} \int_0^{V_0} \exp[ik_0 \mathbf{D}s \mathbf{r}_j] dV_j \int_0^{V_0} \exp[-ik_0 \mathbf{D}s \mathbf{r}_m] dV_m - \right.$$

$$- (N - 1) \frac{1}{V_0^2} \int_0^{V_0} \int_0^{V_0} (1 - w_{jm}) \exp[ik_0 \mathbf{D}s (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)] dV_j dV_m \}. \quad (3.12)$$

Первый член суммы (3.12)

$$\left( \frac{A_1}{R} \right)^2 N f^2 \quad (3.13)$$

дает т.н. лауэвский фон, т.е. часть интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного ансамблем атомов, распределенных в пространстве по равномерно случайному закону.

Второй член суммы (3.12) содержит произведение одинаковых интегралов вида

$$J_1 = \frac{1}{V_0} \int_0^{V_0} \exp[ik_0 \mathbf{D}s \mathbf{r}] dV \quad (3.14)$$

Для вычисления интеграла (3.14) представим облучаемый объем  $V_0$  шаром с радиусом  $R_0$ . Обозначим  $\alpha$  угол между векторами  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{D}s$ . Из взаиморасположения единичных векторов  $\mathbf{s}$  и  $\mathbf{s}_0$  следует, что модуль вектора  $\mathbf{D}s$  равен  $\Delta s = 2 \sin(\theta)$ . Тогда скалярное произведение в показателе экспоненты выразится следующим образом:

$$\mathbf{D}s \mathbf{r} = 2r \sin(\theta) \cos(\alpha) \quad (3.15)$$

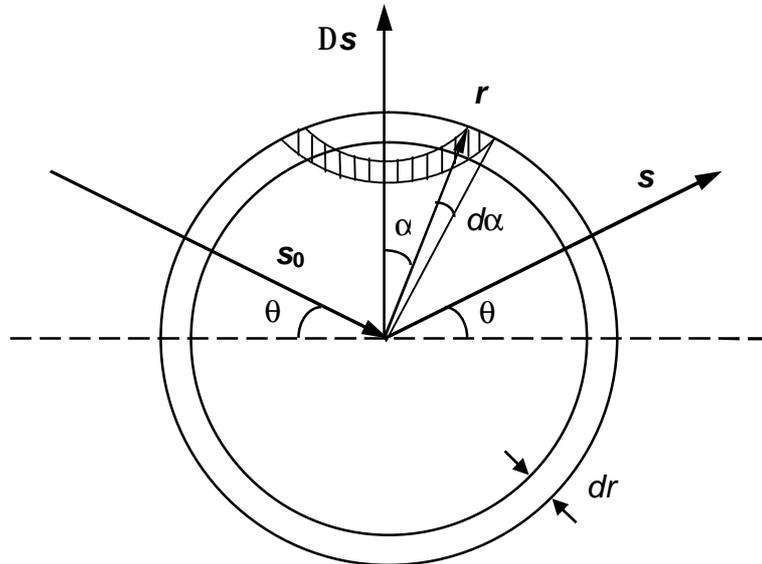


Рис.3.2. Геометрическая схема интегрирования по объему шара. Штриховкой отмечен сферический пояс, определяемый углами  $\alpha$  и  $\alpha + d\alpha$ .

Вычисление интеграла (3.14) удобно выполнить, выбрав элемент объема  $dV$  как произведение сферического пояса радиуса  $r \sin(\alpha)$  и радиуса  $r d\alpha$  и дифференциала  $dr$  :

$$dV = 2\pi r^2 \sin(\alpha) d\alpha dr \quad (3.16)$$

Так как угол  $\alpha$  изменяется в интервале  $(0, \pi)$ , интеграл (3.14) принимает вид:

$$\begin{aligned} J_1 &= \frac{1}{V_0} \int_0^{R_0} \int_0^\pi 2\pi r^2 \exp[i2k_0 r \sin(\theta) \cos(\alpha)] \sin(\alpha) d\alpha dr = \\ &= \frac{1}{V_0} \int_0^{R_0} 2\pi r^2 dr \int_0^\pi \exp[i2k_0 r \sin(\theta) \cos(\alpha)] \sin(\alpha) d\alpha \end{aligned} \quad (3.17)$$

Используя переменную

$$\beta = 2k_0 \sin(\theta) \quad (3.18)$$

внутренний интеграл в (3.16) можно свести в виду:

$$\frac{-1}{i\beta r} \int_{\alpha=0}^{\alpha=\pi} \exp[i\beta r \cos(\alpha)] d[i\beta r \cos(\alpha)] = \frac{\exp(i\beta r) - \exp(-i\beta r)}{i\beta r} = 2 \frac{\sin(\beta r)}{\beta r} \quad (3.19)$$

Тогда для вычисления интеграла (3.14) остается провести интегрирование по радиусу  $r$ :

$$J_1 = \frac{4\pi}{V_0} \int_0^{R_0} r^2 \frac{\sin(\beta r)}{\beta r} dr \quad (3.20)$$

Последний интеграл вида

$$\int x \sin(x) dx = \sin(x) - x \cos(x) \quad (3.21)$$

берется по частям. Следовательно

$$J_1 = \frac{4\pi}{V_0} \frac{\sin(\beta R_0) - \beta R_0 \cos(\beta R_0)}{\beta^3} \quad (3.22)$$

Так как облучаемый объем  $V_0$  аппроксимирован шаром радиуса  $R_0$ , то величина (3.22) представляется следующим образом:

$$J_1 = \Phi(\beta R_0) \quad (3.23)$$

где функция

$$\Phi(x) = 3 \frac{\sin(x) - x \cos(x)}{x^3} \quad (3.24)$$

хорошо известна в теории дифракции. Эта функция, график которой приведен на рис.3.3, является знакопеременной и осциллирует около нулевого значения, причем амплитуда осцилляций быстро убывает с ростом аргумента. В данной задаче аргументом функции  $\Phi(x)$  является величина

$$\beta R_0 = 2k_0 \sin(\theta)R_0 = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) R_0 \quad (3.25)$$

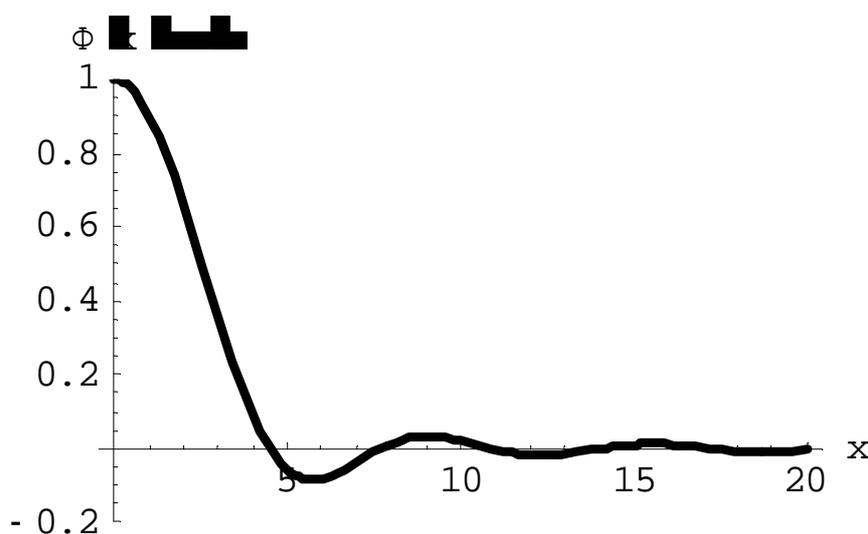


Рис.3.3. График функции  $\Phi(x)$ .

Таким образом, второе слагаемое интенсивности рассеянного рентгеновского излучения (3.6) может быть записано в следующем виде:

$$\left(\frac{A_1}{R}\right)^2 N(N-1)f.^2 [\Phi(\beta R_0)]^2 = \left(\frac{A_1}{R}\right)^2 N(N-1)f.^2 \left[ \frac{\sin(\beta R_0) - \beta R_0 \cos(\beta R_0)}{(\beta R_0)^3} \right]^2 \quad (3.26)$$

Осциллирующий характер функций (3.24) и (3.23) обуславливает то, что второе слагаемое интенсивности рассеянного излучения (3.26) осуществляет модуляцию углового распределения лауэвского фона, заданного выражением (3.13). Аргумент функции  $\Phi(\beta R_0)$  содержит в знаменателе куб параметра (3.18), который пропорционален синусу угла рассеяния  $\theta$ . Максимум функции  $\Phi(\beta R_0)$  и, следовательно, величины (3.26) достигается при  $\theta = 0$  (см.рис.3.3). С ростом угла рассеяния  $\theta$  величина (3.26) быстро затухает, что определяется видом функций (3.24) и (3.23).

Первый нуль функции (3.24) равен минимальному корню уравнения

$$\text{tg}(x) = x \quad (3.27)$$

Этот корень, равный 4.49341, позволяет найти угле  $\theta_1$  при котором величина (3.26) уменьшается до нуля. Используя выражения (3.2), (3.18) и (3.25), составим уравнение для искомого угла  $\theta_1$  :

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_1) R_0 \approx 4.49341 \quad (3.28)$$

Углы рассеяния в интервале  $0 \leq \theta \leq \theta_1$  ограничивают первый максимум углового распределения рассеянного излучения, определенного величиной (3.26). Из (3.28) следует, что с ростом размера облучаемого объекта  $R_0$  первый максимум становится всё более узким. В случаях рассеяния рентгеновских лучей в газе обычно выполняется неравенство  $R_0 \gg \lambda$ . Это означает, что величина (3.26) практически отлична от нуля только в узкой области углов вблизи нуля, так как из-за быстрого затухания функции  $\Phi(\beta R_0)$  с увеличением угла  $\theta$  ее остальные экстремумы сравнительно малы (см.рис.3.3). Например, при  $R_0 \sim 1$  см и  $\lambda \sim 0,1$  нм угол  $\theta_1$  имеет порядок  $10^{-3}$  угловой секунды. Иначе говоря, второе слагаемое полной интенсивности (3.12) рентгеновского излучения, рассеянного газом, имеет заметную величину в области углов, которые в практических ситуациях охватываются проходящим пучком первичных рентгеновских лучей. Следовательно, при рассеянии рентгеновского излучения на макроскопических объемах газовых образцов вторым слагаемым в сумме (3.12) можно пренебречь.

Третье слагаемое суммы (3.12) дает интенсивность излучения, рассеянного в результате межатомной дифракции. Эта величина существенно зависит от пространственного распределения межатомных расстояний  $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m$ . При вычислении третьего слагаемого суммы (3.12) будем полагать расположение  $j$ -го атома произвольным внутри объема  $V_0$ . При этом положение  $m$ -го атома не произвольно, но зависит от функции  $w(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_m)$ . Тогда интеграл третьего слагаемого суммы (3.12) можно записать в следующем виде:

$$\frac{1}{V_0} \int_0^{V_0} (1 - w_{jm}) \exp[ik_0 \mathbf{D} \mathbf{s} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)] dV_j \frac{1}{V_0} \int_0^{V_0} dV_m \quad (3.29)$$

Понятно, что второй интеграл в выражении (3.29) равен объему рассеивающего объекта  $V_0$ . Из-за изотропии газовой среды функция  $w(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_m)$  зависит только от расстояния между атомами

$$r = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m|, \quad (3.30)$$

но не зависит от ориентации вектора  $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m$ . По этой причине интегрирование первого интеграла в выражении (3.29) по объему можно провести аналогично вычислению

интеграла  $J_1$  (см. соотношения (3.14) – (3.20)). После интегрирования по углу  $\alpha$  (см.рис.3.3) выражение (3.29) приобретает вид:

$$\frac{4\pi}{V_0} \int_0^{R_0} [1 - w_{jm}(r)] r^2 \frac{\sin(\beta r)}{\beta r} dr \quad (3.31)$$

Соответственно, интенсивность рассеянного излучения (3.12), с учетом пренебрежения вторым слагаемым, выразится так:

$$I(\theta) = \left( \frac{A_1}{R} \right)^2 N f.^2 \left\{ 1 - (N-1) \frac{4\pi}{V_0} \int_0^{R_0} [1 - w_{jm}(r)] r^2 \frac{\sin(\beta r)}{\beta r} dr \right\}. \quad (3.32)$$

Вычислим функцию  $w(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_m)$  для одноатомного газа. Используем широко распространенное приближение атомов твердыми шарами радиуса  $a$ . В этом приближении функция  $w(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_m)$  представляется в виде:

$$w_{jm} = \begin{cases} 0, & r \leq 2a \\ 1, & r > 2a \end{cases} \quad (3.33)$$

Соотношения (3.33) означают, что расстояние между центрами двух любых атомов не может быть меньше диаметра атома, но в остальном распределение атомов в пространстве совершенно произвольно. Очевидно, что вне сферы радиуса  $2a$  подынтегральное выражение равно нулю. Тогда интегрирование в (3.32) проводится аналогично проведенному выше при вычислении интенсивности (3.26) :

$$I(\theta) = \left( \frac{A_1}{R} \right)^2 N f.^2 \left\{ 1 - (N-1) \frac{32\pi a^3}{3V_0} \Phi(2\beta a) \right\}. \quad (3.34)$$

где функция  $\Phi(\beta a)$  определяется формулой (3.24), а ее аргумент равен

$$2\beta a = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) 2a \quad (3.35)$$

В выражении (3.34) функция  $\Phi(2\beta a)$  уменьшается с ростом угла рассеяния  $\theta$  не так резко, как функция  $\Phi(\beta R_0)$ . Угол первого нуля функции  $\Phi(2\beta a)$  определяется уравнением типа (3.28) :

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_1) 2a \approx 4.49341 \quad (3.36)$$

Так как величины  $\lambda$  и  $a$  одного порядка, то нетрудно вычислить, что угол  $\theta_1$  в данном случае может достигать десятков градусов.

Таким образом, мы получили, что  $\Phi(2\beta a)$  обуславливает модулирование лауэвского фона. Согласно (3.34), фон уменьшается при углах рассеяния  $\theta$ , для которых  $\Phi(2\beta a) > 0$ , т.е. прежде всего, при самых малых углах  $\theta$  (см.рис.3.3). В угловом распределении интенсивности рассеянного рентгеновского излучения образуется диффузное кольцо при углах, соответствующую первому минимуму функции  $\Phi(2\beta a)$ . Так как первый минимум функции (3.24) достигается при аргументе приблизительно равным 5.76346 (см.рис.3.3), то угол расположения диффузного кольца  $\theta_D$  определяются уравнением

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_D) 2a \approx 5.76346 \quad (3.37)$$

В практически важных случаях количество атомов в исследуемом объекте очень велико  $N \gg 1$ . Тогда выражение интенсивности (3.34) несколько упрощается

$$I(\theta) = \left( \frac{A_1}{R} \right)^2 N f^2 \left\{ 1 - 8N \frac{v_a}{V_0} \Phi(2\beta a) \right\}. \quad (3.38)$$

где  $v_a$  – объем атома. Выражение (3.38) означает, что вид углового распределения интенсивности рассеянного рентгеновского излучения существенно зависит от плотности газа. Если величина  $(8N v_a / V_0) \ll 1$ , то вторым членом в выражении (3.38) можно пренебречь. В этом случае разреженный газ рассеивает рентгеновские лучи как полностью беспорядочное скопление атомов. С увеличением плотности газа роль межатомной дифракции возрастает.

### 3.3. Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях

Расчет интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного веществом в жидкой фазе, во многом аналогичен проведенному в предыдущем разделе. Принципиальное различие заключается в том, что является конденсированным состоянием вещества. В приближении твердых шаров все атомы всегда касаются соседних, причем количество соседей может возрастать вплоть до максимально возможного в плотнейших упаковках.

Выражение для интенсивности рассеянного излучения (3.32) можно использовать для жидкости, внося в нее ниже изложенные изменения. Во-первых, верхний предел интегрирования можно увеличить до бесконечности, так как в жидкостях при больших значениях  $r$  функция  $w_{jm}$  равна единице, и подынтегральное выражение в (3.32) обращается в нуль. Введем концентрацию атомов жидкости как функцию точки

$$n(r) = N w(r) / V_0 \quad (3.39)$$

Величина  $n(r)$  представляет собой количество атомов в единице объема жидкости, где  $r$  – расстояние от начала координат.

Полагая количество атомов в облучаемом жидком образце очень большим ( $N \gg 1$ ), запишем выражение (3.32) в следующем виде:

$$I(\theta) = \left( \frac{A_1}{R} \right)^2 N f^2 \left\{ 1 - 4\pi \int_0^\infty [n_0 - n(r)] r^2 \frac{\sin(\beta r)}{\beta r} dr \right\}. \quad (3.40)$$

где

$$n_0 = N / V_0 \quad (3.41)$$

средняя концентрация атомов.

Для сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными целесообразно определить безразмерную функцию

$$\Psi(\beta) = \left[ \frac{I(\theta)}{(A_1/R)^2 N f^2} - 1 \right] \beta \quad (3.42)$$

Тогда соотношение (3.40) можно переписать так:

$$\Psi(\beta) = 4\pi \int_0^\infty [n(r) - n_0] r \sin(\beta r) dr. \quad (3.43)$$

Функция  $\Psi(\beta)$  может быть вычислена на базе экспериментальных результатов. Для этого проводятся измерения интенсивности рассеянного рентгеновского излучения в широком диапазоне углов рассеяния. Для получения безразмерной функции  $\Psi(\beta)$  параллельно проводятся аналогичные измерения интенсивности рассеянного излучения на эталонном образце. Преобразование регистрируемой интенсивности в относительные единицы освобождает от необходимости учитывать трудно вычисляемые и вообще неизвестные факторы, влияющие на величину  $I(\theta)$ . Естественно, что после измерения интенсивностей рентгеновских лучей, рассеянных исследуемым и эталонным образцами проводится вычитание постороннего фона и других паразитных эффектов.

Получение экспериментальных значений функции  $\Psi(\beta)$  позволяет в принципе построить функцию концентрации атомов в жидкости  $n(r)$ . Воспользовавшись преобразованием Фурье, можно от соотношения (3.43) перейти к следующему:

$$4\pi r^2 [n(r) - n_0] = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty \Psi(\beta) \sin(\beta r) d\beta. \quad (3.44)$$

Если в эксперименте было получено достаточно большое количество значений функции  $\Psi(\beta)$ , охватывающих максимально широкий диапазон углов рассеяния, то численное интегрирование правой части уравнения (3.44) даст достаточно точный вид зависимости  $n(r)$ , особенно в области малых значений  $r$ .

В практических случаях часто пользуются функцией радиального распределения

$$U(r) = 4\pi r^2 n(r) \quad (3.45)$$

Значение  $U(r)\Delta r$  равно количеству частиц в сферическом слое радиусом  $r$  и толщиной  $\Delta r$ . Расстояние  $r$  отсчитывается от точки, принятой за начало координат. При  $r \rightarrow \infty$  функция  $U(r) \rightarrow \infty$ , в области  $r < 2a$  функция  $U(r) = 0$ . Схематичный вид функции радиального распределения приведен на рис.3.4.

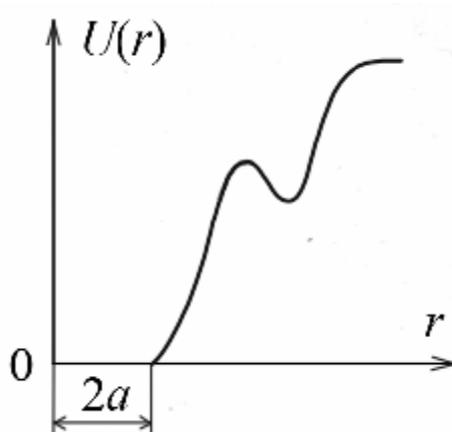


Рис.3.4. Типичный вид функции радиального распределения.

$a$  - радиус атома в приближении модели твердых шаров.

Экспериментальные исследования показали, что атомная структура жидкости удовлетворительно представляется плотной, но несколько искаженной упаковкой твердых шаров. Первая координационная сфера вокруг каждого атома является почти правильной и представляется как результат более или менее плотной укладки шаров. Иначе говоря, существует некоторый разброс расстояний от центрального шара. Если ближайшие соседи расположены почти на одинаковых расстояниях от определенного атома, то расстояния до более удаленных имеют всё более увеличивающийся разброс. Как следствие, функция  $n(r)$ , рассчитанная на основе измерений интенсивности рассеянных рентгеновских лучей, имеет вид осцилляций, которые быстро затухают с ростом расстояния  $r$  (см.рис.3.5.). Анализ полученной кривой позволяет вычислить среднее число ближайших соседей у атома жидкости.

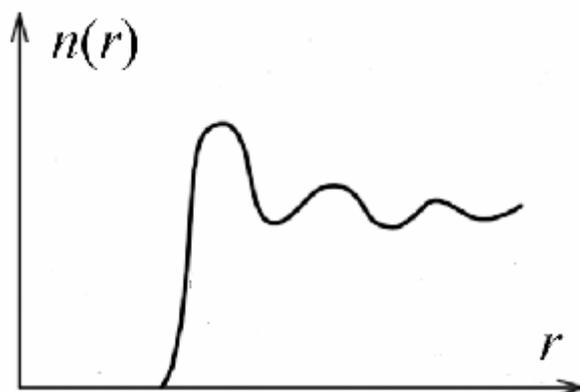


Рис.3.5. Функция  $n(r)$  для ртути, рассчитанная по результатам экспериментов.

В частности, в ходе исследований было обнаружено, что после плавления кристалла с плотнейшей упаковкой число ближайших соседей уменьшается в связи с нарушением порядка в жидкости. Напротив, плавление кристалла, не имеющего плотнейшей упаковки, для большинства веществ приводит к увеличению числа ближайших соседей. Для примера некоторые результаты приведены в табл.3.1.

Табл.3.1.

Средние координационные числа (к.ч) в жидкой и кристаллической фазах

Химический элемент	Al	Ne	Ar	Au	K	Na	Li	Ge	Hg	Cd	Zn
К.ч. в кристалле	12	12	12	12	8	8	8	4	8	12	12
К.ч. в жидкости	10,6	8,8	10,9	10,6	8,9	9,3	9,8	8	9,8	8	8,3

Вышеприведенная методика расчета ближайших соседей в жидкостях может быть распространена на многоатомные молекулы. При исследовании структуры воды было обнаружено, что в точке плавления льда его гексагональная структура разрушается. В области температур от 0°C до 4°C происходит перестройка структуры, аналогичной тримиту к более плотной структуре кварца, в результате чего плотность воды возрастает.

### 3.4. Внутримолекулярная дифракция

Рассмотрим сначала рассеяние рентгеновских лучей в разреженном газе, состоящем из многоатомных молекул. Из-за разреженности рассеивающей среды межмолекулярной дифракцией можно пренебречь. Тогда интенсивность рентгеновских лучей, рассеянным

таким объектом, можно выразить как среднюю интенсивность рентгеновского излучения, рассеянного одной молекулой, умноженную на полное число молекул этого объекта.

Для вычисления средней интенсивности излучения, рассеянного одной молекулой, можно использовать выражение (3.7) в следующем виде:

$$I(\theta) = \left( \frac{A_1}{R} \right)^2 \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n f_p f_q \cos[k_0 \mathbf{Ds} (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q)] \quad (3.46)$$

где  $n$  – количество атомов в молекуле,  $f_p$  и  $f_q$  – атомные факторы  $p$ -го и  $q$ -го атомов соответственно. Естественно, что  $f_p \neq f_q$ , если атомы  $p$  и  $q$  разные.

Двойную сумму, как и в предыдущем разделе, разобьем на две

$$\sum_{p=1}^n f_p^2 + \sum_{p=1}^n \sum_{\substack{q=1, \\ q \neq p}}^n f_p f_q \cos[k_0 \mathbf{Ds} (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q)] \quad (3.47)$$

Вторая сумма берется по всевозможным парам разных атомов, количество слагаемых в ней равно  $n(n-1)/2$ .

Расстояние между парой атомов  $|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q|$  полагается фиксированным, но из-за различной ориентации молекул в пространстве вектор  $\mathbf{r}_{pq} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q$  может принимать разные направления. Обозначим  $\alpha$  угол между векторами  $\mathbf{Ds}$  и  $\mathbf{r}_{pq}$ , выразим через него скалярное произведение

$$\mathbf{Ds} \mathbf{r}_{pq} = \Delta s r_{pq} \cos(\alpha) \quad (3.48)$$

которое подставим в (3.47).

Далее усредним косинус, стоящий в двойной сумме (3.47), по всевозможным направлениям в пространстве, т.е. по телесному углу  $4\pi$ .

$$\langle \cos[k_0 \mathbf{Ds} \mathbf{r}_{pq}] \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \cos[k_0 \Delta s r_{pq} \cos(\alpha)] d\Omega \quad (3.49)$$

В качестве элемента  $d\Omega$  можно взять телесный угол

$$d\Omega = 2\pi \sin(\alpha) d\alpha \quad (3.50)$$

который опирается на сферический пояс, ограниченный углами  $\alpha$  и  $\alpha+d\alpha$  (см.рис.3.2).

Тогда для усреднения косинуса достаточно провести интегрированием по углу  $\alpha$  в пределах  $[0, \pi]$ .

$$\langle \cos[k_0 \mathbf{D}s \mathbf{r}_{pq}] \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \cos[2k_0 \sin(\theta) r_{pq} \cos(\alpha)] 2\pi \sin(\alpha) d\alpha \quad (3.51)$$

Элементарное интегрирование дает

$$\langle \cos[k_0 \mathbf{D}s \mathbf{r}_{pq}] \rangle = \frac{\sin(\beta r_{pq})}{\beta r_{pq}} \quad (3.52)$$

где параметр  $\beta$  определен формулой (3.18).

Тогда искомая интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных разреженным газом многоатомных молекул представится в виде:

$$I(\theta) = \left( \frac{A_1}{R} \right)^2 N \left\{ \sum_{p=1}^n f_p^2 + \sum_{p=1}^n \sum_{\substack{q=1, \\ q \neq p}}^n f_p f_q \frac{\sin(\beta r_{pq})}{\beta r_{pq}} \right\} \quad (3.53)$$

где  $N$  – количество молекул в облучаемом объеме газа.

Для газа, молекулы которого состоят из двух одинаковых атомов (например, атмосферного азота или кислорода) формула (3.53) имеет простой вид:

$$I(\theta) = \left( \frac{A_1}{R} \right)^2 N f^2 \left( \frac{\sin(\beta L)}{\beta L} \right) \quad (3.54)$$

где  $L$  – расстояние между атомами в молекуле.

В жидкостях уже нельзя пренебрегать межмолекулярной дифракцией. Следовательно, интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных жидкостью, молекулы которой содержат несколько атомов можно записать в виде следующего выражения

$$I(\theta) = \left( \frac{A_1}{R} \right)^2 N \left\{ \sum_{p=1}^n f_p^2 + \sum_{p=1}^n \sum_{\substack{q=1, \\ q \neq p}}^n f_p f_q \frac{\sin(\beta r_{pq})}{\beta r_{pq}} - \right. \\ \left. - (N-1) \frac{4\pi}{V_0} F_C \int_0^\infty [1-w(R)] R^2 \frac{\sin(\beta R)}{\beta R} dR \right\} \quad (3.55)$$

где фактор

$$F_C = \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n f_p f_q \frac{\sin(\beta r_{cp})}{\beta r_{cp}} \frac{\sin(\beta r_{cq})}{\beta r_{cq}} \quad (3.56)$$

выражается через расстояния  $r_{cp}$  и  $r_{cq}$  атомов  $p$  и  $q$  соответственно от центра молекулы.

Сравнение отдельных составляющих выражения (3.55) свидетельствует, что максимумы межмолекулярной дифракции всегда располагаются при меньших углах рассеяния  $\theta$ , чем максимумы внутримолекулярной дифракции. главы

В заключение необходимо отметить, что выводы данной главы справедливы для образцов небольшого размера и малой плотности, так как во всех вышеприведенных формулах для интенсивности рассеянного излучения не учитывалось поглощение рентгеновских лучей в исследуемых образцах.

## ГЛАВА 4. ОСНОВЫ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

### 4.1. Приближения и идеализации кинематической теории.

Кинематическая теория дифракции рентгеновских лучей на кристаллических образцах базируется на ряде упрощающих приближений реальной физической картины описываемого процесса.

Кристаллический объект рассматривается как идеальный, т.е. характеризуемый кристаллической решеткой, узлы которой описываются трансляционными векторами вида:

$$\mathbf{T} = u \mathbf{a} + v \mathbf{b} + w \mathbf{c} , \quad (4.1)$$

где  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  – базисные векторы,  $u$ ,  $v$ ,  $w$  – произвольные целые числа. Диапазон изменения чисел  $u$ ,  $v$ ,  $w$  определяется размерами облучаемого кристаллического образца и даже для кристаллов миллиметровых размеров составляет несколько миллионов.

В кинематической теории полагается, что рентгеновская электромагнитная волна распространяется в кристалле со скоростью света, как в вакууме. При этом пренебрегается взаимодействием (интерференцией) между первичной и рассеянными рентгеновскими волнами, а также многократным рассеянием рентгеновских лучей на атомах. Кроме того, полагается пренебрежимо малым поглощение рентгеновских лучей в облучаемом кристалле, что справедливо для образцов малых размеров. Наконец, в рамках кинематической теории используется приближение Фраунгофера, которое было сформулировано в предыдущей главе.

Для упрощения расчетов будем рассматривать облучаемый кристаллический образец в форме параллелепипеда. Узловые ряды, направленные вдоль базисных векторов  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , содержат  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  узлов соответственно. Следовательно, рассматриваемый кристаллический образец содержит  $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$  узлов.

В кинематической теории с каждым узлом кристаллической решетки связывается рассеивающий центр. Иначе говоря, источниками вторичных волн полагаются узлы кристаллической решетки, пространственное расположение которых задается векторами трансляций (4.1).

В таком приближении рассеивающими центрами могут являться как атомы, так и группы близко расположенных атомов. В структурах с примитивными решетками Бравэ источником отдельной вторичной волны является совокупность всех атомов



Пренебрежение взаимодействием первичной волны с рассеянными обеспечивает отсутствие дисперсии, т.е. рассеянные волны имеют ту же длину  $\lambda$ , что и первичная.

Так как все вторичные волны являются когерентными, амплитуда волнового поля, регистрируемого детектором, определяется, в первую очередь, разностями фаз отдельных вторичных волн.

#### 4.2. Интерференционная функция и уравнения Лауэ.

Выберем один из рассеивающих центров (узлов) в качестве начала координат. Это центр далее будем называть нулевым. Вычислим разность фаз вторичных волн, рассеянных нулевым и произвольным центром, координаты которого заданы радиус-вектором  $\mathbf{r}_j$ . Направление рассеянных волн (направление на детектор) зададим единичным вектором (см.рис.4.2). Пользуясь выше сформулированным приближением дифракции Фраунгофера, легко вычислить разность хода волн  $\Delta r$ , рассеянных двумя центрами. Опустив перпендикуляры из центров рассеяния на направления, как показано на рис.4.2, получим, что величина  $\Delta r$  выражается разностью двух скалярных произведений

$$\Delta r = (\mathbf{s}_1 \mathbf{r}_j) - (\mathbf{s}_0 \mathbf{r}_j) \quad (4.3)$$

Следовательно, разность фаз соответствующих вторичных волн равняется

$$\Delta\varphi = \Delta r \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0) \mathbf{r}_j, \quad (4.4)$$

так как из-за отсутствия дисперсии длины волн первичного и рассеянного излучения одинаковы.

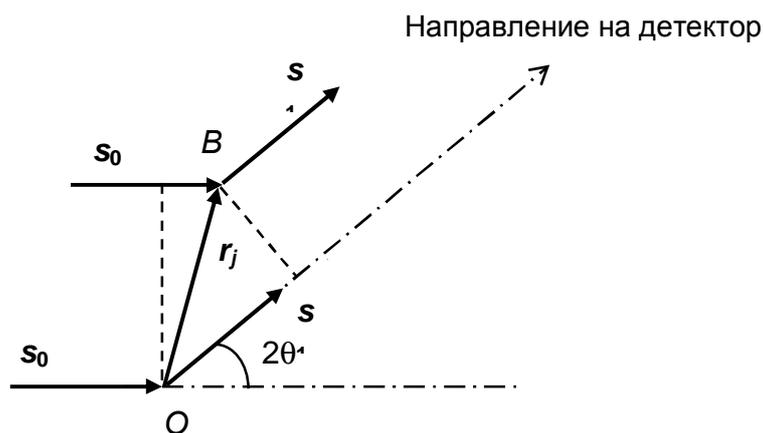


Рис.4.2. К расчету разности хода двух рассеянных волн в приближении дифракции Фраунгофера.

$O$  и  $B$  – рассеивающие центры.  $2\theta$  – угол рассеяния.

Вторичная волна, испущенная рассеивающим центром  $O$ , достигнув детектора, создаст в нем возмущение (колебание), которое можно записать в комплексной форме:

$$\frac{A_1}{R} \exp[i\omega t - i k_0 (s_1 \mathbf{R})] \quad (4.5)$$

где  $k_0$  – модуль волнового вектора (3.2),  $\mathbf{R}$  – радиус-вектор точки окна детектора.

Тогда рассеянная волна, образованная центром  $B$ , создаст возмущение в детекторе, отличающееся от (4.5) по фазе на величину (4.4)

$$\frac{A_1}{R} \exp[i\omega t - i k_0 (s_1 \mathbf{R}) - i k_0 (s_1 - s_0) \mathbf{r}_j] \quad (4.6)$$

Следовательно, чувствительный элемент детектора будет подвергнут суммарному возмущению, выражаемому суммой

$$\sum_{j=1}^N \frac{A_1}{R} \exp[i\omega t - i k_0 (s_1 \mathbf{R}) - i k_0 (s_1 - s_0) \mathbf{r}_j] \quad (4.7)$$

Суммирование в (4.7) проводится по всем  $N$  рассеивающим центрам кристаллического образца.

Регистрируемая интенсивность равна квадрату амплитуды волнового возмущения (4.7) и может быть записана в следующем виде:

$$I = \left( \frac{A_1}{R} \right)^2 \sum_{j=1}^N \sum_{m=1}^N \exp[i k_0 (s_1 - s_0) (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)] \quad (4.8)$$

Двойная сумма в (4.8) называется интерференционной функцией Лауэ

$$\mathcal{L} = \sum_{j=1}^N \sum_{m=1}^N \exp[i k_0 (s_1 - s_0) (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)] \quad (4.9)$$

Так как все рассеивающиеся центры в данной теории являются узлами кристаллической решетки (4.1), все радиус-векторы центров выражаются формулой

$$\mathbf{r}_j = u \mathbf{a} + v \mathbf{b} + w \mathbf{c}, \quad (4.10)$$

где целые числа  $u$ ,  $v$ ,  $w$  независимо друг от друга принимают значения из следующих рядов

$$\begin{aligned} u &= 0, 1, \dots, N_1-1 \\ v &= 0, 1, \dots, N_2-1 \\ w &= 0, 1, \dots, N_3-1 \end{aligned} \quad (4.11)$$

Воспользовавшись формулой (4.10) выражение (4.8) можно переписать в виде произведения трех сумм:

$$\begin{aligned} & \frac{A_1}{R} \exp[i\omega t - i k_0 (s_1 \mathbf{R})] \sum_{u=0}^{N_1-1} \exp[-i k_0 u (\mathbf{D} s \mathbf{a})] \times \\ & \times \sum_{v=0}^{N_2-1} \exp[-i k_0 v (\mathbf{D} s \mathbf{b})] \sum_{w=0}^{N_3-1} \exp[-i k_0 w (\mathbf{D} s \mathbf{c})] \end{aligned} \quad (4.12)$$

где вектор  $\mathbf{D} s$  определен разностью единичных векторов (3.6).

Слагаемые каждой из этих сумм представляют собой геометрические прогрессии. Следовательно, первая сумма может быть записана в виде

$$\sum_{u=0}^{N_1-1} \exp[-i k_0 u (\mathbf{D} s \mathbf{a})] = \frac{1 - \exp[-i k_0 N_1 (\Delta s \mathbf{a})]}{1 - \exp[-i k_0 (\Delta s \mathbf{a})]} \quad (4.13)$$

Аналогично можно выразить остальные суммы произведения (4.12).

Для вычисления регистрируемой интенсивности рассеянного излучения выражение (4.12) следует умножить на комплексно-сопряженную величину. В частности, квадрат модуля суммы (4.13) можно преобразовать к следующему виду:

$$\left| \sum_{u=0}^{N_1-1} \right|^2 = \frac{1 - \cos[-k_0 N_1 (\Delta s \mathbf{a})]}{1 - \cos[-k_0 (\Delta s \mathbf{a})]} = \frac{\sin^2(N_1 \Psi_1)}{\sin^2(\Psi_1)}, \quad (4.14)$$

где введено обозначение

$$\Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{D} s \mathbf{a}) \quad (4.15)$$

Проведя аналогичные операции с другими суммами выражения (4.12), получим функцию Лауэ в виде трех сомножителей:

$$\mathfrak{F} = \frac{\sin^2(N_1 \Psi_1)}{\sin^2(\Psi_1)} \frac{\sin^2(N_2 \Psi_2)}{\sin^2(\Psi_2)} \frac{\sin^2(N_3 \Psi_3)}{\sin^2(\Psi_3)} \quad (4.16)$$

где

$$\Psi_2 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{D} s \mathbf{b}) \text{ и } \Psi_3 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{D} s \mathbf{c}) \quad (4.17)$$

Функции вида (4.14) хорошо известны в теории дифракции. Когда аргумент  $\Psi_1$  принимает значения  $\pi h$ , где  $h$  – целое число или нуль, функция  $\frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2(\Psi_1)}$  достигает максимальных значений, равных  $N_1^2$ . Эти максимумы называются главными. Между соседними максимумами, положения которых заданы аргументами  $\pi h$  и  $\pi(h \pm 1)$ , располагаются  $(N_1 - 1)$  нулей с координатами  $\Psi_1 = \left( h \pm \frac{p}{N_1} \right)$ , где  $p = 1, 2, \dots, N_1$ . Между нулями расположены побочные максимумы в точках  $\Psi_1 = \left( h \pm \frac{2p+1}{2N_1} \right)$ ,  $p = 1, 2, \dots, N_1$ . При больших значениях  $N_1$  интенсивности побочных максимумов гораздо слабее, чем главных. Интенсивности ближайших побочных максимумов (т.е. для  $p \ll N_1$ ) выражаются формулой  $\frac{4}{\pi^2(2p+1)^2} N_1^2$ . Иначе говоря, если интенсивность главного максимума принять за единицу, то ближайшие к главному побочные максимумы имеют интенсивности 0,045; 0,016; 0,0083 и т.д. График функции  $\frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2(\Psi_1)}$  для малого значения параметра  $N_1$  изображен на рис.4.3.

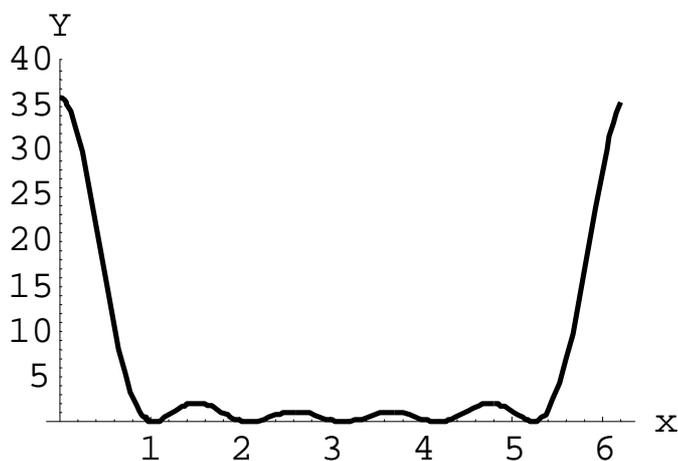


Рис.4.3. График функции  $\frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2(\Psi_1)}$  для случая  $N_1 = 6$ .

По горизонтальной оси отложена величина  $x = \Psi_1 N_1 / \pi$ . Между главными максимумами находится  $N_1 - 1 = 5$  нулей и  $N_1 - 2 = 4$  побочных максимумов.

Аналогичными свойствами обладают остальные сомножители функции Лауэ (4.16).

В исследуемых кристаллических образцах числа  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  составляют, по крайней мере, несколько тысяч. Это означает, что функция Лауэ достигает максимумов, равных

$$\mathfrak{f} = N_1^2 \cdot N_2^2 \cdot N_3^2 = N^2, \quad (4.18)$$

только когда аргументы  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3$  принимают значения, кратные  $\pi$ . При всех других аргументах функция Лауэ имеет гораздо меньшие значения.

Это означает, что рентгеновские лучи, рассеянные на кристаллическом образце, имеют относительно большую интенсивность, равную

$$I = \left( \frac{A_1}{R} \right)^2 N^2, \quad (4.19)$$

только при совместном выполнении следующих трех условий

$$(\mathbf{Ds} \mathbf{a}) = H\lambda, (\mathbf{Ds} \mathbf{b}) = K\lambda, (\mathbf{Ds} \mathbf{c}) = L\lambda \quad . \quad (4.20)$$

где  $H$ ,  $K$ ,  $L$  – произвольные целые числа.

Уравнения (4.20), называемые условиями Лауэ, при заданном векторе  $\mathbf{s}_0$ , определяют направления векторов  $\mathbf{s}_1$ . Иначе говоря, условия Лауэ при заданном направлении первичного пучка рентгеновских лучей, определяют направления распространения интенсивных рассеянных пучков. Во всех остальных направлениях рассеянное рентгеновское излучение относительно слабо и составляет фон.

Можно сказать, что уравнения (4.20) являются условиями конструктивной интерференции, при которой фазы вторичных волн, отдельными рассеивающими центрами кристаллического образца, сдвинуты на целое число периодов гармонических функций. Узкие пучки рассеянных рентгеновских лучей, формируемые в результате интерференции когерентных вторичных волн, называются рентгеновскими дифракционными максимумами (РДМ) или рентгеновскими рефлексами.

Целесообразно рассмотреть геометрическую интерпретацию условий Лауэ (4.20). Плоскость, в которой лежат векторы  $\mathbf{s}_1$  и  $\mathbf{s}_0$ , называется плоскостью отражения. Пусть  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – углы, которые вектор  $\mathbf{Ds} = \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0$  образует с базисными векторами (элементарными трансляциями)  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ . Тогда из уравнений (4.20) следуют соотношения между косинусами этих углов:

$$\cos(\alpha) : \cos(\beta) : \cos(\gamma) = \frac{H}{a} : \frac{K}{b} : \frac{L}{c} = \frac{h}{a} : \frac{k}{b} : \frac{l}{c} \quad (4.21)$$

где  $H=nh$ ,  $K=nk$ ,  $L=nl$ , причем  $h$ ,  $k$ ,  $l$  – взаимно простые целые числа,  $n$  – целочисленный общий множитель. Так как числа  $h$ ,  $k$ ,  $l$  – целые, то из (4.21) следует, что вектор  $\mathbf{Ds}$  перпендикулярен семейству узловых плоскостей с индексами  $(hkl)$ . Тогда узловую

плоскость с индексами  $(hkl)$  можно рассматривать как плоскость отражающую плоскую волну с направляющим вектором  $\mathbf{s}_0$  в направлении вектора  $\mathbf{s}_1$  (см.рис.4.4). Из рис.4.4 следует, что модуль вектора  $Ds$  связан с углом рассеяния  $\theta$  следующим уравнением

$$\Delta s = 2 \sin(\theta) \quad (4.22)$$

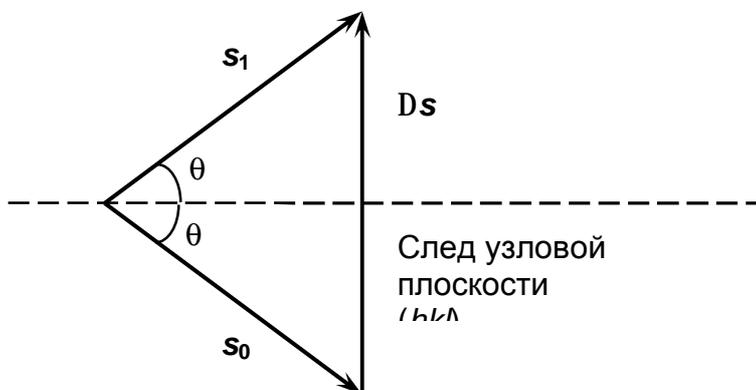


Рис. 4.4. Взаиморасположение направляющих векторов и отражающей узловой плоскости.

Плоскость отражения совпадает с плоскостью рисунка. Угол рассеяния  $2\theta$ .

Таким образом, каждому РДМ соответствует определенное семейство узловых плоскостей. Расстояние между соседними плоскостями семейства  $d(hkl)$  может быть выражено тремя разными способами

$$d(hkl) = \frac{a}{h} \cos(\alpha) = \frac{b}{k} \cos(\beta) = \frac{c}{l} \cos(\gamma) \quad (4.23)$$

Скалярное произведение  $(Ds \mathbf{a})$ , пользуясь соотношениями (4.22) и (4.23), можно переписать в следующем виде:

$$(Ds \mathbf{a}) = 2a \sin(\theta) \cos(\alpha) = 2 d(hkl) h \sin(\theta) \quad (4.24)$$

Подставляя последнее выражение в первое условие Лауэ (4.20), получим:

$$2 d(hkl) \sin(\theta) = n \lambda \quad (4.25)$$

где  $n$  – целое положительное число.

Уравнение (4.25) представляет собой хорошо известный закон Вульфа-Брэгга. Параметр  $n$  называется порядком отражения. Таким образом, формирование РДМ может быть интерпретировано как зеркальное отражение рентгеновских лучей от семейств узловых плоскостей облучаемого кристалла.

Угол рассеяния, удовлетворяющий уравнению (4.25), называется углом Брэгга и далее обозначается  $\theta_B$ .

### 4.3. Построение Эвальда.

Согласно второй основной теореме решетчатой кристаллографии, межплоскостное расстояние  $d(hkl)$  обратно пропорционально модулю вектора обратной решетки  $\mathbf{H}_{hkl}$ , который перпендикулярен семейству узловых плоскостей  $(hkl)$ . Это позволяет условия дифракции (4.20) и (4.25) записать в виде эквивалентного уравнения

$$D\mathbf{s} = \lambda \mathbf{H}_{hkl} \quad (4.26)$$

Вектор  $\mathbf{H}_{hkl}$  определяет узел обратной решетки  $(hkl)$  и выражается через базисные векторы обратной решетки

$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (4.27)$$

Уравнение дифракции (4.26) наглядно иллюстрируется построением Эвальда в обратном пространстве. На рис.4.5 узлы обратной решетки изображены кружочками.

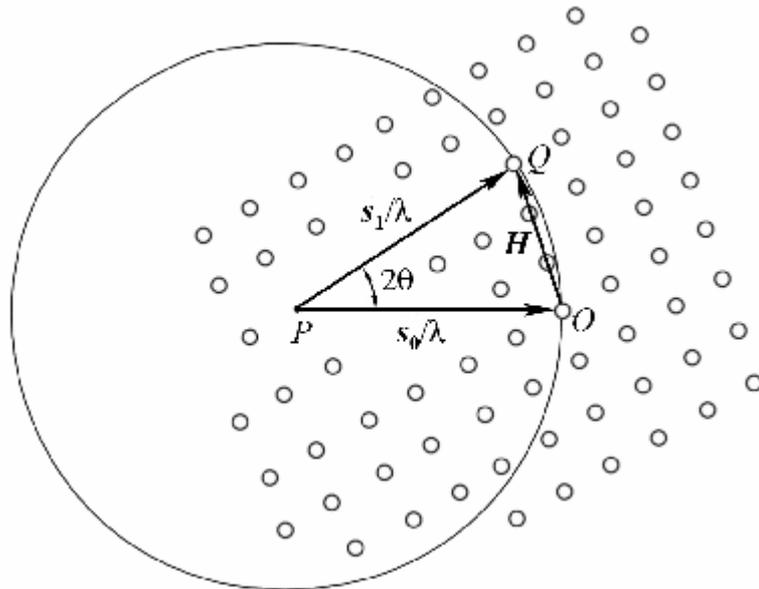


Рис.4.5. Сфера Эвальда.

$O$  - нулевой узел обратной решетки (начало координат обратного пространства),  $\mathbf{H}$  - вектор обратной решетки, удовлетворяющий уравнению (4.28),  $2\theta$  - угол рассеяния,  $P$  - центр сферы, радиус сферы  $1/\lambda$ .

Уравнение (4.26) перепишем в виде:

$$\mathbf{s}_1/\lambda = \mathbf{H}_{hkl} + \mathbf{s}_0/\lambda \quad (4.28)$$

В обратном пространстве от начала координат обратной решетки (от точки  $O$ ) отложим отрезок длиной  $1/\lambda$  в направлении, противоположном вектору  $\mathbf{s}_0$ . Получим некоторую точку  $P$  обратного пространства. Вектор  $PO$ , очевидно, равен вектору  $\mathbf{s}_0$ . Опишем вокруг

точку  $P$  сферу радиуса  $1/\lambda$ , называемую сферой Эвальда. Пусть на сферу попадет ещё один узел  $Q$  (кроме нулевого  $O$ ). При этом вектор  $PQ$  представляет собой вектор  $s_1/\lambda$ , который обеспечивает выполнение уравнения (4.28). Иначе говоря, в этом случае существует определенный вектор обратной решетки  $H_{hkl}$ , который удовлетворяет уравнению (4.28).

Таким образом, если сфера Эвальда пересекает, кроме нулевого узла  $O$ , ещё хотя бы один узел обратной решетки  $Q$ , то формируется дифракционный пучок, распространяющийся в направлении вектора, проведенного из центра сферы Эвальда в узел обратной решетки  $Q$ . Вышеизложенная геометрическая процедура называется построением Эвальда.

Анализ схемы на рис.4.5 позволяет сделать вывод, что вообще говоря, с каждым узлом обратной решетки связан возможный акт дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, причем направление дифрагированной волны определяется условиями Лауэ с помощью построения Эвальда.

Заметим, что при некоторых направлениях первичной рентгеновской волны, которая задается вектором  $s_0$ , на сфере Эвальда может находиться только нулевого узла  $O$ . Это означает, что при данной ориентации кристаллического образца относительно вектора направления  $s_0$  невозможно образование дифракционного пучка посредством конструктивной интерференции всех вторичных волн, рассеянных атомами кристалла. В таких случаях для возникновения РДМ требуются изменения в геометрии эксперимента. В частности, используется метод, заключающийся в постепенном повороте исследуемого образца вокруг направления, заданного вектором  $s_0$ .

Положение произвольной точки обратного пространства можно задать с помощью ее радиус-вектора

$$\mathbf{H} = \xi \mathbf{a}^* + \eta \mathbf{b}^* + \zeta \mathbf{c}^* \quad (4.29)$$

где  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  – базисные векторы обратной решетки,  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  – безразмерные координаты точки обратного пространства, выраженные в долях модулей соответствующих векторов  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ .

Рассмотрим ситуацию, когда на рис.4.5 вектор  $s_1/\lambda$  несколько отклоняется и его конец не совмещается ни с одним узлом обратной решетки. Тогда справедливо векторное равенство

$$s_1/\lambda = \mathbf{H} + s_0/\lambda$$

но вектор точки обратного пространства  $\mathbf{H}$  уже не является вектором обратной решетки.

Используя соотношения между базисами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  и  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ , а также принимая во внимание последнее уравнение, выразим аргументы  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3$  функции Лауэ (4.16) через координаты обратного пространства:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{D}\mathbf{s} \cdot \mathbf{a}) = \pi\xi, \\ \Psi_2 &= \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{D}\mathbf{s} \cdot \mathbf{b}) = \pi\eta, \\ \Psi_3 &= \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{D}\mathbf{s} \cdot \mathbf{c}) = \pi\zeta\end{aligned}\quad (4.30)$$

Тогда функция Лауэ (4.16) представится в следующей форме:

$$\mathcal{F} = \frac{\sin^2(N_1\pi\xi)}{\sin^2(\pi\xi)} \frac{\sin^2(N_2\pi\eta)}{\sin^2(\pi\eta)} \frac{\sin^2(N_3\pi\zeta)}{\sin^2(\pi\zeta)} \quad (4.31)$$

Эта непрерывная периодическая функция в обратном пространстве, которая достигает максимумов, равных  $N^2$ , когда все три координаты  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  принимают целочисленные значения, т.е. во всех узлах обратной решетки.

Подстановка функции (4.31) в (4.8) дает выражение интенсивность рассеянного излучения:

$$I = \left( \frac{A_1}{R} \right)^2 \frac{\sin^2(N_1\pi\xi)}{\sin^2(\pi\xi)} \frac{\sin^2(N_2\pi\eta)}{\sin^2(\pi\eta)} \frac{\sin^2(N_3\pi\zeta)}{\sin^2(\pi\zeta)} \quad (4.32)$$

Это функциональная зависимость дает значения интенсивности  $I$  не только в узлах обратной решетки, но и во всех точках обратного пространства.

Условия Лауэ выполняются, когда все три координаты  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  принимают целочисленные значения, при этом интенсивность рассеянного излучения принимает максимально возможные значения. Однако, функция (4.32) положительна не только в узлах обратной решетки, но и во всем обратном пространстве, исключая точки нулей. Существенно большие значения интенсивности  $I$  принимает в узлах обратной решетки и их окрестностях, которые ограничены положением первых нулей. Иначе говоря, дифракционный пучок не является бесконечно тонким лучом. Размеры РДМ в обратном пространстве по координатам  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  характеризуется размерами порядка  $\pm 1/N_1$ ,  $\pm 1/N_2$ ,  $\pm 1/N_3$  соответственно. Отсюда следует важный вывод, что ширина дифракционного пучка определяется размерами дифрагирующего кристалла.

Для оценки угловой ширины РДМ можно воспользоваться соотношениями (4.30), и записать равенство

$$\delta(Ds) a / \lambda = \delta(\xi)$$

Где символом обозначена функция вычисления разброса аргумента. Так как направление первичного рентгеновского луча фиксировано, то  $\delta(Ds) = \delta(Ds_1)$ . Следовательно, величина

$$\delta(s_1) = \delta(\xi) \lambda/a = (\lambda/a) / N_1 \quad (4.33)$$

является оценкой угловой ширины рентгеновского рефлекса.

Если длина волны рентгеновского излучения порядка длины элементарной трансляции, то числа  $1/N_1$ ,  $1/N_2$ ,  $1/N_3$  дают угловую ширину РДМ, выраженную в радианах. Следовательно, для маленького кристаллического образца размером около микрона ширина РДМ должна составлять доли угловой минуты. Для образцов размером  $\sim 1$  мм ширина рентгеновского рефлекса в  $10^3$  раз меньше.

На практике, однако, угловая ширина РДМ определяется в первую очередь телесным углом окна детектора, вершиной которого является рассеивающий объект.

#### 4.4. Структурная амплитуда

Первый множитель в выражении (4.32) для интенсивности РДМ – квадрат амплитуды  $A_1^2$  – существенно зависит от рассеивающей способности источника вторичных рентгеновских волн. В кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей в качестве рассеивающего центра выбирается обычно элементарная ячейка кристалла. Удобство такого выбора основано на трансляционной симметрии кристалла.

Если элементарная ячейка примитивна и содержит один атом, то его рассеивающая способность определяется атомным фактором (2.11) для данного химического элемента (см. раздел 2.2 главы 2). В этих случаях амплитуда рассеянной волны  $A_1$  содержит в качестве множителя атомный фактор  $f(\theta)$ , величина которого зависит от угла рассеяния. Используя (2.10) и (2.12), можно записать соотношение

$$\left( \frac{A_1}{R} \right)^2 = I_0 \left( \frac{r_e}{R} \right)^2 f^2(\theta) C_p \quad (4.34)$$

где  $C_p$  – поляризационный фактор. Для неполяризованного первичного излучения величина  $C_p$ , как было получено в главе 2, равна  $(1 + \cos^2(2\theta)) / 2$ . В случае линейно поляризованного излучения  $C_p = 1$ , если вектор электрического поля  $\mathbf{E}$  волны перпендикулярен плоскости отражения, и  $C_p = \cos^2(2\theta)$ , если вектор  $\mathbf{E}$  лежит в плоскости отражения.

Если же элементарная ячейка содержит несколько атомов, необходимо учесть интерференцию волн, рассеянных различными атомами ячейки. Для вычисления

интенсивности, регистрируемой детектором, в такой ситуации следует при вычислении суммарного возмущения (4.7) дополнительно просуммировать амплитуды волн, рассеянных отдельными атомами элементарной ячейки.

Возьмем для простоты выражений элементарную ячейку, содержащую нулевой узел и совместим его с одним из атомов. Вычислим разность фаз вторичных волн, рассеянных «нулевым» атомом и каким-либо другим (принадлежащим той же элементарной ячейке), координаты которого заданы радиус-вектором  $\mathbf{r}_g$ . Из рис.4.2 следует, что разность фаз этих волн, рассеянных в направлении вектора  $\mathbf{s}_1$ , выражается формулой, идентичной (4.4)

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{Ds} \mathbf{r}_g, \quad (4.35)$$

Сложение амплитуд волн, рассеянных атомами всех элементарных ячеек, даст в выражении (4.7) дополнительную внутреннюю сумму

$$\sum_{g=1}^{N_U} f_g \exp[-i k_0 (\mathbf{Ds} \mathbf{r}_g)] \quad (4.36)$$

где  $f_g$  – атомный фактор  $g$ -го атома. Суммирование происходит по всем  $N_U$  атомам элементарной ячейки.

Скалярное произведение в показателях экспонент (4.36) можно преобразовать, используя (4.26) и (3.2)

$$k_0 (\mathbf{Ds} \mathbf{r}_g) = 2\pi (hx_g + ky_g + lz_g) \quad (4.37)$$

где  $x_g, y_g, z_g$  – координаты  $g$ -го атома элементарной ячейки, деленные на модули соответствующих базисных векторов  $a, b, c$ .

В результате регистрируемая интенсивность получит вид;

$$I = I_0 \left( \frac{r_e}{R} \right)^2 \mathfrak{E} F^2 C_p \quad (4.38)$$

где множитель  $F$  называется структурной амплитудой

$$F = \sum_{g=1}^{N_U} f_g \exp[2\pi i (hx_g + ky_g + lz_g)] \quad (4.39)$$

При вычислении интенсивности (4.38) суммирование экспонент по узлам кристаллической решетки и по атомам элементарной ячейки является независимым. Следовательно, вид интерференционной функции Лауэ не зависит от количества атомов в ячейке, а определяется пространственным распределением узлов кристаллической

решетки (4.1). Таким образом, наличие нескольких атомов в элементарной ячейке в принципе не должно влиять на расположение в пространстве дифракционных максимумов рассеянного рентгеновского излучения. Однако величина структурной амплитуды  $F$  существенно влияет на интенсивность рентгеновских рефлексов.

В частности, взаиморасположение атомов в элементарной ячейке может быть таким, что для определенного множества троек индексов  $(hkl)$  структурная амплитуда  $F$  равняется нулю.

Например, в кристаллах с объемноцентрированной кристаллической решеткой при нечетной сумме индексов  $h+k+l$  структурная амплитуда  $F$  равна нулю. Это означает, что в дифракционной картине рассеянного рентгеновского излучения отсутствуют РДМ с нечетной суммой индексов. Выше указывалось, что каждому узлу обратной решетки, вообще говоря, соответствует рентгеновский рефлекс. Теперь мы получили уточнение, что определенная симметрия кристаллической структуры может привести к «занулению» интенсивности некоторых РДМ. Это явление в рентгеноструктурном анализе называется погасанием рентгеновских рефлексов.

#### **4.5. Интегральная интенсивность рентгеновских рефлексов**

Выражение для регистрируемой интенсивности рассеянных рентгеновских лучей (4.38), строго говоря, справедливо для кристаллических образцов с линейными размерами не более 0,1 микрона. При больших размерах следует учитывать эффекты интерференции первичной волны с рассеянными.

На практике исследуемые кристаллические образцы имеют размеры не менее 0,1 миллиметра. Но в то же время, множество природных и синтезированных кристаллов являются мозаичными. Такие кристаллы состоят из отдельных монокристаллических блоков малого размера. Блоки разориентированы относительно друг друга на малые углы, причем углы разориентировки обычно лежат в пределах от долей угловой минуты до долей градуса. Разброс углов разориентировки приближенно описывается функцией Гаусса.

Диаметр пучка первичных рентгеновских лучей обычно таков, что одновременно подвергается облучению множество блоков мозаичного кристалла.

Геометрия регистрации рассеянных рентгеновских лучей обычно такова, что апертура окна детектора значительно больше угловой ширины РДМ (4.33). Это означает, что одновременно в детектор попадает излучение, рассеянное множеством блоков. При этом из-за разориентировки блоков, на каждый из них первичные рентгеновские лучи падают

под несколько различными углами. Если исследуемый кристаллический образец поворачивать вокруг оси, перпендикулярной плоскости отражения, в малом интервале углов рассеяния  $[\theta_B - \Delta\theta ; \theta_B + \Delta\theta]$  в окрестностях угла Брэгга  $\theta_B$ , то при каждом угле рассеяния из указанного интервала хотя бы один блок будет находиться в отражающем положении, т.е. для него будут выполняться условия (4.20) или (4.25). Из-за хаотического расположения блоков, рассеянное ими излучение является некогерентным. Если в детектор одновременно попадает излучение, рассеянное несколькими блоками, то регистрируемая интенсивность равна сумме интенсивностей, рассеянных отдельными блоками.

Пусть кристаллический образец состоит из одного идеального блока и на него падает плоская рентгеновская монохроматическая волна. Если блок находится в отражающем положении (т.е. выполняются условия дифракции), то он даст дифракционный пучок, слегка расходящийся из-за малого размера блока. Если изменить угол падения первичного пучка, то условия дифракции (4.20) или (4.25) нарушаются. Но так как рентгеновский рефлекс представляет собой не абсолютно тонкий луч, а слабо расходящийся пучок, то при малом нарушении условий дифракции регистрируемая детектором интенсивность не упадет до нуля, а значительно уменьшается. Если угол рассеяния  $\theta$  совпадает с брэгговским  $\theta_B$ , то интенсивность рентгеновского рефлекса достигает максимума. При постепенном отклонении угла  $\theta$  от  $\theta_B$ , интенсивность РДМ монотонно уменьшается.

Кроме того, следует учесть, расходящийся пучок рассеянного излучения заполняет не плоский, а телесный угол. Для его описания плоскость, содержащую единичный вектор падающей волны  $s_0$  и нормаль  $n$  к отражающей плоскости, назовем плоскостью падения. Тогда можно сказать, что из-за конечного углового размера рентгеновского рефлекса единичный вектор рассеянной волны  $s_1$  может отклоняться от плоскости падения на малые углы. Таким образом, из-за угловой ширины РДМ вектор рассеянной волны  $s_1$  не обязательно должен удовлетворять условиям Лауэ (4.20), но и может отклоняться на малые углы, как в плоскости падения, так и от неё.

Интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных мозаичным кристаллом и регистрируемых детектором, может быть выражена определенным интегралом:

$$I_R = \frac{I_0}{\Delta\Omega_0} \int_{\Delta\Omega_0} \rho_i d\Omega \quad (4.40)$$

где телесный угол  $\Delta\Omega_0$  определяется апертурой входного окна детектора.

Подынтегральная функция  $\rho_i$  является по смыслу коэффициентом отражения кристалла при его определенной ориентировке относительно первичного пучка рентгеновских лучей. Очевидно, что

$$\rho_i = \int_{\Delta\Omega} I R^2 d\Omega \quad (4.41)$$

где интенсивность  $I$  определяется выражением (4.38), а интегрирование проводится по телесному углу  $\Delta\Omega$ , в котором распространяется рассеянный пучок рентгеновских лучей при фиксированной ориентировке кристаллического образца относительно падающего пучка.

Интеграл

$$R_I = \int_{\Delta\Omega} \rho_i d\Omega \quad (4.42)$$

называется интегральным коэффициентом отражения или интегральной интенсивностью РДМ.

Из сравнения выражений (4.41), (4.42) и (4.38) следует, что для вычисления интегрального коэффициента отражения  $R_I$  необходимо проинтегрировать функцию Лауэ по всевозможным направлениям рассеянного рентгеновского луча в окрестности дифракционного максимума.

Введем систему координат, оси которой  $x$ ,  $y$ ,  $z$  направлены вдоль векторов элементарных трансляций  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ . Пусть на кристаллический образец падает плоская монохроматическая волна, причем угол между единичным вектором  $\mathbf{s}_0$  и отражающей плоскостью составляет  $\theta_B + \alpha$ . Рассмотрим отраженную волну с единичным вектором  $\mathbf{s}_1$ , который отклоняется от плоскости падения. В выбранной системе координат плоскости падения совпадает с плоскостью  $XY$ . Обозначим  $\theta_B + \beta$  угол между проекцией вектора  $\mathbf{s}_1$  на плоскость падения и осью  $X$ , и  $\gamma$  – угол между вектором  $\mathbf{s}_1$  и плоскости падения (см.рис.4.6). Так как кристалл находится в отражающем положении (окно детектора не выведено из раствора дифракционного пучка) то все три угла  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – малые.

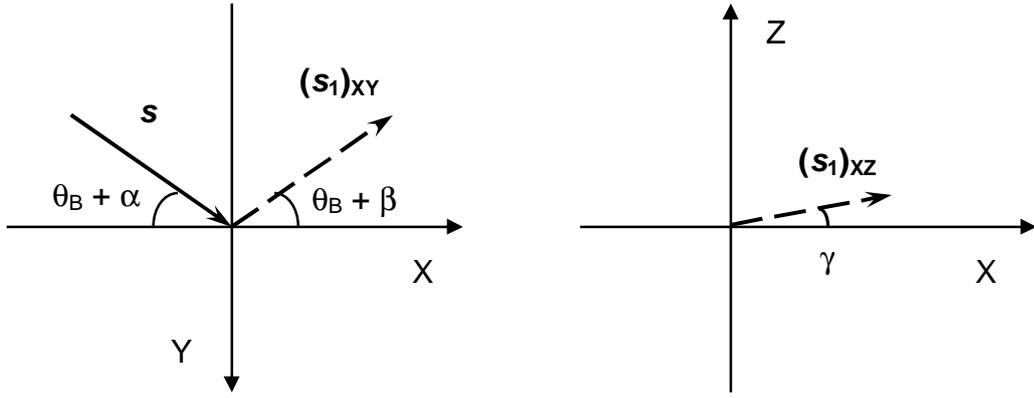


Рис.4.6. Геометрическая схема взаиморасположения падающего и рассеянного рентгеновских лучей при малом нарушении условий Лауэ.

Штриховыми стрелками  $(s_1)_{XY}$  и  $(s_1)_{XZ}$  обозначены компоненты разложения вектора  $s_1$  на плоскости  $XY$  и  $XZ$ .

Используя рис.4.6, запишем проекции единичных векторов  $s_0$  и  $s_1$  на оси выбранной системы координат.

$$s_0 : [\cos(\theta_B + \alpha); \sin(\theta_B + \alpha); 0] , \quad (4.43)$$

$$s_1 : [\cos(\theta_B + \beta); -\sin(\theta_B + \beta); \sin(\gamma)] . \quad (4.44)$$

Подставляя функцию (4.38) в формулу (4.41), и используя (4.42) , запишем выражение для вычисления интегрального коэффициента отражения

$$R_I = \int_{\Delta\Omega} \left( \frac{r_e}{R} \right)^2 \mathfrak{L}(s_0, s_1) F^2 C_p d\alpha d\beta d\gamma \quad (4.45)$$

где телесный угол  $\Delta\Omega$ , как и выше, задает угловой размер расходящегося пучка рентгеновского рефлекса. Функция Лауэ, стоящая под интегралом (4.45), существенно зависит от направлений векторов  $s_0$  и  $s_1$ . Возьмем для функции Лауэ представление (4.16) и выразим ее аргументы  $\Psi_1$  ,  $\Psi_2$  ,  $\Psi_3$  через проекции (4.43) и (4.44) :

$$\Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{D} \mathbf{s} \mathbf{a}) = \frac{\pi}{\lambda} a [\cos(\theta_B + \beta) - \sin(\theta_B + \alpha)] , \quad (4.46)$$

$$\Psi_2 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{D} \mathbf{s} \mathbf{b}) = \frac{\pi}{\lambda} b [\cos(\theta_B + \beta) + \sin(\theta_B + \alpha)] , \quad (4.47)$$

$$\Psi_3 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{D} \mathbf{s} \mathbf{c}) = \frac{\pi}{\lambda} c \sin(\gamma) \quad (4.48)$$

Тригонометрические функции сумм в (4.46) и (4.47) расписываются по известным формулам. Далее синусы малых углов заменяются самими углами, а косинусы полагаются приближенно равными единице. Тогда выражения (4.46) – (4.47) значительно упростятся:

$$\Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda} a (\alpha - \beta) \sin(\theta_B), \quad (4.49)$$

$$\Psi_2 = \frac{\pi}{\lambda} b (\alpha + \beta) \cos(\theta_B), \quad (4.50)$$

$$\Psi_3 = \frac{\pi}{\lambda} c \gamma \quad (4.52)$$

Интегрирование в (4.45) по углам  $\alpha, \beta, \gamma$  целесообразно заменить интегрированием по переменным  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3$ . При замене переменных подынтегральное выражение необходимо разделить на следующий якобиан:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3)}{\partial(\alpha, \beta, \gamma)} &= \begin{vmatrix} \frac{\partial\Psi_1}{\partial\alpha} & \frac{\partial\Psi_1}{\partial\beta} & \frac{\partial\Psi_1}{\partial\gamma} \\ \frac{\partial\Psi_2}{\partial\alpha} & \frac{\partial\Psi_2}{\partial\beta} & \frac{\partial\Psi_2}{\partial\gamma} \\ \frac{\partial\Psi_3}{\partial\alpha} & \frac{\partial\Psi_3}{\partial\beta} & \frac{\partial\Psi_3}{\partial\gamma} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\pi}{\lambda} a \sin(\theta_B) & -\frac{\pi}{\lambda} a \sin(\theta_B) & 0 \\ \frac{\pi}{\lambda} b \cos(\theta_B) & \frac{\pi}{\lambda} b \cos(\theta_B) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\pi}{\lambda} c \end{vmatrix} = \\ &= \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^3 abc \sin(2\theta_B) \end{aligned} \quad (4.53)$$

Произведение  $abc$  представляет собой объем  $V_U$  элементарной ячейки исследуемого кристалла.

При вычисления интеграла (4.45) следует учесть, что функция Лауэ заметно отличается от нуля малой окрестности узла обратной решетки. Следовательно, в выражения поляризационного множителя и атомных факторов можно подставить вместо угла рассеяния точное значение угла Брэгга и вынести эти выражения из-под знака интеграла

$$\begin{aligned} R_I &= r_e^2 F^2 C_p \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^3 \frac{1}{V_U \sin(2\theta_B)} \times \\ &\times \iiint \frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2(\Psi_1)} \frac{\sin^2(N_2\Psi_2)}{\sin^2(\Psi_2)} \frac{\sin^2(N_3\Psi_3)}{\sin^2(\Psi_3)} d\Psi_1 d\Psi_2 d\Psi_3 \end{aligned} \quad (4.54)$$

Тройной интеграл (4.54) распадается на произведение трех независимых интегралов

$$\iiint \frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2(\Psi_1)} \frac{\sin^2(N_2\Psi_2)}{\sin^2(\Psi_2)} \frac{\sin^2(N_3\Psi_3)}{\sin^2(\Psi_3)} d\Psi_1 d\Psi_2 d\Psi_3 =$$

$$= \int \frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2(\Psi_1)} d\Psi_1 \int \frac{\sin^2(N_2\Psi_2)}{\sin^2(\Psi_2)} d\Psi_2 \int \frac{\sin^2(N_3\Psi_3)}{\sin^2(\Psi_3)} d\Psi_3 \quad (4.55)$$

Как было установлено выше, число узлов  $N_1$  очень велико. Следовательно, используя характер подынтегральной функции в первом интеграле, можно величину  $\sin^2(\Psi_1)$  заменить на  $\Psi_1^2$  и расширить пределы интегрирования на бесконечный диапазон  $(-\infty, \infty)$ . Тогда этот интеграл сводится к хорошо известному

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\Psi_1^2} d\Psi_1 = \pi N_1$$

Два других интеграла в (4.55) вычисляются аналогично. Таким образом, интегральный коэффициент отражения получает вид:

$$R_I = r_e^2 F^2 C_p \frac{\lambda^3}{V_U \sin(2\theta_B)} N_1 N_2 N_3 \quad (4.56)$$

Обозначим  $V_C$  – объем кристаллического образца,  $n_U$  – количество элементарных ячеек в единице объема кристалла. Тогда последнее выражение можно записать в следующем виде:

$$R_I = r_e^2 F^2 C_p \frac{n_U^2 \lambda^3}{\sin(2\theta_B)} V_C \quad (4.57)$$

Хотя вышеприведенные вычисления были проделаны для идеального кристаллического блока, полученная формула (4.57) пригодна и для мозаичного кристалла, так как для такого кристалла интенсивности рассеяния отдельными блоками складываются. В таком случае величина  $V_C$  представляет собой облучаемый объем образца.

Формула (4.57) нуждается в поправках, если размеры мозаичного кристалла таковы, что нельзя пренебречь поглощением рентгеновских лучей в исследуемом образце.

## ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИФРАКЦИЮ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

### 5.1. Влияние теплового движения атомов на интенсивность рентгеновских рефлексов

Пространственное распределение электрического заряда в кристалле описывается непрерывной функцией точки  $\rho(\mathbf{r})$ . Эту функцию электронной плотности можно представить как сумму квадратов модулей волновых заполненных одноэлектронных стационарных состояний, усредненную по тепловым колебаниям атомных ядер и умноженную на заряд электрона.

Тепловые колебания атомов кристалла около своего положения равновесия приводят к некоторому размытию пространственного распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  по сравнению с аналогичной функцией для неподвижных атомов. Размытие электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  эквивалентно увеличению эффективного радиуса атома, что в свою очередь влечет более резкому спаду зависимости атомного фактора с ростом угла рассеяния.

Положения неподвижных атомов, находящихся в равновесие, характеризуются радиус векторами  $\mathbf{r}_j$ . Для сокращения ниже следующих математических преобразований сначала рассмотрим кристалл с примитивной решеткой Бравэ. Тогда узлы кристаллической решетки можно совместить с атомами, координаты которых будут связаны векторами трансляций (4.1).

Пусть в момент рассеяния рентгеновской волны  $j$ -й атом был смещен из положения равновесия на вектор  $\mathbf{u}_j$ . Тогда радиус вектор этого атома представится суммой

$$\mathbf{r}_j' = \mathbf{r}_j + \mathbf{u}_j. \quad (5.1)$$

Запишем амплитуду рентгеновской волны, рассеянной кристаллическим образцом, отнесенную к амплитуде волны, рассеянной одним атомом, в виде

$$\frac{A}{A_1} = \sum_j \exp[i k_0 (\mathbf{D} \mathbf{s} \mathbf{r}_j')] \quad (5.2)$$

Суммирование проводится по всем атомам кристаллического образца.

Тогда интенсивность излучения, рассеянного исследуемым образцом, отнесенная к интенсивности излучения, рассеянного одним атомом, может быть записана в виде двойной суммы

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_1} &= \sum_j \sum_{j'} \exp[i k_0 (\mathbf{Ds} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}))] = \\ &= \sum_j \sum_{j'} \exp[i k_0 (\mathbf{Ds} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}))] \exp[i k_0 (\mathbf{Ds} (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'}))] \end{aligned} \quad (5.2)$$

Необходимо учитывать, что период тепловых колебаний атомов много больше периода колебаний электромагнитной волны. Следовательно, в каждом акте рассеяния атом можно полагать неподвижным, т.е. пренебрегать эффектом Доплера. С другой стороны, время наблюдения много больше периода колебаний атомов, поэтому необходимо усреднить интенсивность рассеянного излучения по всевозможным конфигурациям векторов смещений  $\mathbf{u}_j$ . Для этого достаточно провести усреднение второй экспоненты в выражении (5.2) Обозначив аргумент

$$p_j = k_0 (\mathbf{Ds} (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'})), \quad (5.3)$$

разложим экспоненту в ряд и будем усреднять почленно:

$$\langle \exp[i k_0 (\mathbf{Ds} (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'}))] \rangle = \langle \exp(ip_j) \rangle = 1 + i \langle p_j \rangle - \frac{\langle p_j^2 \rangle}{2} - i \frac{\langle p_j^3 \rangle}{3!} + \dots \quad (5.4)$$

Среднее значение каждого нечетного члена равно нулю. Тогда сумма (5.4) приводится к следующему выражению:

$$\langle \exp(ip_j) \rangle = 1 - \frac{\langle p_j^2 \rangle}{2} + \frac{\langle p_j^4 \rangle}{4!} - \dots = \exp(-\langle p_j^2/2 \rangle) \quad (5.5)$$

Теперь вычислим среднее значение квадрата величины  $p_j$ , используя (4.22) :

$$\langle p_j^2 \rangle = [k_0 (\mathbf{Ds} (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'}))]^2 \rangle = k_0^2 \langle (u_{jS})^2 + (u_{j'S})^2 - 2 u_{jS} u_{j'S} \rangle 4 \sin^2(\theta) \quad (5.6)$$

где  $u_{jS}$  и  $u_{j'S}$  – проекции векторов  $\mathbf{u}_j$  и  $\mathbf{u}_{j'}$  на направление вектора  $\mathbf{Ds}$ . Среднеквадратичные смещения  $\langle (u_{jS})^2 \rangle$  и  $\langle (u_{j'S})^2 \rangle$  в направлении вектора  $\mathbf{Ds}$  у всех атомов одинаковы и далее обозначаются  $u_S^2$ .

Если бы смещения отдельных атомов были бы независимы, то среднее  $\langle u_{jS} u_{j'S} \rangle$  равнялось бы нулю при  $j \neq j'$ , и  $\langle u_{jS} u_{j'S} \rangle = u_S^2$  при  $j = j'$ . Тогда бы относительная интенсивность рассеянного излучения (5.2) свелась бы к выражению:

$$\frac{I}{I_1} = N + \exp(-p^2/2) \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j' \neq j}}^N \exp[i k_0 (\mathbf{Ds} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}))] , \quad (5.7)$$

где  $N$  – количество атомов в облучаемом образце, а величина

$$p^2 = 32 \pi^2 u_s^2 \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2} \quad (5.8)$$

не зависит от номеров атомов.

Прибавляя и вычитая  $N \exp(-p^2/2)$  к выражению (5.7) получим относительную интенсивность рассеянного излучения (5.2) в виде:

$$I / I_1 = \mathcal{E} \exp(-p^2/2) + N [1 - \exp(-p^2/2)] \quad (5.9)$$

где  $\mathcal{E}$  – функция Лауэ (4.9).

Первый член выражения (5.9) дает относительную интенсивность рентгеновского рефлекса (селективного максимума) при учете случайных смещений атомов из-за теплового движения. Видно, что за счет смещений атомов из положений равновесия интенсивность РДМ ослабляется пропорционально множителю

$$\exp[-16 \pi^2 u_s^2 \sin^2(\theta) / \lambda^2] \quad (5.10)$$

Второй член в (5.9) характеризует диффузное рассеяние рентгеновских лучей, которое порождается независимыми смещениями атомов из положений равновесия. Видно, что интенсивность диффузного рассеяния пропорциональна количеству атомов в рассеивающем образце и монотонно увеличивается с ростом угла рассеяния  $\theta$  и среднеквадратичного смещения атомов  $u_s^2$ .

Однако межатомные взаимодействия приводят к тому, что при тепловом движении смещения отдельных атомов не являются независимыми. Следовательно, среднее от произведения смещений не равно нулю  $\langle u_{jS} u_{j'S} \rangle \neq 0$ , а зависит от взаиморасположения атомов. Тогда в выражении (4.22) для среднего значения квадрата величины  $p_j$  появится еще один член:

$$\langle p_j^2 \rangle = 8 k_0^2 \sin^2(\theta) [ u_s^2 - \langle u_{jS} u_{j'S} \rangle ] \quad (5.11)$$

Соответственно экспоненциальный множитель (5.5) представится произведением экспонент:

$$\exp[-\langle p_j^2 / 2 \rangle] = \exp[-p^2 / 2] \cdot \exp[-16 \pi^2 \langle u_{jS} u_{j'S} \rangle \sin^2(\theta) / \lambda^2] \quad (5.12)$$

где  $p^2$  выражается формулой (5.8).

В теории твердого тела зависимые колебания атомов описываются в виде совокупности упругих волн. В рамках этой теории показано, что при обычных условиях среднее  $\langle u_{jS} u_{j'S} \rangle$  существенно меньше величины  $u_s^2$ . Тогда вторую экспоненту в (5.11) можно разложить ряд Тейлора по параметру  $\langle u_{jS} u_{j'S} \rangle$  и ограничиться линейным членом. Тогда получим

$$\exp[-\langle p_j^2 / 2 \rangle] = \exp(-p^2 / 2) [ 1 + 16 \pi^2 \langle u_{jS} u_{j'S} \rangle \sin^2(\theta) / \lambda^2 ] \quad (5.13)$$

Следовательно, в рассматриваемом случае относительная интенсивность рассеянного излучения (5.2) запишется в следующем виде:

$$\frac{I}{I_1} = \mathcal{L} \exp(-p^2/2) + \exp(-p^2/2) \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N 4 k_0^2 \sin^2(\theta) \langle u_{js} u_{j's} \rangle \exp[i k_0 (\mathbf{D}s (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}))] \quad (5.14)$$

Первый член, как и в (5.9), характеризует интенсивность РДМ. Множитель при функции Лауэ часто записывается в форме

$$\exp(-2M), \quad (5.15)$$

где показатель  $M$  равен

$$M = 8 \pi^2 u_s^2 \sin^2(\theta) / \lambda^2 \quad (5.16)$$

Множитель (5.15) часто называют тепловым фактором, так как он описывает ослабление интенсивности рентгеновских рефлексов из-за тепловых колебаний атомов кристалла. С ростом температуры кристалла среднеквадратичное смещение  $u_s^2$  возрастает, а тепловой фактор (5.15) и следовательно, относительная интенсивность РДМ (5.14) убывает.

Для кристаллов кубической сингонии множитель (5.15) имеет вид

$$M = \frac{8}{3} \pi^2 \langle u^2 \rangle \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2} \quad (5.17)$$

так как среднеквадратичные смещения атомов в кубических кристаллах во всех направлениях одинаковы и  $u_s^2 = \langle u^2 \rangle / 3$ , где  $\langle u^2 \rangle$  является результатом усреднения величин  $(u_{js})^2$  по всевозможным направлениям вектора  $\mathbf{D}s$  в пространстве.

Тепловые колебания атомов в кристалле описываются системой нормальных волн, т.е. совокупностью фононов. Вообще говоря, в кристаллах существует дисперсия фононов, т.е. зависимость частоты от скорости распространения упругой волны.

Мы пока ограничимся рассмотрением кристаллов кубической сингонии. В приближенной теории дисперсией фононов в кубических кристаллах можно пренебречь и только различать скорости распространения продольных и поперечных волн. Существует минимальная длина волны фонона, равная  $\Lambda_{\min} = 2a$ , где  $a$  - период кубической кристаллической решетки.

Следует понимать, что хотя колебания соседних атомов взаимосвязаны, нормальные волны (фононы) являются независимыми. Поэтому смещение  $j$ -го атома может быть выражено двойной суммой

$$\mathbf{u}_j = \sum_k \sum_q \mathbf{a}_{kq} \cos[\omega_{kq} t - (\mathbf{r}_j \mathbf{K}_{kq}) + \phi_{kq}] \quad (5.18)$$

где  $\mathbf{a}_{kq}$  – амплитуда нормальной волны с частотой  $\omega_{kq}$ , волновым вектором  $\mathbf{K}_{kq}$  и начальной фазой  $\phi_{kq}$ . Индекс поляризации  $q$  принимает 3 разных значения, соответствующие двум независимым поперечным и одной продольной моде. Суммирование проводится по всевозможным фононам.

Кинетическая энергия всех колеблющихся атомов кристаллического образца равняется

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N m_a \dot{\mathbf{u}}_j^2 = \frac{1}{2} N m_a \langle \dot{\mathbf{u}}^2 \rangle \quad (5.19)$$

где  $m_a$  – масса атома.

Для вычисления среднеквадратичной величины  $\langle \dot{\mathbf{u}}^2 \rangle$  сначала продифференцируем выражение (5.19):

$$\dot{\mathbf{u}}_j = - \sum_k \sum_q \mathbf{a}_{kq} \omega_{kq} \sin[\omega_{kq} t - (\mathbf{r}_j \mathbf{K}_{kq}) + \phi_{kq}] \quad (5.20)$$

Затем двойную сумму (5.20) возведем в квадрат и усредним по времени. Среднее по времени от квадрата синуса  $\sin^2[\omega_{kq} t - (\mathbf{r}_j \mathbf{K}_{kq}) + \phi_{kq}]$  равно 1/2. Усреднение слагаемых с попарными произведениями синусов с различными индексами  $k$  и  $q$  дадут нули, так как начальные фазы  $\phi_{kq}$  у разных фононов имеют равномерное случайное распределение. Это позволяет при вычислении кинетической энергии (5.19) перейти от суммирования по атомами к суммированию по фононам:

$$E_{kin} = \frac{1}{4} N m_a \sum_k \sum_q \omega_{kq}^2 \langle a_{kq}^2 \rangle \quad (5.21)$$

Согласно теореме вириала полная (кинетическая + потенциальная) энергия системы взаимодействующих частиц вдвое больше кинетической

$$E = 2E_{kin} = \frac{1}{2} N m_a \sum_k \sum_q \omega_{kq}^2 \langle a_{kq}^2 \rangle \quad (5.22)$$

С другой стороны величина (5.22) представляется суммой

$$E = \sum_k \sum_q \langle E_{kq} \rangle \quad (5.23)$$

где  $\langle E_{kq} \rangle$  – средняя энергия, приходящееся на одно нормальное колебание.

Комбинируя (5.22) и (5.23), получаем

$$\langle a_{kq}^2 \rangle = \frac{2\langle E_{kq} \rangle}{Nm_a \omega_{kq}^2} \quad (5.24)$$

Так как среднеквадратичное смещение  $\langle u_{kq}^2 \rangle$  равно половине среднеквадратичной амплитуды  $\langle a_{kq}^2 \rangle$ , то

$$\langle u_{kq}^2 \rangle = \frac{\langle E_{kq} \rangle}{Nm_a \omega_{kq}^2} \quad (5.25)$$

Систему нормальных колебаний в кристалле можно полагать находящейся в динамическом равновесии, поэтому среднюю энергию  $\langle E_{kq} \rangle$  можно вычислить с помощью распределения Планка:

$$\langle E_{kq} \rangle = \frac{\hbar \omega_{kq}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{kq}}{k_B T}\right) - 1} + \frac{\hbar \omega_{kq}}{2} \quad (5.26)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Следовательно

$$\langle u_{kq}^2 \rangle = \frac{\hbar}{Nm_a \omega_{kq}} \left[ \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{kq}}{k_B T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad (5.27)$$

Чтобы найти искомое среднеквадратичное смещение атома  $\langle u^2 \rangle$  следует просуммировать выражение (5.27) по всем нормальным модам

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\hbar}{Nm_a} \sum_k \sum_q \frac{1}{\omega_{kq}} \left[ \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{kq}}{k_B T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad (5.28)$$

Для вычисления величины  $\langle u^2 \rangle$  необходимо знать спектр колебаний кристаллической решетки, т.е. функцию  $f_U(\omega)$ , определяющую количество нормальных мод в интервале частот от  $\omega$  до  $\omega+d\omega$ . Тогда в формуле (5.28) суммирование можно заменить интегрированием

$$\langle u^2 \rangle = \int_0^{\omega_{\max}} f_U(\omega) u^2(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_{\max}} f_U(\omega) \frac{\hbar}{Nm_a} \left[ \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{kq}}{k_B T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right] \frac{d\omega}{\omega} \quad (5.29)$$

Так как рассматриваемый кристаллический образец содержит  $N$  атомов, то полное число нормальных мод данной системы равно  $3N$  ( $N$  продольных колебаний и  $2N$  поперечных). Следовательно, нормировка функции  $f_U(\omega)$  имеет вид:

$$\int_0^{\omega_{\max}} f_U(\omega) d\omega = 3N \quad (5.30)$$

В фоновой теории, разработанной Дебаем, максимальная частота колебаний определяется уравнением

$$\hbar\omega_{\max} = k_B \Theta \quad (5.31)$$

где  $\Theta$  – характерная величина, называемая температурой Дебая.

Так как в данной теории пренебрегается дисперсией, то плотность частот  $\rho_\omega$  в фазовом пространстве можно полагать постоянной. Это означает, что множество частот в интервале заполняет сферический слой, ограниченный радиусами  $\omega$  и  $\omega+d\omega$ . Иначе говоря, справедливо равенство

$$f_U(\omega) d\omega = 4\pi\omega^2 \rho_\omega d\omega \quad (5.32)$$

Значение постоянной величины  $\rho_\omega$  находится из условия нормировки (5.30) и уравнения (5.32).

$$3N = \int_0^{\omega_{\max}} 4\pi\omega^2 \rho_\omega d\omega = \frac{4}{3} \pi \omega_{\max}^3 \rho_\omega \quad (5.33)$$

Следовательно,

$$\rho_\omega = \frac{9N}{4\pi\omega_{\max}^3} \quad \text{и} \quad f_U(\omega) = \frac{9N\omega^2}{\omega_{\max}^3} \quad (5.34)$$

Таким образом, в рамках теории Дебая функция  $f_U(\omega)$  квадратично растет с частотой нормальной моды. В этой физической картине среднеквадратичное смещение атома равно

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\mathbf{h}}{Nm_a} \frac{9N}{\omega_{\max}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \omega \left[ \frac{1}{\exp\left(\frac{\mathbf{h}\omega_{kq}}{k_B T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right] d\omega \quad (5.35)$$

Выразим максимальную частоту с помощью соотношения (5.31), введем новые обозначения:

$$\hbar\omega / k_B T = \xi, \quad \Theta / T = x, \quad (5.36)$$

и определим функцию Дебая:

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{\exp(\xi) - 1} \quad (5.37)$$

Тогда среднеквадратичное смещение (5.35) выразится через функцию Дебая:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9\mathbf{h}^2}{m_a k_B \Theta_m} \left[ \frac{\Phi(\Theta_m / T)}{\Theta_m / T} + \frac{1}{4} \right]. \quad (5.38)$$

Теперь следует учесть, что продольные и поперечные моды обладают различными скоростями распространения в кристалле. Отсюда следует, что даже при  $\Lambda_{\min} = 2a$  продольные и поперечные моды характеризуются различной максимальной частотой  $\omega_{\max}$  и следовательно, разной температурой Дебая. По этой причине температура Дебая  $\Theta_m$  вычисляется из следующего уравнения:

$$\frac{3}{\Theta_m^2} = \frac{1}{\Theta_l^2} + \frac{2}{\Theta_t^2} \quad (5.39)$$

где  $\Theta_l$  и  $\Theta_t$  – температуры Дебая, определенные для продольных и поперечных мод соответственно.

Подставляя (5.38) в (5.17) получим выражение показателя теплового фактора в следующем виде:

$$2M = \frac{48\pi^2 \mathbf{h}^2}{m_a k_B \Theta_m} \left[ \frac{\Phi(\Theta_m / T)}{\Theta_m / T} + \frac{1}{4} \right] \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2} \quad (5.40)$$

Последнее соотношение называется формулой Дебая-Валлера.

Слагаемое  $1/4$  в (5.40) обусловлено существованием нулевых колебаний. При достаточно высоких температурах, когда  $T \gg \Theta$ , функцию Дебая  $\Phi(x)$  можно с хорошим приближением заменить зависимостью  $1/x$ , т.е. отношением  $T / \Theta$ . При этом формула Дебая-Валлера приобретает вид:

$$2M = \frac{48\pi^2 \mathbf{h}^2}{m_a k_B \Theta_m} \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2} T \quad (5.41)$$

Таким образом, при сравнительно высоких температурах величина  $M$  линейно растет с температурой  $T$ .

Из выражения (5.14) следует, что тепловой фактор  $\exp(-2M)$  является множителем как в первом слагаемом, дающим интенсивность селективного максимума, так и во втором, определяющем интенсивность диффузного рассеяния.

Следовательно, логарифм интенсивности определенного рентгеновского рефлекса (5.14), измеренный при разных температурах  $T$  подчиняется линейной зависимости

$$\ln(I/I_1) = C_1 - C_2 T \quad (5.42)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – константы (см.рис.5.1).

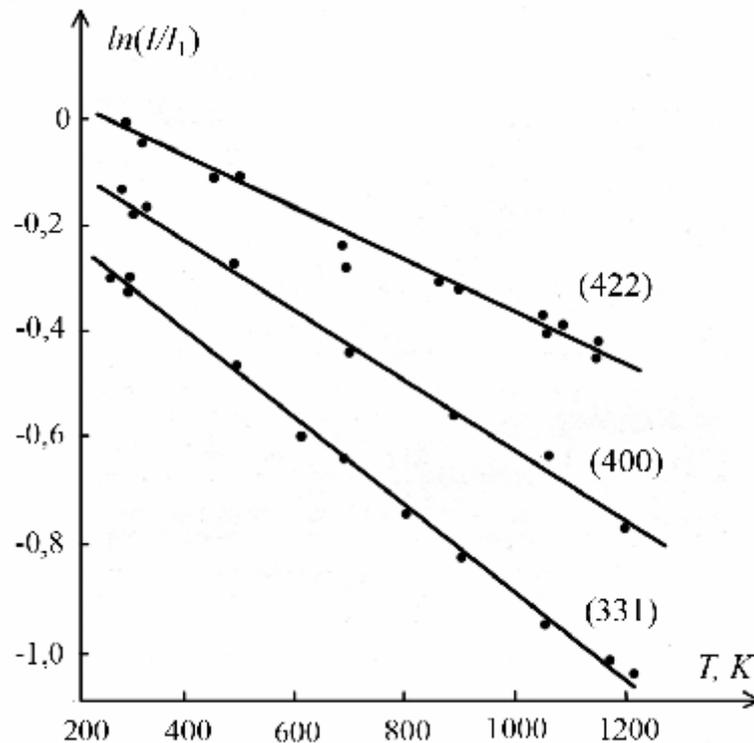


Рис.5.1. Зависимость логарифма относительной интенсивности рентгеновских рефлексов от температуры для кристалла кремния.

В круглых скобках – индексы рефлексов. Точки – результаты измерений, прямые линии аппроксимирующие линейные функции вида (5.42).

Экспериментальные исследования зависимости интенсивности РДМ от температуры позволяют с помощью формулы (5.24) вычислять температуру Дебая для различных кристаллов. Температура Дебая также определяется по измерениям теплоемкости при

низких температурах и по скорости распространения звука в кристаллах. В таблице 5.1 приведены примеры значения температуры Дебая, вычисленные различными методами: из измерений теплоемкости ( $\Theta_T$ ), модуля упругости ( $\Theta_Y$ ), из температурной зависимости интенсивности рентгеновских рефлексов ( $\Theta_P$ ).

Таблица 5.1.

Значения температуры Дебая, измеренные различными методами для кристаллов кубической сингонии.

Кристалл	$\Theta_T, K$	$\Theta_Y, K$	$\Theta_P, K$
Al	396	402	379
Cu	310	326	307
Ni	390	434	341

Наблюдаемый разброс значений объясняется, в первую очередь, пренебрежением дисперсии фононов в используемой теоретической модели.

Отклонения от линейной зависимости (5.42) наблюдаются при приближении к температуре плавления кристалла из-за увеличивающегося влияния ангармонизма (см.рис.5.2).

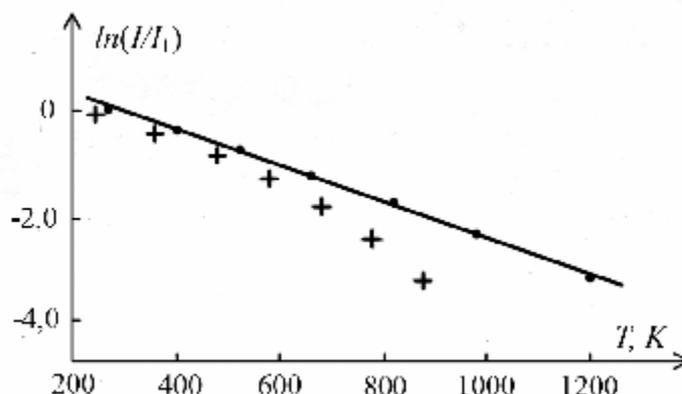


Рис.5.2. Зависимость логарифма относительной интенсивности РДМ для кристалла NaCl.

Кресты – результаты измерений, точки – результаты с поправкой на ангармонизм, прямая линия – линейный аппроксимант вида (5.42).

Напомним, что формула (5.17), а следовательно и линейный закон (5.42) были получены для кристаллов кубической сингонии. В более низких сингониях величина  $u_s^2$  существенно зависит от кристаллографического направления. Исследования показали, что у кристаллов гексагональной сингонии в выражение для величины  $M$  входит косинус угла между вектором  $D_s$  и осью  $c$  элементарной ячейки. При этом логарифм отношения

интенсивностей  $\ln(I/I_1)$  является линейной функцией аргумента  $(\sin(\theta)/\lambda)^2$ . Зависимость величины  $M$  от кристаллографического направления приводят к тому, что линейные функции  $\ln(I/I_1) = f((\sin(\theta)/\lambda)^2)$  различаются параметрами. Иначе говоря, точки на плоскости с осями  $\ln(I/I_1)$  и  $(\sin(\theta)/\lambda)^2$  для РДМ с индексами  $(000l)$  ложатся на одну, с индексами  $(hki0)$  – на прямую с другим наклоном, с другими комбинациями индексов  $(hkil)$  – в область между этими прямыми.

В кристаллах кубической сингонии, содержащих более одного атома в элементарной ячейке, среднеквадратичные смещения  $\langle u^2 \rangle$  у разных атомов будут неодинаковы. В таких случаях тепловой фактор входит как множитель в атомный фактор, а структурная амплитуда записывается в виде:

$$F = \sum_{g=1}^{N_U} f_g \exp(-M_g) \exp[2\pi i (hx_g + ky_g + lz_g)] \quad (5.53)$$

где

$$M_g = 8 \pi^2 \langle u_{gS}^2 \rangle \sin^2(\theta) / \lambda^2 \quad (5.54)$$

а величина  $\langle u_{gS}^2 \rangle$  представляет собой среднеквадратичное смещение у  $g$ -го атома элементарной ячейки.

## 5.2. Влияние теплового движения атомов на интенсивность диффузного рассеяния рентгеновского излучения

Второй член выражения (5.14), также как и в (5.9), описывает относительную интенсивность теплового диффузного рассеяния ( $TDS$ ). Используя обозначение (5.15), запишем выражение относительной интенсивности  $TDS$  в следующем виде.

$$\left( \frac{I}{I_1} \right)_{TDS} = \exp(-2M) \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N 4 k_0^2 \langle u_{jS} u_{j'S} \rangle \sin^2(\theta) \exp[i k_0 (\mathbf{D}_S (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}))] \quad (5.55)$$

Так как колебания соседних атомов не являются независимыми, нельзя выносить множитель  $\langle u_{jS} u_{j'S} \rangle$  из-под знака суммы (5.55), потому что он зависит от индексов суммирования.

В рамках фононной теории диффузное рассеяние рентгеновских лучей в простейшем случае может быть интерпретировано как взаимодействие двух частиц: рентгеновского фотона и фонона. При этом фонон может быть поглощен или испущен, а фотон

претерпевает рассеяние. Закон сохранения энергии системы «рентгеновский фотон + фонон» имеет вид

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega' \pm \hbar\Omega \quad (5.56)$$

где  $\omega_0$  и  $\omega'$  – частота первичного и рассеянного фотонов соответственно,  $\Omega$  – частота фонона. Знак плюс соответствует испусканию фонона, минус – поглощению.

Закон сохранения импульса данной системы может быть представлен в виде

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0 = 2\pi\mathbf{H}_{hkl} \pm \mathbf{K} \quad (5.56)$$

где  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}'$  – волновые векторы первичного и рассеянного фотонов соответственно,  $\mathbf{K}$  – волновой вектор фонона. Различные знаки перед вектором  $\mathbf{K}$ , как и выше, соответствуют поглощению и испусканию фонона. Наличие член с вектором обратной решетки  $\mathbf{H}_{hkl}$  в уравнении (5.56) обусловлено тем, что часть импульса фотона передается кристаллу как целому.

Последнее уравнение можно преобразовать к виду:

$$\frac{s_1 - s_0}{\lambda} = \mathbf{H}_{hkl} \pm \frac{\mathbf{K}}{2\pi} \quad (5.57)$$

Без последнего члена уравнение (5.57) совпадает с (4.28), которое является условием дифракции в форме Лауэ для идеального кристалла. Уравнение (5.57) с дополнительным членом  $\pm\mathbf{K}/(2\pi)$  описывает дифракцию рентгеновских лучей на кристаллической структуре, которая искажена тепловыми движениями атомов.

Уравнение дифракции (5.57) целесообразно интерпретировать в обратном пространстве с помощью сферы Эвальда (см.рис.5.3). Выполнение равенства

$$\frac{s_1 - s_0}{\lambda} = \mathbf{H}_{hkl} + \frac{\mathbf{K}}{2\pi} \quad (5.58)$$

означает, что формирование РДМ с индексами  $(hkl)$  происходит, если конец вектора  $\mathbf{K}/2\pi$ , проведенный из узла  $(hkl)$  попадает на сферу Эвальда. Иначе говоря, тепловое движение атомов приводит к тому, что образование рентгеновского рефлекса возможно не только при строгом выполнении уравнений Лауэ (4.26).

В кристаллическом образце формируются  $3N$  мод нормальных упругих колебаний, которые различаются длиной и направлением вектора  $\mathbf{K}$  (волновым вектором фонона). Уравнение (5.57) означает, что каждая мода обуславливает в окрестности узла обратной решетки образование двух рентгеновского рефлексов на расстояниях  $\mathbf{K}/(2\pi)$  от данного узла. Концы различных векторов  $\mathbf{K}$  заполняют обратное пространство множеством точек образуя квазинепрерывное облако. Попадание любой точки из этого облака на сферу

Эвальда приводит к формированию рентгеновского рефлекса, что в эксперименте регистрируется на рентгенограмме.

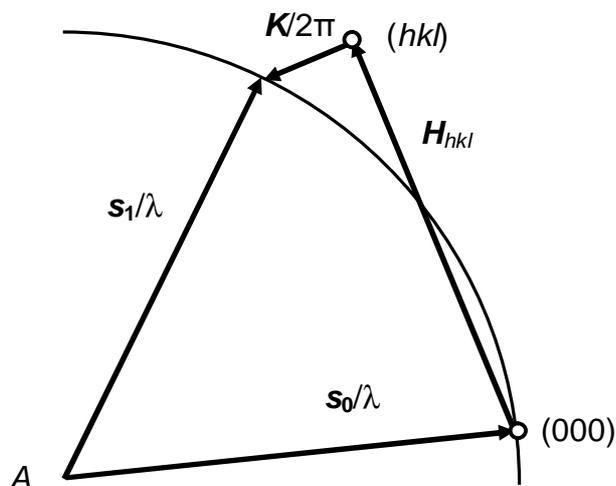


Рис.5.3. Геометрическая схема, иллюстрирующая выполнение условия дифракции (5.58).

A – центр распространения.

Так как наименьшая длина волны фонона  $\Lambda_{\min} = 2a$ , то модули векторов заполняют интервал от нуля до значения  $K_{\max} = \pi a^*$ , где  $a^*$  – период обратной кубической решетки. Это означает, что облако точек, формирующих РДМ, заполняют сферу вокруг узла обратной решетки с радиусом, равным половине размера элементарной ячейки обратного пространства.

Множество точек  $H_{hkl} \pm K/2\pi$  попадающих на сферу Эвальда образуют веер векторов  $K$  (см.рис.5.4). Как следствие, в результате диффузного рассеяния на рентгенограммах формируется размытое пятно вытянутой формы.

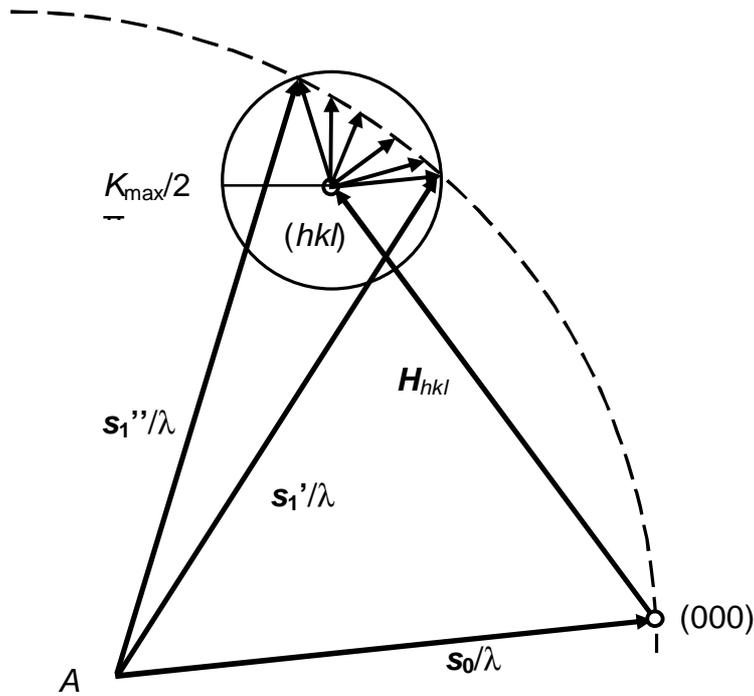


Рис.5.3. Веер векторов  $\mathbf{K}/2\pi$ , формирующих пятно диффузного рассеяния.

Вокруг узла обратной решетки  $(hkl)$  построена сфера радиуса  $K_{\max}/(2\pi)$ . Начала всех векторов  $\mathbf{K}/2\pi$  совмещены с узлом  $(hkl)$ . Пересечение шара радиуса  $K_{\max}/(2\pi)$  со сферой Эвальда дает множество концов векторов  $\mathbf{K}/(2\pi)$ . Угловая ширина диффузного пятна определяется углом между векторами  $s_1'$  и  $s_1''$ .

При расчете интенсивности теплового диффузного рассеяния ( $TDS$ ) используем представление пространственного распределения электронной плотности в виде разложения в ряд Фурье:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V_U} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp[2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)] \quad (5.59)$$

где  $V_U$  – объем элементарной ячейки,  $a, b, c$  – периоды кристаллической решетки вдоль осей  $x, y, z$ . Величина  $F_{hkl}$  – структурная амплитуда для рентгеновского рефлекса с индексами  $(hkl)$ .

Для упрощения расчетов выберем ось  $X$  перпендикулярно отражающей плоскости  $(hkl)$ . Чтобы получить выражение интенсивности  $TDS$  в первом приближении достаточно ограничиться только двумя членами разложения (5.59):

$$\rho(x) = \frac{1}{V_U} F_{hkl} \{ \exp[2\pi i(x n/d)] + \exp[-2\pi i(x n/d)] \} = \frac{2F_{hkl}}{V_U} \cos(2\pi x(n/d)) \quad (5.60)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние. В таком приближении электронная плотность аппроксимируется гармонической функцией одной пространственной координаты. Иначе говоря, максимумы функции  $\rho(\mathbf{r})$  располагаются в пространстве параллельно отражающим плоскостям.

Пусть плоская рентгеновская волна падает на кристалл, находящийся в отражающем положении. Это означает, что ее волновой вектор  $\mathbf{k}_0$  направлен под углом Брэгга  $\theta$  относительно системы отражающих плоскостей (см. рис. 5.4). При этом выполняются условия дифракции (4.28).

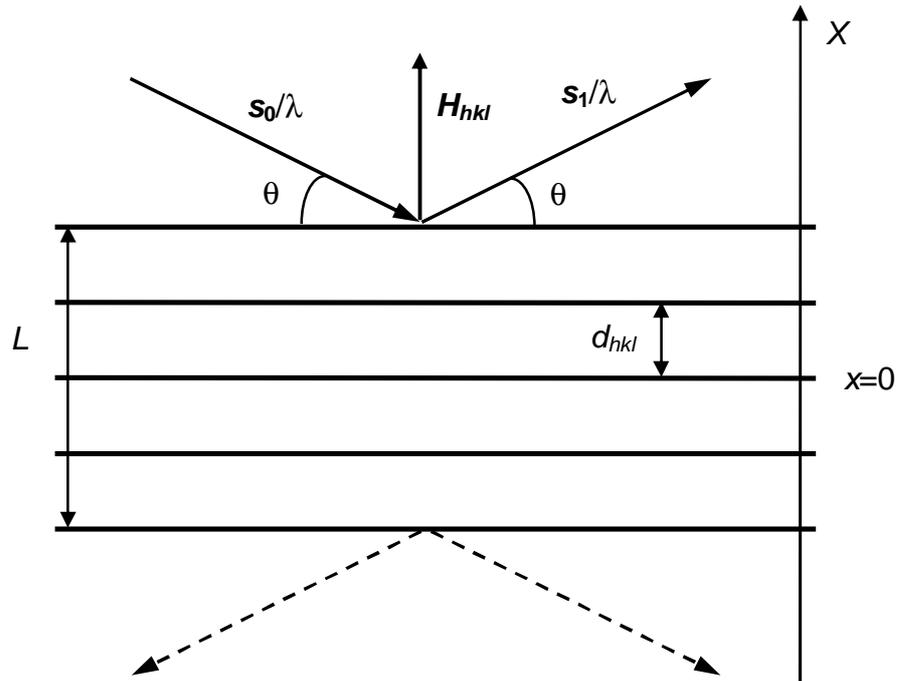


Рис.5.4. Схема, иллюстрирующая вывод формулы (5.63) для амплитуды рассеянной волны.

Амплитуда волны, отраженной тонким слоем электронной плотности, ограниченным координатами  $x$  и  $x + dx$ , равняется

$$A_e \sigma_1 \rho(x) dx, \quad (5.61)$$

где  $A_e$  – амплитуда волны, рассеянной одним электроном,  $\sigma_1$  – площадь сечения пучка первичных рентгеновских лучей отражающей плоскостью.

Если один слой имеет координату  $x=0$ , а другой  $x \neq 0$ , то разность хода отраженных волн равна  $2x \sin(\theta)$ , а разность фаз:  $2k_0 x \sin(\theta)$ . Следовательно, амплитуду рассеянной рентгеновской волны можно записать в виде:

$$A = \int_{-L/2}^{L/2} A_e \sigma_1 \rho(x) \exp[-2ik_0 \sin(\theta)] dx \quad (5.62)$$

где  $L$  – размер кристаллического образца в направлении оси  $X$ . Следует иметь в виду, что  $L \gg \lambda$  (длины волны рентгеновского излучения).

Подставив в (5.62) выражение (5.60) и проведя интегрирование, получим:

$$A = \frac{A_e \sigma_1}{V_U} F_{hkl} \left[ \frac{\sin(\zeta_1 L)}{\zeta_1} + \frac{\sin(\zeta_2 L)}{\zeta_2} \right] \quad (5.63)$$

где введены следующие обозначения:

$$\zeta_1 = \pi \left( \frac{n}{d} - \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda} \right) \quad \text{и} \quad \zeta_2 = \pi \left( \frac{n}{d} + \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda} \right) \quad (5.64)$$

Из вида функции (5.63) следует, что амплитуда рассеяния отлична от нуля, если выполняется условие

$$\frac{n}{d} = \pm \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda} \quad (5.65)$$

Последнее соотношение представляет собой уравнение Вульфа-Брэгга. При этом знак минус соответствует антипараллельности векторов  $\mathbf{H}_{hkl}$  и  $\mathbf{D}_s$ , т.е. отражению от обратной стороны отражающих плоскостей, что изображено на рис.5.4 штриховыми стрелками.

Полученный результат означает, что каждому РДМ соответствует синусоидальная стоячая волна электронной плотности (или фонон с определенным волновым вектором  $\mathbf{K}$ ).

Тепловые колебания атомов кристалла, характеризующиеся системой фононов, приводят к возмущению функции электронной плотности кристалла. В фиксированной точке кристалла с координатой  $x$  электронная плотность изменится, во-первых, вследствие перемещения электрических зарядов из точки  $x-u$ , где  $u$  – модуль вектора смещения. Соответствующее изменение электронной плотности можно записать как

$$\Delta \rho(x) = - \frac{\partial \rho(x)}{\partial x} u \quad (5.66)$$

Во-вторых, из-за различия длин волн фононов и рентгеновских фотонов ( $\Lambda \ll \lambda$ ) суммарный электрический заряд из слоя толщиной  $\Delta x_1$  перемещается в слой толщины  $\Delta x_2 \neq \Delta x_1$ . Из закона сохранения электрического заряда следует равенство  $\rho_1 \Delta x_1 = \rho_2 \Delta x_2$ , где  $\Delta x_2 = \Delta x_1 + \Delta u$ . Смысл величины  $\Delta u$  иллюстрируется рисунком 5.5.

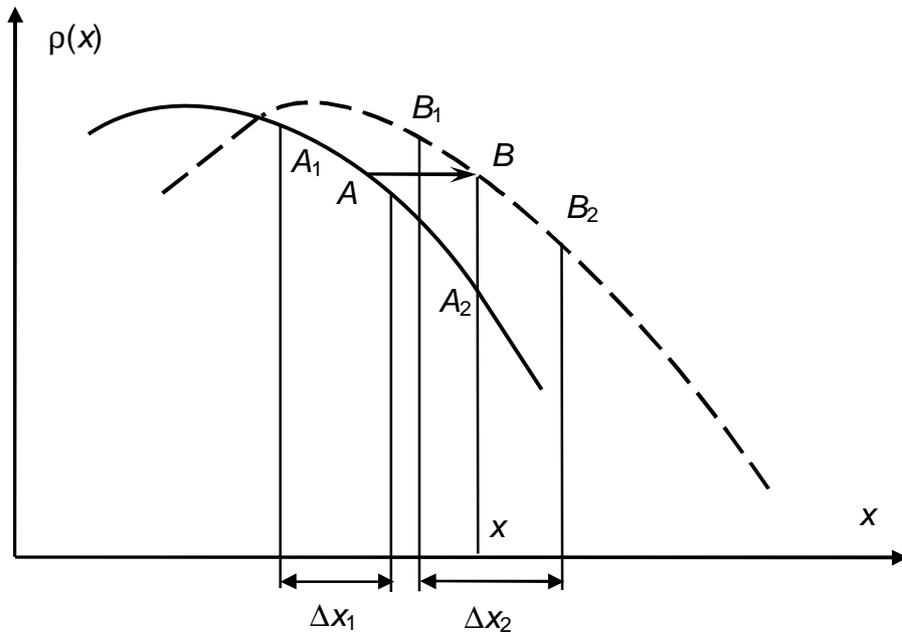


Рис.5.5. Схема изменения электронной плотности при взаимодействии с упругой волной в кристалле. Частный случай  $u_0 \parallel H \parallel K$ . Электрический заряд переместился из точки А в точку В. Горизонтальная стрелка – вектор смещения  $u$ .

Тогда используем малость величины  $\Delta u \ll \Delta x$ , получим:

$$\rho_2 = \rho_1 \frac{\Delta x_1}{\Delta x_1 + \Delta u} = \rho_1 \left( 1 - \frac{\Delta u}{\Delta x} \right)$$

Таким образом, выражение для возмущенной электронной плотности можно записать в виде

$$\rho(x) = \left( \rho_0(x) - u \frac{\partial \rho_0(x)}{\partial x} \right) \left( 1 - \frac{\partial u}{\partial x} \right) = \rho_0(x) - \frac{\partial(\rho_0 u)}{\partial x} \quad (5.67)$$

где  $\rho_0(x)$  – электронная плотность для идеального кристалла, невозмущенного действием тепловых колебаний. Вследствие малости смещений слагаемым  $u \frac{\partial \rho_0}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial x}$  в выражении (5.67) можно пренебречь.

Функции смещения в используемом приближении представляются в виде

$$u = u_0 \cos(Kx) \quad (5.68)$$

Тогда произведение  $\rho_0 u$  можно преобразовать следующим образом

$$\rho_0 u = \frac{2F_{hkl}}{V_U} u_0 \cos(Kx) \cos(2\pi Hx) = \frac{F_{hkl}}{V_U} u_0 [\cos((2\pi H + K)x) + \cos((2\pi H - K)x)] \quad (5.69)$$

В результате электронная плотность представится в виде

$$\rho(x) = \frac{2F_{hkl}}{V_U} \cos(2\pi Hx) + \frac{F_{hkl}}{V_U} 2\pi u_0 (2\pi H+K) \sin[(2\pi H+K)x] + \frac{F_{hkl}}{V_U} 2\pi u_0 (2\pi H-K) \sin[(2\pi H-K)x] \quad (5.70)$$

Полученный результат означает, что при наличии тепловых колебаний атомов кристалла даже в первом приближении к гармоническому пространственному распределению электронной плотности добавляется еще две гармоники. Основное распределение характеризуется длиной волны  $n/d$  и амплитудой  $2F_{hkl}/V_U$ , а два дополнительных имеют длины волн

$$\left(\frac{n}{d} + \frac{1}{\Lambda}\right)^{-1} \text{ и } \left(\frac{n}{d} - \frac{1}{\Lambda}\right)^{-1} \quad (5.71)$$

с соответствующими амплитудами

$$\frac{F_{hkl}}{V_U} 2\pi u_0 (2\pi H+K) \text{ и } \frac{F_{hkl}}{V_U} 2\pi u_0 (2\pi H-K). \quad (5.72)$$

В результате взаимодействия монохроматической рентгеновской волны с таким периодическим распределением электронной плотности формируется три интерференционных максимума. Первый, удовлетворяющий условию  $\frac{n}{d} = \frac{2\sin(\theta)}{\lambda}$ , имеет большую интенсивность, два других подчиняются условиям

$$\frac{n}{d} + \frac{1}{\Lambda} = \frac{2\sin(\theta)}{\lambda} \text{ и } \frac{n}{d} - \frac{1}{\Lambda} = \frac{2\sin(\theta)}{\lambda} \quad (5.73)$$

и имеют гораздо меньшую интенсивность. Действительно, амплитуда основного РДМ пропорциональна структурной амплитуде  $F_{hkl}$ , а в выражениях (5.72) появляются дополнительные множители  $\pi u_0(2\pi H \pm K)$ . Так как  $K \ll H$  и  $u_0$  значительно меньше  $\lambda$ , то интенсивность дополнительных РДМ много меньше интенсивности основного рефлекса.

Рассмотренный частный случай соответствует фотон-фононному взаимодействию с параллельными (или антипараллельными) векторами  $\mathbf{K}$  и  $\mathbf{H}$ . В этом случае интенсивность в центре диффузного максимума выражается следующим соотношением:

$$I_U = 2 I_e \pi^2 F_{hkl}^2 u_0^2 (2\pi H+K)^2, \quad (5.74)$$

где  $I_U$  и  $I_e$  – интенсивности диффузного рентгеновского излучения, рассеянного элементарной ячейкой и электроном соответственно.

Для вычисления амплитуды смещения  $u_0$  приравняем кинетическую энергию колебаний атомов средней тепловой энергии. При этом мы полагаем, что температура

кристалла  $T$  превышает дебаевскую  $\Theta$  и пренебрегаем дисперсией энергии колебаний по частотам фононов.

$$m u_0^2 \Omega^2 / 2 = k_B T \quad (5.75)$$

В последнем уравнении  $m$  – суммарная масса атомов в элементарной ячейке,  $\Omega$  – частота фонона. Выразим  $u_0^2$  из (5.75) и подставим в (5.74), используя при этом уравнением (5.58).

Тогда получим:

$$I_U = I_e F_{hkl}^2 \frac{k_B T}{m v_K^2} \left( \frac{\Delta s}{\lambda K} \right)^2, \quad (5.76)$$

где  $v_K$  – скорость фонона с волновым вектором  $\mathbf{K}$ ,  $\Delta s$  – модуль вектора  $\mathbf{Ds} = \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0$ .

Следует иметь ввиду, что формула (5.76) была получена для случая, когда вектор смещения  $\mathbf{u}_0$  параллелен векторам  $2\pi\mathbf{H}\pm\mathbf{K}$ . В случае перпендикулярности векторов  $\mathbf{u}_0$  и  $2\pi\mathbf{H}\pm\mathbf{K}$ . интенсивность диффузного рассеяния падает до нуля. Таким образом, интенсивность диффузного рассеяния существенно зависит от взаимной ориентации векторов  $\mathbf{Ds}/\lambda$  и  $\mathbf{u}_0$ . В общем случае следует раскладывать вектор  $\mathbf{u}_0$  на компоненты, параллельную и перпендикулярную вектору  $2\pi\mathbf{H}\pm\mathbf{K}$ .

Каждому значению волнового вектора  $\mathbf{K}$  соответствуют три упругие акустические моды: две поперечные и одна продольная. В заданную точку обратного пространства вносит свой вклад каждая из этих трех волн. Тогда, если облучаемый кристаллический образец содержит  $N_U$  элементарных ячеек, то интенсивность диффузного рассеяния выразится следующей формулой:

$$I_{TDS} = I_e F_{hkl}^2 \frac{k_B T N_U}{\rho_m V_U} \left( \frac{\Delta s}{\lambda K} \right)^2 \sum_q \frac{\cos^2(\alpha_q)}{v_{Kq}^2}, \quad (5.76)$$

где  $\rho_m$  – массовая плотность кристалла,  $V_U$  – объем элементарной ячейки,  $\alpha_q$  – угол между векторами  $\mathbf{Ds}$  и  $\mathbf{K}$ ,  $v_{Kq}$  – скорость фонона с волновым вектором  $\mathbf{K}$  и определенной поляризацией  $q$ . Суммирование в (5.76) проводится по всем трем возможным поляризациям акустических фононов.

Выражение (5.76) свидетельствует о немонотонной зависимости интенсивности диффузного рассеяния от температуры дифрагирующего кристалла. В формуле (5.76) явно прописана прямая пропорциональность интенсивности  $I_{TDS}$  и температуры  $T$ . С другой стороны в квадрате структурной амплитуды, согласно (5.53), содержится экспоненциально убывающий множитель. Для кристаллов, содержащих один атом в

элементарной ячейке этот сомножитель равен  $\exp(-2M)$ , где согласно (5.41) при  $T > \Theta$  параметр  $M$  прямо пропорционален температуре  $T$ . Иначе говоря, температурная зависимость интенсивности диффузного рассеяния приближенно выражается функцией  $C_0 T \exp(-T)$ , где  $C_0$  и  $C_2$  – константы. Следовательно, с ростом температуры  $T$  интенсивность диффузного рассеяния  $I_{TDS}$  сначала увеличивается, а затем начинает падать. Величина, при которой для определенного кристалла и РДМ функция  $I_{TDS}(T)$  достигает максимума, называется температурой инверсии.

Полученное выражение (5.76) обуславливает при фиксированной температуре кристалла возрастание интенсивности диффузного рассеяния с увеличением параметра  $2\sin(\theta)/\lambda$ . Это означает, что эффект теплового диффузного рассеяния целесообразнее исследовать на более дальних узлах обратной решетки.

Рассмотренный выше процесс называется однофононным. Также возможны многофононные процессы рассеяния фотонов в кристалле, в которых участвуют две или более фононов. Например, процесс рассеяния рентгеновского фотона, при котором происходит поглощение или излучение двух фононов, описывается уравнением

$$2\pi \frac{s_1 - s_0}{\lambda} = 2\pi \mathbf{H}_{hkl} \pm \mathbf{K}_1 \pm \mathbf{K}_2 \quad (5.58)$$

которое задает направление распространения рассеянной волны.

Для вычисления интенсивности  $TDS$  во многофотонных процессах необходимо при обрывании ряда (5.59) в разложении пространственного распределения электронной плотности  $\rho(x,y,z)$  оставлять несколько членов и рассматривать модуляцию электронной плотности под действием нескольких упругих мод.

При неупругом рассеянии рентгеновских лучей, строго говоря, должно происходить изменение длины волны фотонов, согласно (5.56). Однако частота рентгеновского излучения с длиной волны порядка 0,1 нм составляет  $\omega \sim 10^{19} \text{ с}^{-1}$ . Частота упругих колебаний кристалла  $\Omega$  обычно лежит в диапазоне  $10^{12} \div 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , т.е. на 6 ÷ 7 порядков меньше. По этой причине относительное изменение длины волны рентгеновских лучей  $\Delta\lambda/\lambda$  при неупругом рассеянии менее одной миллионной и практически не наблюдается в экспериментах.

## ГЛАВА 6. ОСНОВЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

### 6.1. Постулаты динамической теории

Кинематическая теория рассеяния рентгеновских лучей на кристаллах, изложенная в предыдущей главе, является приближенной. Тем ни менее, эта теория позволяет достаточно точно рассчитывать положения рентгеновских дифракционных максимумов и их относительную интенсивность.

Недостатки кинематической теории являются следствием ее приближений. Пренебрежение интерференцией первичной рентгеновской волны с рассеянными возможно лишь для кристаллов размеров порядка микрон. Для более крупных кристаллов амплитуда рассеянных волн становится сравнимой амплитудой первичной волны, и их интерференцией пренебрегать уже нельзя.

Согласно кинематической теории интенсивность РДМ прямо пропорциональна количеству атомов в рассеивающем кристаллическом образце. Следовательно, с ростом размера образца интенсивность рентгеновских рефлексов возрастает неограниченно, что противоречит закону сохранения энергии.

Эксперименты показывают, что для крупных высоко совершенных кристаллов измеренная интенсивность РДМ существенно отличается от рассчитанной по кинематической теории рассеяния.

Также кинематическая теория не может объяснить характерный эффект аномального поглощения рентгеновских лучей (эффект Бормана).

Более развитая теория рассеяния рентгеновских лучей, называемая динамической, базируется на более фундаментальном основании – решении уравнений Максвелла для электромагнитных волн, распространяющихся в кристаллической среде.

При построении динамической теории рассеяния используется ряд приближений, которые формулируются в виде постулатов. Эти идеализации достаточно адекватно описывают процесс взаимодействия рентгеновского излучения с кристаллом и, в то же время, позволяют получить решение уравнений Максвелла.

Кристаллы рассматриваются как идеальные диэлектрики, т.е. в них отсутствуют макроскопические токи. В то же время смещения электронов внутри атомов под влиянием электромагнитного поля рентгеновской волны можно рассматривать как микроскопические токи.

В динамической теории рассматриваются кристаллы, магнитная проницаемость которых полагается равной единице во всех точках.

Пространственное распределение электрического заряда в кристалле описывается непрерывной функцией точки  $\rho(\mathbf{r})$ . Эту функцию электронной плотности можно представить как сумму квадратов модулей волновых заполненных одноэлектронных стационарных состояний, усредненную по тепловым колебаниям атомных ядер и умноженную на заряд электрона. Следовательно, функция  $\rho(\mathbf{r})$  везде отрицательна, кроме точек, где она равна нулю. Полагается, что функция электронной плотности не зависит от времени.

Интенсивность первичной рентгеновской волны такова, что вызванное ей возмущение электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  является малым, т.е. линейно зависит от напряженности электрического поля рентгеновской волны.

Так как массы атомных ядер превышают массу электрона на 3 – 5 порядков, то под действием рентгеновской волны атомные ядра получают пренебрежимо малые ускорения по сравнению с ускорением электронов. По этой причине пренебрегается взаимодействием рентгеновской волны с атомными ядрами.

Электромагнитное поле рентгеновского излучения в кристалле полагается стационарным, т.е. амплитуды векторов напряженности электрического  $\mathbf{E}$  и напряженности магнитного  $\mathbf{H}$  полей рентгеновской волны не зависят от времени.

Длина волны  $\lambda$  рентгеновского излучения сопоставима с размерами атомов, поэтому уравнения электромагнитных полей, индуцированных рентгеновской волной в кристалле, должны быть записаны для микроскопических полей. Эти поля существуют в кристалле, даже в отсутствие падающей рентгеновской волной, так как создаются электрическими зарядами электронов и ядер внутри атомов, микроскопическими внутриатомными токами электронов и т.п.

## **6.2. Уравнение электромагнитного поля в кристалле при распространении рентгеновской волны.**

Уравнения Максвелла для стационарных микроскопических электромагнитных полей в отсутствие первичной рентгеновской волны при вышеприведенных идеализациях могут быть записаны в следующем виде:

$$\operatorname{div} \mathbf{e} = 4\pi\rho_0 \quad (6.1.a) \quad \operatorname{rot} \mathbf{e} = 0 \quad (6.1.б)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{h} = 0 \quad (6.1.в) \quad \operatorname{rot} \mathbf{h} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_0 \quad (6.1.г)$$

Векторы  $\mathbf{e}(\mathbf{r})$  и  $\mathbf{h}(\mathbf{r})$  представляют собой микроскопические поля, создаваемые стационарными внутриатомными токами  $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$  и зарядами со стационарной плотностью  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

Падающая рентгеновская волна полагается плоской и монохроматической. Электрическое и магнитное поле такой волны, распространяющейся в вакууме, записываются в виде :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) , \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \quad (6.2)$$

где  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  и  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  – амплитуды напряженностей электрического и магнитного полей рентгеновской волны,  $\omega$  – частота рентгеновской волны, которая принимается одинаковой в вакууме и в кристалле.

В силу принципа суперпозиции суммарные электрическое и магнитное поля в кристалле, облучаемого рентгеновской волной, представляются следующими суммами:

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \quad \mathbf{H}_0(\mathbf{r}, t) = \mathbf{h}(\mathbf{r}) + \mathbf{H}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \quad (6.3)$$

Электромагнитное поле внутри кристалла, в котором распространяется рентгеновская волна (6.2) описывается системой уравнений Максвелла, записанной уже для суммарных полей (6.3), которые зависят не только от координат, но и от времени.

$$\operatorname{div} \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) = 4\pi\rho_0(\mathbf{r}) + 4\pi\rho(\mathbf{r}, t) , \quad (6.4.a)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) = - [\partial\mathbf{H}_0(\mathbf{r}, t)/\partial t] /c, \quad (6.4.б)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{H}_0(\mathbf{r}, t) = 0 , \quad (6.4.в)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H}_0(\mathbf{r}, t) = [\partial\mathbf{H}_0(\mathbf{r}, t)/\partial t + 4\pi\mathbf{j}_0(\mathbf{r}) + 4\pi\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) ] /c. \quad (6.4.г)$$

Функции  $\rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$  и  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$  представляют собой плотность заряда и плотность тока, индуцированные полем рентгеновской волны.

Вычисление производных по времени векторов (6.3) и учет уравнений (6.1) позволяет упростить систему (6.4):

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi\rho(\mathbf{r}) , \quad (6.5.a) \quad \operatorname{rot} \mathbf{E} - i\frac{\omega}{c} \mathbf{H} = 0 \quad , \quad (6.5.б)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = 0 , \quad (6.5.в) \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} + i\frac{\omega}{c} \mathbf{E} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}) . \quad (6.5.г)$$

Существенно, что полученная система уравнений (6.5) описывает амплитуды электрического и магнитного полей рентгеновской волны, распространяющейся внутри облучаемого кристалла:

Введем новый вектор

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + i \frac{4\pi}{\omega} \mathbf{j}, \quad (6.6)$$

и с его помощью преобразуем уравнение (6.5.г):

$$\text{rot } \mathbf{H} + i \frac{\omega}{c} \mathbf{D} = 0. \quad (6.7)$$

Так как дивергенция любого ротора равна нулю, то вычисление дивергенции обеих частей уравнения (2.7) дает:

$$\text{div } \mathbf{D} = 0. \quad (6.8)$$

Микротоки  $\mathbf{j}$  в кристалле возникают под действием рентгеновской волны, поэтому на основании постулата о малости возмущения электронной плотности можно записать связь полей  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{E}$  в следующем виде:

$$\mathbf{D} = \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}. \quad (6.9)$$

где функция точки  $\varepsilon(\mathbf{r})$  интерпретируется как диэлектрическая проницаемость неоднородной среды.

Для вычисления плотности тока  $\mathbf{j}$  можно использовать динамическое уравнение :

$$m_e \mathbf{\ddot{x}} = -e \mathbf{E} \exp(-i\omega t), \quad (6.10)$$

где  $-e$  и  $m_e$  – заряд и масса электрона. Величина  $\mathbf{v}$  представляет собой добавочную скорость, которую приобретает электрон под действием поля рентгеновской волны. Из уравнения (6.10) следует, что

$$\mathbf{v} = -i \frac{e}{m_e \omega} \mathbf{E} \exp(-i\omega t). \quad (6.11)$$

Так как плотность тока выражается произведением  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \rho_0(\mathbf{r}) \mathbf{v}$ , то с помощью (6.11) получаем:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -i \frac{e}{m_e \omega} \rho_0(\mathbf{r}) \mathbf{E} \exp(-i\omega t),$$

где функция  $\rho_0(\mathbf{r})$  представляет собой стационарную электронную плотность, не искаженную влиянием рентгеновского излучения. Это означает, что функция плотности тока  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  прямо пропорциональна электрическому полю рентгеновской волны

$$\mathbf{j} = -i \frac{e}{m_e \omega} \rho_0 \mathbf{E}. \quad (6.12)$$

Подстановка (6.12) в (6.6) и сравнение с (6.9) дает выражение для функции  $\varepsilon(\mathbf{r})$ :

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = 1 + \frac{4\pi e}{m_e \omega^2} \rho_0(\mathbf{r}). \quad (6.13)$$

которую целесообразно представить в виде суммы

$$\epsilon(\mathbf{r}) = 1 + \chi(\mathbf{r}), \quad (6.14)$$

где функция

$$\chi(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e}{m_e \omega^2} \rho_0(\mathbf{r}) \quad (6.15)$$

везде принимает отрицательные (или нулевые) значения. Численные оценки дают, даже центральной области атома электронная плотность такова, что безразмерная абсолютная величина  $|\chi|$  не превышает  $10^{-3}$ . Следовательно, можно принять, что везде

$$|\chi| \ll 1. \quad (6.16)$$

Из соотношения (6.14) следует, что функция точки  $\chi(\mathbf{r})$  является аналогом классической поляризуемости неоднородной среды.

Возьмем ротор от обеих частей уравнения (6.5.б), используем соотношение (6.7) и таким образом получим уравнение, связывающее поля  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{D}$  рентгеновской волны, распространяющейся в кристалле:

$$\text{rot rot } \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{D}. \quad (6.17)$$

Поле  $\mathbf{E}$  выразим через вектор  $\mathbf{D}$  с помощью уравнений (6.9) и (6.14). Пользуясь неравенством (6.16), запишем для полей  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{D}$  следующее соотношение:

$$\mathbf{E} = (1 - \chi) \mathbf{D}. \quad (6.18)$$

Для вычисления двойного ротора в (6.17) воспользуемся формулой векторного анализа:

$$\text{rot rot } \mathbf{E} = \text{grad div } \mathbf{E} - \Delta \mathbf{E}, \quad (6.19)$$

и соотношением (6.8). Тогда уравнение (6.17) приведет к следующему виду:

$$\Delta \mathbf{D} + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{D} + \text{rot rot } (\chi \mathbf{D}) = 0. \quad (6.20)$$

Это дифференциальное уравнение связывает вектор поля  $\mathbf{D}(\mathbf{r})$  рентгеновской волны в кристалле с частотой рентгеновского излучения  $\omega$  и функцией  $\chi(\mathbf{r})$ , которая характеризует рассеивающую способность кристаллической структуры. Трудности решения уравнения возникают из-за сложного вида функции  $\chi(\mathbf{r})$ , который обусловлен атомной структурой элементарной ячейки кристалла.

Часто частоту  $\omega$  выражают через длину волны  $\lambda$  рентгеновского излучения в вакууме. Тогда функция поляризуемости  $\chi$  представляется следующим выражением

$$\chi(\mathbf{r}) = \frac{e\lambda^2}{\pi m_e c^2} \rho_0(\mathbf{r}) \quad (6.21)$$

а уравнение (6.20) примет вид:

$$\Delta \mathbf{D} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \mathbf{D} + \text{rot rot } (\chi \mathbf{D}) = 0. \quad (6.22)$$

Для решения уравнения (6.22) используется трансляционная симметрия кристалла. В идеальных кристаллах плотность электрического заряда  $\rho_0(\mathbf{r})$  является трехмерной периодической функцией координат и может быть разложена в ряд Фурье:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = -\frac{e}{V_U} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp[-2\pi i (\mathbf{H}_{hkl} \mathbf{r})], \quad (6.23)$$

где  $V_U$  – объем элементарной ячейки кристалла,  $\mathbf{H}_{hkl}$  – вектор обратной решетки узла с индексами  $(h, k, l)$ . Коэффициентами Фурье-разложения (6.23) являются структурные амплитуды

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[2\pi i (\mathbf{H}_{hkl} \mathbf{r}_j)], \quad (6.24)$$

где  $\mathbf{r}_j$  – радиус-вектор  $j$ -го атома элементарной ячейки,  $f_j$  – атомный фактор  $j$ -го атома. Суммирование проводится по всем атомам элементарной ячейки данной кристаллической структуры.

Функция поляризуемости  $\chi(\mathbf{r})$  также является трехмерно-периодической функцией координат и может быть разложена в ряд Фурье по векторам обратной решетки  $\mathbf{H}_{hkl}$ . Для этого подставим Фурье-разложение (6.23) в (6.21) и получим:

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{hkl} \chi_h \exp[-2\pi i (\mathbf{H}_{hkl} \mathbf{r})], \quad (6.25)$$

где коэффициенты Фурье  $\chi_h$  ряда (6.25) выражаются следующим образом :

$$\chi_h = -r_e \frac{\lambda^2}{\pi} \frac{F_{hkl}}{V_U}. \quad (6.26)$$

Параметр  $r_e$  – классический радиус электрона (2.3).

Для нулевого узла обратной решетки  $(hkl) = (000)$  получим по формуле (6.26) выражение коэффициента Фурье  $\chi_0$  :

$$\chi_0 = -r_e \frac{\lambda^2}{\pi} \frac{F_{000}}{V_U}, \quad (6.27)$$

где значение структурной амплитуды  $F_0$  совпадает с количеством электронов в элементарной ячейке  $N_e$ . Отсюда, в частности следует, что для всех троек индексов  $(hkl)$  выполняется неравенство  $|\chi_0| > |\chi_h|$ , если речь идет об определенном кристалле и постоянной длине волны рентгеновских лучей.

### 6.3. Дисперсионные уравнения.

Решение уравнения (6.22), описывающего рентгеновское волновое поле внутри кристалла, представляется в виде плоской блоховской волны с волновым вектором  $\mathbf{k}_0$  и амплитудой  $A(\mathbf{r})$ .

$$D(\mathbf{r}, t) = A(\mathbf{r}) \exp[i(\omega t - \mathbf{k}_0 \mathbf{r})] \quad (6.28)$$

Так как мы рассматриваем лишь стационарное электромагнитное поле в кристалле, то амплитуда  $A(\mathbf{r})$  не зависит от времени. Трансляционная симметрия кристалла обуславливает периодичность функции  $A(\mathbf{r})$ , которую можно разложить в ряд Фурье по векторам обратной решетки:

$$A(\mathbf{r}) = \sum_m D_m \exp[-2\pi i (\mathbf{H}_m \mathbf{r})], \quad (6.29)$$

где  $m$  – сокращенное обозначение тройки индексов  $(hkl)$  узла обратной решетки, характеризующегося вектором обратной решетки  $\mathbf{H}_{hkl}$ ,  $D_m$  – векторные компоненты разложения.

Подставляя разложение (6.29) в правую часть (6.28), получаем:

$$D(\mathbf{r}, t) = \sum_m D_m \exp[-2\pi i (\mathbf{H}_m \mathbf{r})] \exp[i(\omega t - \mathbf{k}_0 \mathbf{r})] \quad (6.30)$$

Суммирование в (6.30) производится по всем узлам трехмерной обратной решетки, и количество слагаемых в сумме бесконечно. Ниже будет показано, что во многих важных модули векторов  $D_m$  существенно отличны от нуля лишь для небольшого числа узлов обратной решетки.

Для анализа разных физических ситуаций целесообразно в (6.30) перейти от суммирования по векторам обратной решетки к суммированию по волновым векторам  $\mathbf{k}_m$ , которые отличаются друг от друга на всевозможные векторы обратной решетки

$$\mathbf{k}_m = \mathbf{k}_0 + \mathbf{H}_m \quad (6.31)$$

Тогда сумма (6.30) примет вид:

$$D(\mathbf{r}, t) = \sum_m D_m \exp[2\pi i(\omega t - \mathbf{k}_m \mathbf{r})], \quad (6.32)$$

Представление функции  $D(\mathbf{r}, t)$  суммой (6.32) означает, что рентгеновское излучение, распространяющееся внутри дифрагирующего кристалла, является суперпозицией волн с различными волновыми векторами (6.31). С физической точки зрения это является следствием интерференции вторичных волн с первичной.

После подстановки (6.32) в уравнение (6.22) и вычисления производных исходное дифференциальное уравнение сводится к системе алгебраических уравнений, называемых дисперсионными:

$$\frac{k_n^2 - k^2}{k_n^2} D_n = \sum_m \chi_{n-m} D_{m(n)}, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (6.33)$$

где вектор  $D_{m(n)}$  – составляющая векторной амплитуды  $D_m$ , параллельная волновому вектору  $\mathbf{k}_n$ . Вообще говоря, число уравнений в системе (6.33) бесконечно. Каждое из них связывает амплитуду отдельной плоской волны с бесконечным количеством амплитуд других волн. На практике, количество уравнений системы равно числу рентгеновских волн, распространяющихся в кристалле.

Экспериментальные исследования показали, что у всех веществ показатели преломления рентгеновских лучей отличны от единицы лишь в четвертом знаке после запятой. Следовательно, для модулей волновых векторов в вакууме  $k$  и в кристалле  $k_n$  справедливо соотношение  $|k_n - k| \ll k$ . Тогда коэффициенты перед амплитудами в правой части уравнений (6.33) можно упростить:

$$\frac{k_n^2 - k^2}{k_n^2} \approx 2 \frac{k_n - k}{k_n} \quad (6.34)$$

Величина

$$Z_n = \frac{k_n - k}{k_n} \ll 1 \quad (6.35)$$

называется резонансной ошибкой.

Выразим амплитуду волны  $D_n$  из уравнения (6.33), используя приближение (6.34) и определение (6.35):

$$D_n \approx \frac{1}{2Z_n} \sum_m \chi_{n-m} D_{m(n)}. \quad (6.36)$$

Очевидно, что чем больше знаменатель  $2Z_n$ , тем меньше значение модуля амплитуды  $D_n$  и наоборот. Таким образом, можно в системе (6.33) оставить только те уравнения, у которых резонансная ошибка (6.35) мала и, следовательно, амплитуда  $D_n$  – велика. Остальными уравнениями системы (3.12) можно пренебречь.

Полученное соотношение легко интерпретировать, используя сферу Эвальда (см.рис.6.1). Конец волнового вектора рентгеновской волны, распространяющейся в кристалле,  $k_0$  совмещается с узлом обратной решетки (000), выбранным за нулевой. Его начало определяет центр распространения  $A$ .

Построим сферы с центром в точке  $A$  и радиусами  $k$  и  $k_0$ . Если в сферический слой толщиной  $\Delta k = |k - k_0|$  не попадают ни одного узла обратной решетки, кроме нулевого, то в кристалле будет распространяться одна (первичная) рентгеновская волна с волновым вектором  $k_0$ . Соответствующая резонансная ошибка  $Z_0$  мала, следовательно, амплитуда  $D_0$  проходящей волны много больше амплитуд всех остальных (рассеянных) волн. При этом систему (6.33) редуцируется до одного единственного уравнения. Эта физическая ситуация в динамической теории рассеяния называется одноволновым случаем.

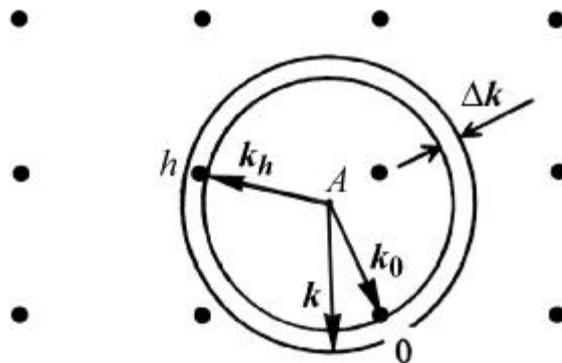


Рис.6.1. Геометрическая схема условия динамической дифракции.

Жирными точками обозначены узлы обратной решетки. Точка 0 – узел обратной решетки (000), точка  $A$  – центр распространения,  $k$  и  $k_0$  – волновые векторы рентгеновских волн, распространяющейся в вакууме и кристалле соответственно. Дифракция происходит на узле обратной решетки  $h$ , который располагается в любой точке сферического слоя толщиной  $\Delta k$ .

Если внутри сферического слоя ширины  $\Delta k$  попадет еще один узел обратной решетки ( $hkl$ ), то в кристалле сформируется еще одна рентгеновская волна с волновым вектором  $k_h$  (см.рис.6.1). Тогда малые значения приобретают две резонансные ошибки  $Z_0$  и  $Z_h$ , а в кристалле формируются две волны с амплитудами  $D_0$  и  $D_h$ . Остальные волны имеют пренебрежимо малые амплитуды. Эта ситуация соответствует отражающему положению

кристалла и называется в динамической теории двухволновым приближением. При этом система (6.33) состоит из двух уравнений.

Возможны ситуации, когда в сферическом слое толщиной  $\Delta k$  располагаются несколько узлов обратной решетки (кроме нулевого). Тогда в кристалле одновременно распространяются одна первичная и несколько дифрагированных рентгеновских волн. Узлы обратной решетки, находящиеся вне данного сферического слоя, порождают рассеянные волны, амплитуды которых пренебрежимо малы. Данная физическая картина называется многоволновой дифракцией, а система (6.33) содержит конечное количество уравнений.

#### 6.4. Одноволновой случай.

Когда вблизи сферы Эвальда (в слое толщиной  $\Delta k$ ) лежит только нулевой узел (000) обратной решетки, то в системе дисперсионных уравнений (6.33) останется одно уравнение, которое получается подстановкой в (6.33) значения параметров  $n = m = 0$ :

$$2 Z_0' D_0 = \chi_0 D_0 . \quad (6.37)$$

Резонансная ошибка

$$\boxed{\phantom{0}} = \frac{k_0' - k}{k_0} \quad (6.38)$$

выражается через модули волновых векторов в вакууме  $k$  и внутри кристалла  $k_0'$ . Уравнение (6.37) описывает прохождение рентгеновской волны через кристалл, когда дифракционные максимумы отсутствуют.

Из (6.37) получим резонансную ошибку для одноволнового случая

$$Z_0' = \chi_0 / 2 = -\frac{r_e \lambda^2}{2\pi V} F_{000} , \quad (6.39)$$

Расчет показывает, что модуль величины  $\boxed{\phantom{0}}$  лежит в пределах  $10^{-5} \div 10^{-6}$ .

Используя (6.38), получим связь модулей волновых векторов  $k$  и  $k_0'$ :

$$1 - k / k_0' = \chi_0 / 2 \quad (6.40)$$

Так как отношение модулей волновых векторов  $k_0'/k$  равно показателю преломления вещества кристалла, то в одноволновом случае показатель преломления рентгеновских лучей в кристалле равняется:

$$n = \frac{1}{1 - \chi_0 / 2} \quad (6.41)$$

Пользуясь малостью модуля Фурье-компоненты  $\chi_0$ , упростим выражение (6.41)

$$n \approx 1 + \chi_0 / 2 . \quad (6.42)$$

Таким образом, в одноволновом случае величина показателя преломления не зависит от направления волнового вектора падающей на кристалл рентгеновской волны.

Из (6.40) следует, что

$$k_0' = k ( 1 + \chi_0 / 2 ) < k \quad (6.43)$$

т.е. в одноволновом случае рассеяния лучей длина волнового вектора первичной рентгеновской волны в кристалле меньше модуля волнового вектора в вакууме.

Изменение угла падения первичной рентгеновской волны на кристалл. Геометрически это интерпретируется как поворот волнового вектора  $\vec{k}'_0$  вокруг своего конца – узла обратной решетки (000). Пока вблизи сферы Эвальда будет находиться только один узел (000), геометрическое место центров распространения будет представлять собой сферу радиуса  $k_0'$  (см.рис.6.2). Полученное множество точек называется дисперсионной поверхностью.

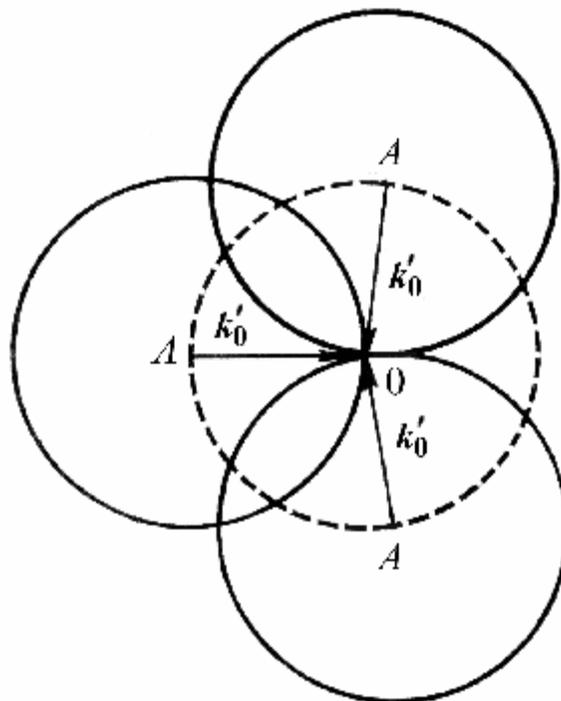


Рис.6.2. Дисперсионная поверхность в одноволновом приближении. Штрихованная линия изображает сечение сферической дисперсионной поверхности. Точка 0 обозначает узел обратной решетки (000). Точки А – центры распространения.

Если при некоторой ориентации вектора  $\mathbf{k}'_0$  вблизи сферы Эвальда располагается еще один узел, и тогда мы выходим за рамки одноволнового случая.

### 6.5. Двухволновой случай.

Если внутри сферического слоя толщиной  $\Delta k$ , изображенного на рис.6.1, кроме нулевого, находится еще один узел обратной решетки ( $hkl$ ), то система (6.33) состоит из двух уравнений:

$$2 \frac{k_0^2 - k^2}{k_0^2} \mathbf{D}_0 = \chi_0 \mathbf{D}_0 + C_P \chi_{\bar{h}} \mathbf{D}_h, \quad (6.44.a)$$

$$2 \frac{k_h^2 - k^2}{k_h^2} \mathbf{D}_h = C_P \chi_h \mathbf{D}_0 + \chi_0 \mathbf{D}_h \quad (6.44.б)$$

где  $C_P$  – коэффициент поляризации, описанный в разделе 4.4.

При этом в кристалле, кроме проходящей, формируется интенсивная дифрагированная волна с амплитудой  $\mathbf{D}_h$  и волновым вектором  $\mathbf{k}_h$ . Система (6.44) является однородной, поэтому имеет нетривиальное решение только при равенстве нулю детерминанта, составленного из коэффициентов системы (6.44). Приравняв нулю этот детерминант и используя соотношение (6.34), получим уравнение :

$$\left( 2 \frac{k_0 - k}{k_0} - \chi_0 \right) \left( 2 \frac{k_h - k}{k_h} - \chi_0 \right) = C_P^2 \chi_h \chi_{\bar{h}} \quad (6.45)$$

Последнее квадратное уравнение задает соотношения между модулями волновых векторов проходящих  $k_0$  и рассеянных  $k_h$  рентгеновских волн, распространяющихся внутри кристалла в двухволновом случае.

На рис.6.3 приведена геометрическая схема двухволновой динамической дифракции. Плоскость, в которой лежат волновые векторы  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}_h$  называется плоскостью отражения. Концы волновых векторов  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}_h$  проходящей и дифрагированной волн опираются на вектор обратной решетки  $\mathbf{H}_{hkl}$ .

Проведем из узлов обратной решетки (000) и ( $hkl$ ) сферы радиусом  $k$ . В плоскости рисунка 6.3 (т.е. в плоскости отражения) эти фрагменты сфер изобразятся дугами окружностей. Точка их пересечения  $L$  является центром распространения в

кинематической теории дифракции, т.е. центром сферы Эвальда, и называется точкой Лауэ.

Также из узлов  $(000)$  и  $(hkl)$  проводятся сферы радиусом  $k_0'$ , где  $k_0\zeta$  – волновой вектор первичной волны, распространяющейся внутри кристалла в одноволновом случае. Пересечение этих сфер в плоскости отражения даст точку  $Q$ .

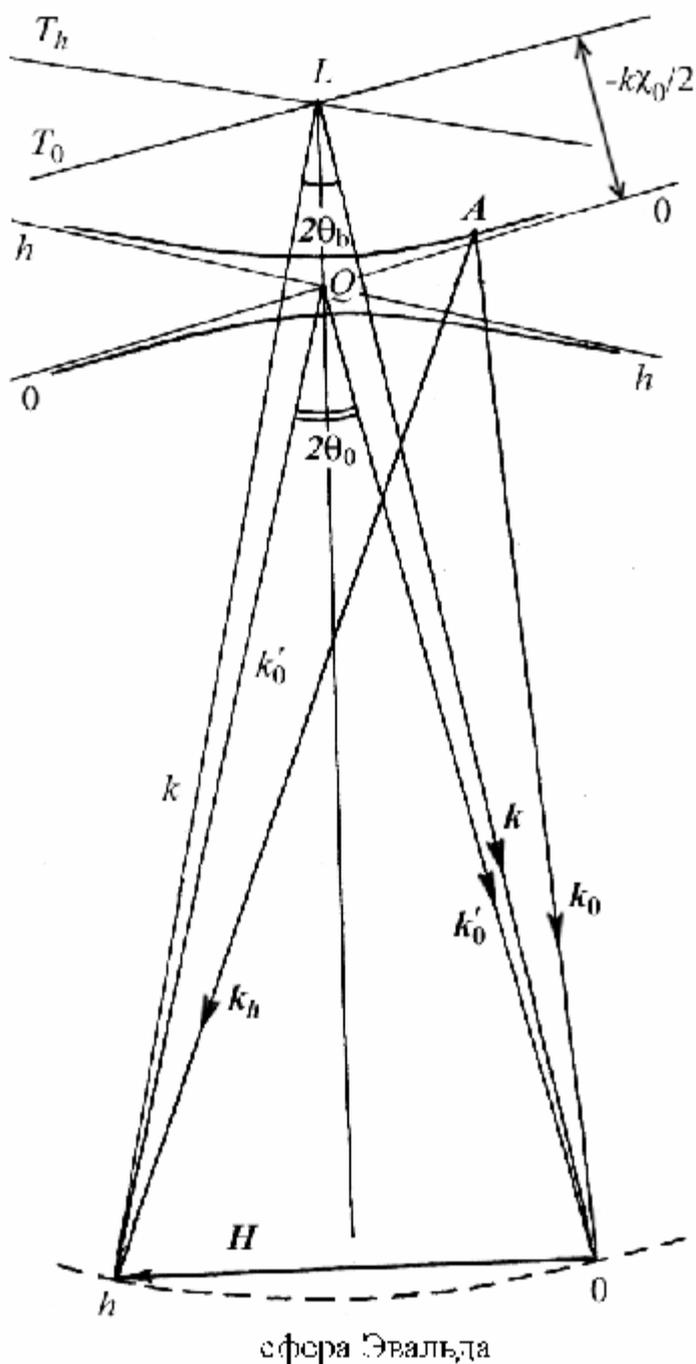


Рис.6.3. Дисперсионные поверхности для двухволнового приближения.

$A$  – центр распространения. Точка  $L$  – центр сферы Эвальда.

Согласно (6.43),  $k_0' < k$ , поэтому точка  $Q$  находится несколько ближе к узлам (000) и  $(hkl)$ , чем точка Лауэ  $L$  (см.рис.6.3). Так как, относительное различие модулей  $k_0'$  и  $k$  порядка  $|\chi_0| \ll 1$ , то отрезок  $LQ$  много меньше отрезков  $hQ$  и  $0Q$ . Следовательно, на рис. 6.3 круговые дуги, пересечением которых получают точки  $L$  и  $Q$ , можно аппроксимировать отрезками прямых линий.

При этом отрезки  $T_0$  и  $T_h$  перпендикулярны линиям  $L0$  и  $Lh$  соответственно. Аналогично, отрезки  $00$  и  $Q0$ , а также  $hh$  и  $Qh$  взаимно перпендикулярны.

Расстояние (в обратном пространстве) между прямыми  $T_0$  и  $00$ , а также между прямыми  $T_h$  и  $hh$ , согласно (6.43), составляет  $-k\chi_0/2 = k|\chi_0|/2$ . Различие модулей волновых векторов  $k$  и  $k_0'$  характеризует преломление рентгеновских лучей в кристалле.

Угол  $0Lh$  по построению равен  $2\theta_b$ , где угол  $\theta_b$  определен уравнением Вульфа-Брэгга (4.25). Далее угол  $\theta_b$  называется для краткости «кинематическим» углом Брэгга. Угол  $0Qh$ , обозначенный  $2\theta_0$  отличается от угла  $2\theta_b$  на малую величину  $2\Delta\theta$ , которую можно определить из очевидного равенства (см.рис.6.3) :

$$k \sin(\theta_0) = k_0' \sin(\theta_b + \Delta\theta)$$

Из последнего соотношения нетрудно получить

$$\Delta\theta \approx \frac{|\chi_0|}{2} \operatorname{tg}(\theta_b). \quad (6.46)$$

Численные оценки дают, что для практически измеряемых углов рассеяния величина  $\Delta\theta$  не превышает нескольких угловых секунд.

Для решения системы дисперсионных уравнений (6.44) вводятся величины  $\xi_0$  и  $\xi_h$  отклонений длин векторов  $k_0$  и  $k_h$  соответственно от величины  $k(1+\chi_0/2)$ . Геометрически величины  $\xi_0$  и  $\xi_h$  изображаются отклонениями центра распространения от линий  $00$  и  $hh$  соответственно (см.рис.6.4).

$$\xi_0 = k_0 - k_0' = k(1 + Z_0) - k(1 + \chi_0/2) = k(2Z_0 - \chi_0)/2, \quad (6.47.a)$$

$$\xi_h = k_h - k_0' = k(1 + Z_h) - k(1 + \chi_0/2) = k(2Z_h - \chi_0)/2 \quad (6.47.б)$$

где  $Z_0$  и  $Z_h$  резонансные ошибки

$$Z_0 = (k_0 - k) / k_0, \quad Z_h = (k_h - k) / k_h \quad (6.48)$$

Вычисление произведения переменных

$$\xi_0 \xi_h = k^2 C_P^2 \chi_h \chi_{\bar{h}} / 4. \quad (6.49)$$

позволяет доказать, что множество начальных точек векторов  $k_0$  и  $k_h$  образует дисперсионную поверхность, сечение которой плоскостью отражения представляет собой гиперболу.

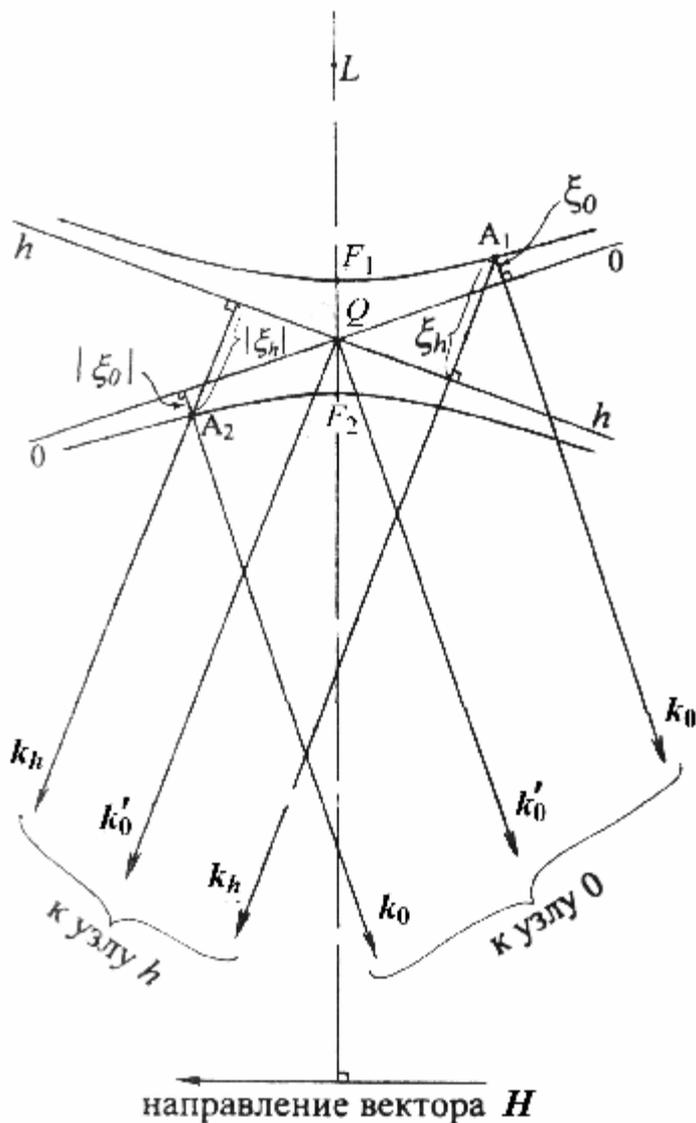


Рис.6.4. Геометрическая схема, поясняющая смысл величин  $\xi_0$  и  $\xi_h$ .

Использование переменных  $\xi_0$  и  $\xi_h$  позволяет, решая систему уравнений (6.44), получить отношение модулей амплитуд дифрагирующей и проходящей волн внутри кристалла в следующем виде

$$\frac{D_h}{D_0} = \sqrt{\frac{\xi_0 \chi_h}{\xi_h \chi_h^-}} \quad (6.50)$$

Так как Фурье-компонент  $\chi_h$  и  $\chi_h^-$ , согласно (6.25) и (6.26), являются комплексными, то отношение амплитуд волн в общем случае является комплексной величиной.

Следовательно, выражение (6.50) определяет соотношение не только между модулями амплитуд, но и между также фазами различных рентгеновских волн, распространяющихся внутри кристалла.

Из закона Фриделя для структурных амплитуд  $F_h = F_h^*$  следуют соотношения

$$\chi_h = \chi_h^* \quad \text{и} \quad \chi_{\bar{h}} = \chi_h^* . \quad (6.51)$$

Это означает, что Фурье-компоненты поляризуемости  $\chi_h$  и  $\chi_{\bar{h}}$  являются комплексно сопряженными, а их модули равны:

$$|\chi_h| = |\chi_{\bar{h}}| . \quad (6.52)$$

Последнее соотношение выполняется для любых непоглощающих кристаллов. Для кристаллов, обладающих центром симметрии, мнимая часть комплексной амплитуды равна нулю, поэтому для таких кристаллов справедливо равенство

$$\chi_h = \chi_{\bar{h}} \quad (6.53)$$

Так как произведение комплексно сопряженных величин равно квадрату модуля, то:

$$\chi_h \cdot \chi_{\bar{h}} = |\chi_h|^2 . \quad (6.54)$$

и в правой части уравнения (6.49) находится всегда действительная положительная величина.

Из приведенных схем на рис.6.3 и 6.4 следует, что амплитуды дифрагирующих волн существенно зависят от положения центров распространения. Эти центры могут располагаться как на верхней, так и на нижней ветви гиперболы. Для частного случая, когда центр распространения находится в точке  $F_1$  или  $F_2$  (см.рис.6.4) выполняется равенство  $|\xi_0| = |\xi_h|$ . Из (6.47) следует, что при этом модули волновых векторов проходящей и рассеянной волн равны  $k_0 = k_h$ , а отношение модулей амплитуд (6.50) с учетом закона Фриделя (6.51) запишется в виде:

$$\frac{D_h}{D_0} = \sqrt{\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}} = \sqrt{\frac{F_h}{F_h^*}} . \quad (6.55)$$

Для centrosymmetricheskikh кристаллов (а также для некоторых рефлексов в неcentrosymmetricheskikh кристаллах) структурная амплитуда  $F_h$  имеет действительное значение, и в этом случае отношение амплитуд (6.55) равно единице, а фазы проходящей и рассеянной волн совпадают.

Если центр распространения  $A_1$  смещается по верхней ветви дисперсионной поверхности вправо от точки  $F_1$ , то величина  $\xi_0$  убывает, а  $\xi_h$  растет (см.рис.6.4).

Следовательно, отношение модулей амплитуд  $D_h/D_0$  убывает. Напротив, при сдвиге точки  $A_1$  влево отношение  $D_h/D_0$  возрастает. Для центров распространения, лежащих на нижней ветви дисперсионной гиперболы, наблюдается обратная картина.

Теперь рассмотрим ситуацию, когда угол между волновыми векторами  $k_0$  и  $k_h$  значительно отличается от угла  $2\theta_0$ . При этом центры распространения будут лежать очень далеко от точек  $F_1$  и  $F_2$  на дисперсионных кривых. Если центр распространения  $A_1$  сместится сильно влево от точки  $F_1$ , то  $\xi_0 \rightarrow 0$ , а величина  $\xi_h$  монотонно возрастает. Из соотношения (6.50) следует, что при этом амплитуда рассеянной волны много меньше амплитуды проходящей. Это значит, что рассеянная волна становится настолько слабой относительно проходящей, что ей можно пренебречь. Таким образом, происходит переход от двухволнового приближения к одноволновому случаю. При удалении центра распространения  $A_1$  от точки  $F_1$  вправо также из двух волн остается только одна. Аналогичные явления происходят при перемещениях центра распространения  $A_2$  относительно точки  $F_2$ .

Переходы от двухволнового случая к одноволновому становятся более наглядными, если дисперсионную поверхность для двухволнового приближения рассматривать как промежуточную область пересечения двух сфер распространения в одноволновом приближении (см.рис.6.5).

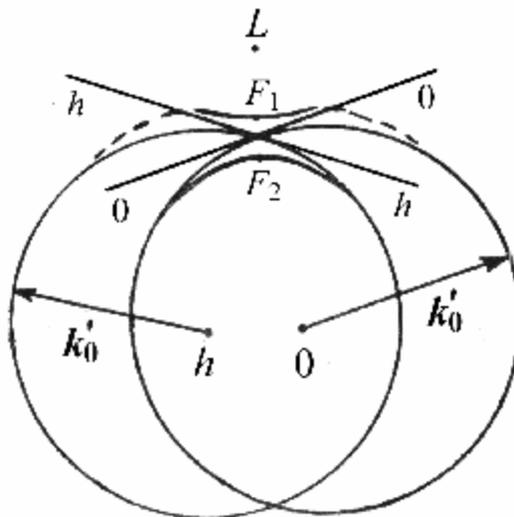


Рис.6.5. К построению дисперсионных поверхностей.

Штриховой линией схематично показана верхняя ветвь дисперсионной поверхности при переходе от двухволнового случая к одноволновому.

Месторасположение центров распространения определяются из граничных условий для амплитуд волновых полей и волновых векторов. Граничные условия, в свою очередь,

существенно зависят от геометрии рассеяния рентгеновских лучей на кристаллических образцах.

### 6.6. Коэффициент отражения рентгеновского излучения в геометрии Лауэ.

Различие в форме граничных условий для геометрии Лауэ и Брэгга вызвано соотношениями между углами, характеризующую дифракцию (см.рис.6.6). Основными углами являются следующие.

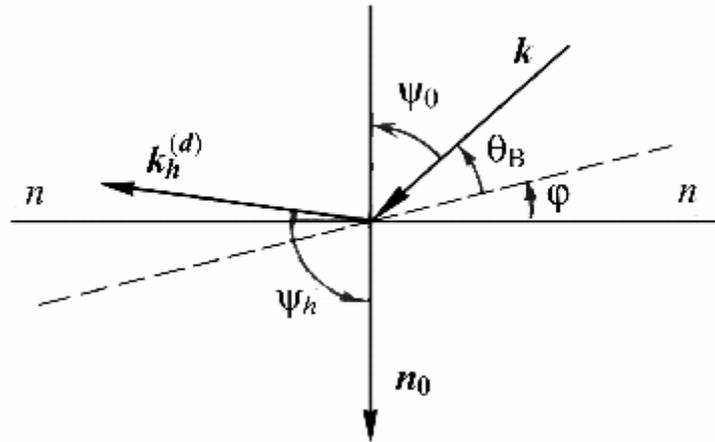


Рис.6.6. Соотношения между углами, характеризующую дифракцию рентгеновских лучей при произвольной ориентации отражающей плоскости относительно входной поверхности кристалла. Сплошной линией  $n-n$  изображен след входной поверхности кристалла, штриховой – след одной из отражающих плоскостей и ее продолжение вне кристалла.

Угол  $\psi_0$  между волновым вектором падающей рентгеновской волны  $k$  и нормалью к входной поверхности кристалла  $n_0$ , который называется углом падения.

Угол  $\varphi$  между входной поверхностью кристалла и отражающей плоскостью.

Угол Брэгга  $\theta_B$  между волновым вектором рентгеновской волны в вакууме  $k$  и отражающей плоскостью, который удовлетворяет кинематическому уравнению Вульфа-Брэгга.

Угол  $\psi_h$  между волновым вектором дифрагированной волны  $k_h^{(d)}$  в вакууме и нормалью к поверхности кристалла  $n_0$ .

Используя схему на рис.6.6, можно записать соотношения между углами:

$$\psi_0 = \pi/2 - \theta_b - \varphi \quad , \quad (6.56)$$

$$\psi_h = \pi/2 + \theta_b - \varphi \quad , \quad (6.57)$$

Неравенство  $\varphi > \theta_b$  соответствует геометрии Лауэ, при  $\theta_b > \varphi$  осуществляется геометрия Брэгга. В частном случае  $\varphi = \pi/2 > \theta_b$  имеем схему симметричной геометрии Лауэ.

Граничные условия для волновых полей определяются, в первую очередь, непрерывностью электрического вектора  $E$  на границах кристалл-воздух. Следствием этого является расположение центров распространения на пересечении нормали к облучаемой грани исследуемого кристаллического образца и ветвей дисперсионной поверхности.

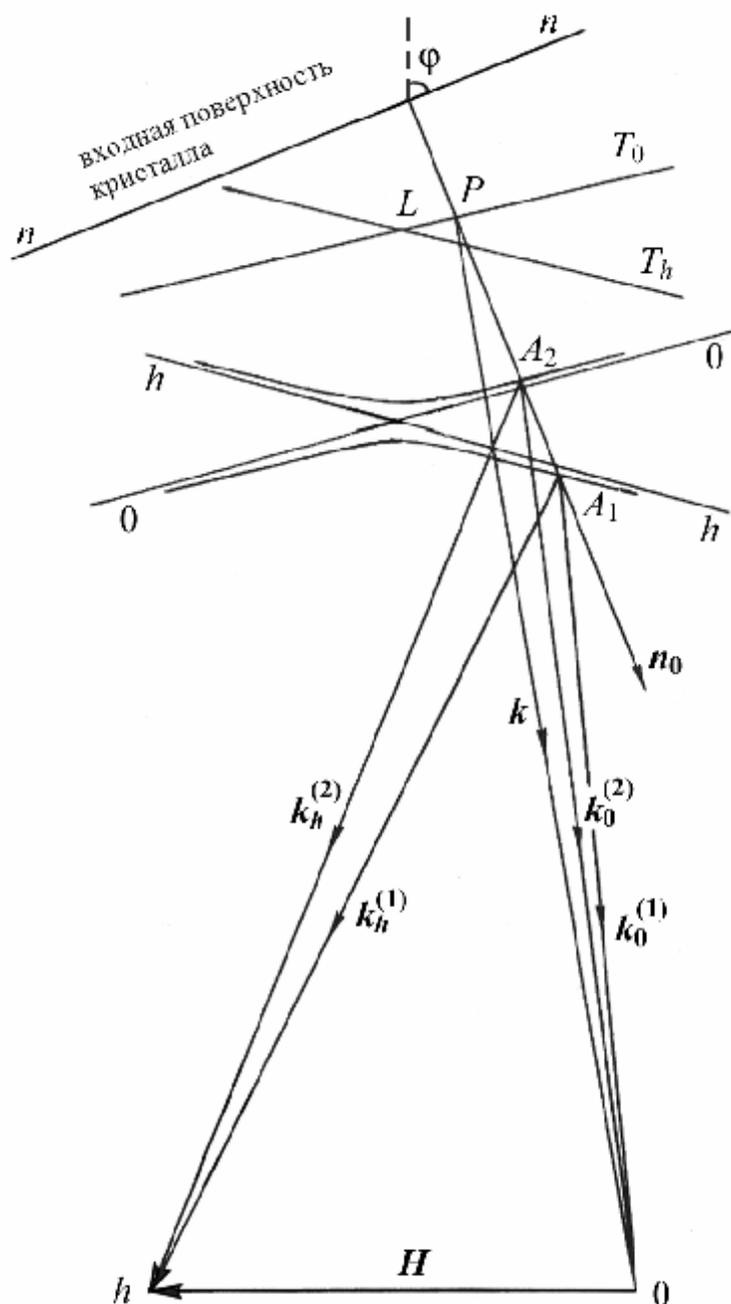


Рис.6.7. Волновые векторы рентгеновских волн, распространяющиеся внутри кристалла при двухволновой дифракции Лауэ.

В геометрии Лауэ при произвольной ориентации отражающей плоскости относительно входной поверхности кристалла нормаль  $\mathbf{n}_0$  пересечет обе ветви дисперсионной поверхности и образует два центра распространения  $A_1$  и  $A_2$  (см.рис.6.7). Следовательно, в кристалле распространяются две проходящие волны с амплитудами  $D_0^{(1)}$ ,  $D_0^{(2)}$  и волновыми векторами  $\mathbf{k}_0^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_0^{(2)}$ , а также две дифрагированные с амплитудами  $D_h^{(1)}$ ,  $D_h^{(2)}$  и волновыми векторами  $\mathbf{k}_h^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_h^{(2)}$  соответственно.

Для непоглощающих кристаллов, дифрагирующих в геометрии Лауэ, проецирование волновых векторов дает следующие граничные условия для модулей амплитуд рентгеновских волн на входной поверхности кристалла

$$D_0 = D_0^{(1)} + D_0^{(2)} \quad (6.58)$$

$$0 = D_h^{(1)} + D_h^{(2)} \quad . \quad (6.59)$$

где  $D_0$  – модуль амплитуды падающей волны в вакууме.

Если кристалл представляет собой плоскопараллельную пластину толщиной  $d$ , то граничные условия для амплитуд рентгеновских волн на выходной поверхности кристалла записываются в следующем виде:

$$D_0 \exp(-i k_z d) = D_0^{(1)} \exp(-i k_{0z}^{(1)} d) + D_0^{(2)} \exp(-i k_{0z}^{(2)} d) \quad (6.60)$$

$$D_h^d \exp(-i k_{hz}^{(d)} d) = D_h^{(1)} \exp(-i k_{hz}^{(1)} d) + D_h^{(2)} \exp(-i k_{hz}^{(2)} d) \quad (6.61)$$

где  $D_h^d$  – модуль амплитуды дифрагированной волны в вакууме, Субиндекс  $z$  обозначает проекцию на нормаль к поверхности плоскопараллельной пластины.

Возвращаясь к рис.6.1 заметим, что дифракция рентгеновских лучей на кристалле осуществляется не только при строгом выполнении условия Лауэ. Иначе говоря, при некотором отклонении угла падения  $\psi$  от брэгговского  $\psi_0$  наблюдаются дифрагированные волны с большой амплитудой.

Одной из важных задач динамической теории рассеяния является расчет зависимости интенсивности дифрагированного излучения от угла отклонения

$$\eta = \psi - \psi_0, \quad (6.62)$$

Удобной характеристикой рентгеновского рефлекса является коэффициент отражения  $R$ , определяемый в динамической теории как отношение потока отраженного излучения к

потоку падающего. Нетрудно получить, что для геометрии Лауэ коэффициент  $R$  выражается отношением

$$R = \frac{|D_h^d|^2}{|D_0|^2} \frac{\gamma_h}{\gamma_0} \quad (6.63)$$

где  $D_0$  и  $D_h^d$  – амплитуды падающей и дифрагированной волн в вакууме соответственно.

Параметры  $\gamma_0$  и  $\gamma_h$  представляют собой косинусы углов  $\psi_0$  и  $\psi_h$

$$\gamma_0 = \cos(\psi_0), \quad \gamma_h = \cos(\psi_h). \quad (6.64)$$

В рамках геометрии Лауэ обе величины  $\gamma_0$  и  $\gamma_h$  положительны.

Используя геометрическую схему на рис.6.7 и уравнение (6.49) можно связать величины  $\xi_0$  и  $\xi_h$  с углом отклонения  $\eta$ . Далее, используя соотношение (6.50) и граничные условия для геометрии Лауэ (6.48), (6.49) после довольно громоздких алгебраических преобразований можно получить коэффициент отражения  $R$  в виде следующей функции

$$R = \frac{1}{1+y^2} \sin^2(A_L \sqrt{y^2+1}). \quad (6.65)$$

Переменная  $y$  линейно связана с углом отклонения  $\eta$ . Ограничиваясь здесь частным случаем симметричной геометрии Лауэ, запишем эту связь:

$$y = \eta \frac{\sin(2\theta_b)}{C_p |\chi_h|}. \quad (6.66)$$

Параметр  $A_L$  пропорционален толщине кристаллического образца  $d$  и для симметричной геометрии Лауэ выражается формулой:

$$A_L = \frac{\pi d C_p |\chi_h|}{\lambda \cos(\theta_b)}. \quad (6.67)$$

Вид функции (6.63) обуславливает наличие в угловом распределении рефлекса множество максимумов, высота которых убывает по мере удаления от центра рефлекса (см.рис.6.8).

Амплитуды осцилляций коэффициента отражения  $R$  быстро уменьшаются с отклонением угла  $\eta$  от нуля в любую сторону для любой толщины дифрагирующего кристалла. При  $\eta=0$  коэффициент отражения  $R$ , вообще говоря, имеет главный максимум. Из формул (6.65) и (6.67) следует, что с ростом толщины кристалла  $d$  главный максимум углового распределения  $R(y)$  сужается. Расчеты показывают, что для кристаллов толщины  $d \sim 10$  мкм и длины волны рентгеновских лучей  $\lambda \sim \text{Å}$  ширина центрального максимума

составляет несколько угловых секунд. С ростом толщины кристалла центральный максимум сужается.

Характерно, что если параметр  $A_L$  кратен числу «пи», то коэффициент отражения в точке  $y=0$  уменьшается до нуля и в угловом распределении образуется провал.

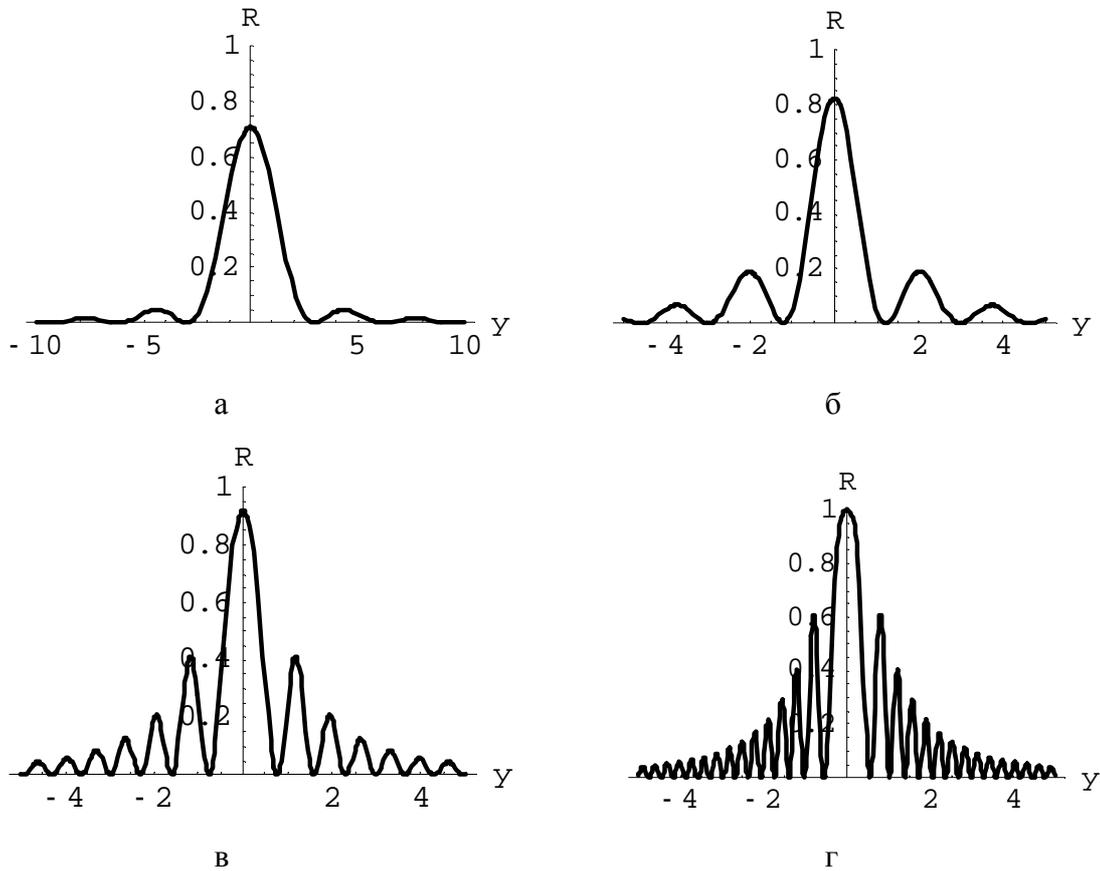


Рис.6.8. Угловое распределение рефлекса в случае геометрии Лауэ.

а)  $A_L=1$ , б)  $A_L=2$ , в)  $A_L=5$ , г)  $A_L=11$ .

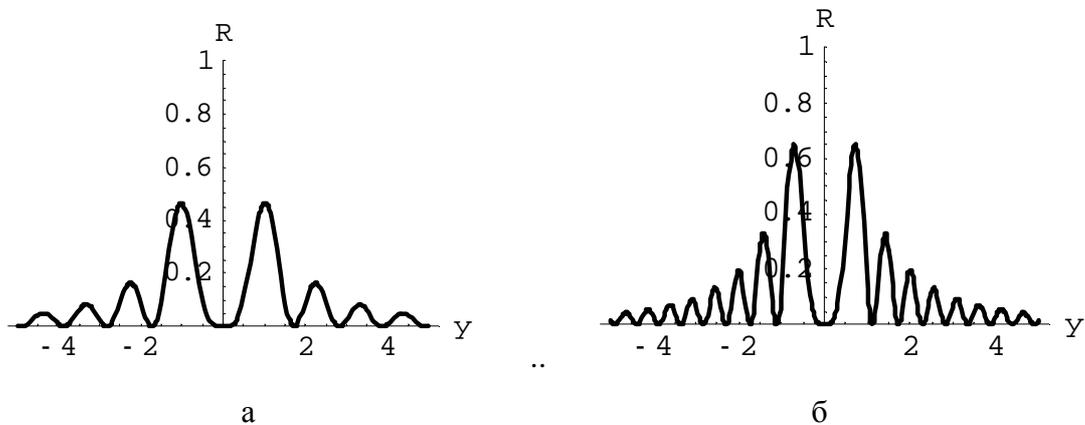


Рис.6.9 Угловое распределение рефлекса в случае геометрии Лауэ.

а)  $A_L=\pi$ , б)  $A_L=2\pi$ .

Разрешающая способность современных детекторов рентгеновского излучения не позволяет наблюдать отдельные побочные максимумы рентгеновского рефлекса при толщине идеального кристалла  $d \sim 1$  мм. Усреднение побочных максимумов дает следующую приближенную формулу для усредненного коэффициента отражения:

$$\bar{R} = \frac{1}{2(1+y^2)}. \quad (6.68)$$

При этом осциллирующая функция (6.65) заменяется более плавной, срезающей нули и пики побочных осцилляций. Заметим, что, согласно (6.68), ширина углового распределения усредненного коэффициента отражения не зависит от толщины дифрагирующего кристалла.

Количественной оценкой угловой ширины РДМ является диапазон углов, ограниченный значениями переменной (6.66)  $y = \pm 1$ . Численные значения данной оценки ширины рефлекса  $w$  приведены в таблице 6.1. Величины  $w$  рассчитаны для симметричной геометрии Лауэ ( $\gamma_h = \gamma_0$ ) и коэффициента поляризации  $C_p = 1$ .

Таблица.6.1.

Характерная ширина  $w$  усредненного коэффициента отражения  $\bar{R}$  (в угловых секундах).

Дигидрофосфат калия				Алюмокалиевые квасцы			
$\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$		$\lambda = 1,542 \text{ \AA}$		$\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$		$\lambda = 1,542 \text{ \AA}$	
$hkl$	$w$	$hkl$	$w$	$hkl$	$w$	$hkl$	$w$
200	3,08	200	6,77	333	0,43	333	0,97
400	0,44	400	1,02	220	1,05	220	2,31
600	0,51	600	1,36	600	0,49	600	1,13

Зависимость коэффициента отражения  $R$  от толщины кристалла  $d$ , согласно (6.65) и (6.67), является периодической. В частности, это означает, что при определенных значениях толщины кристалла интенсивность рентгеновского рефлекса падает до нуля. Пространственный период зависимости  $R(d)$  в случае симметричной схемы Лауэ, и когда первичная рентгеновская волна падает на кристаллическую пластинку точно под брэгговским углом  $\psi = \psi_0$ , равен величине

$$P_d = \frac{\lambda \cos(\theta_b)}{C_p |\chi_h|}, \quad (6.69)$$

Так как для измеряемых рентгеновских рефлексов величина  $|\chi_h| \sim 10^{-6}$ , то из (6.69) следует, что период  $P_d$  может на несколько порядков превышать длину волны рентгеновского излучения  $\lambda$ .

В большинстве рентгеновских экспериментов измеряется интегральная интенсивность рентгеновского рефлекса. Эта величина пропорциональна интегральному коэффициенту отражения, который для геометрии Лауэ определяется следующей формулой:

$$R_i = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \left( A_L \sqrt{y^2 - 1} \right)}{y^2 + 1} dy . \quad (6.70)$$

Расчеты позволяют выразить коэффициент (6.68) в виде ряда

$$R_i = \pi \sum_{n=0}^{\infty} J_{2n+1}(2A_L) , \quad (6.71)$$

где  $J_n$  – функция Бесселя n-го порядка.

Зависимость интегрального коэффициента отражения  $R_i$  от толщины  $d$  имеет характерный осциллирующий вид, приведенный на рис.6.10.

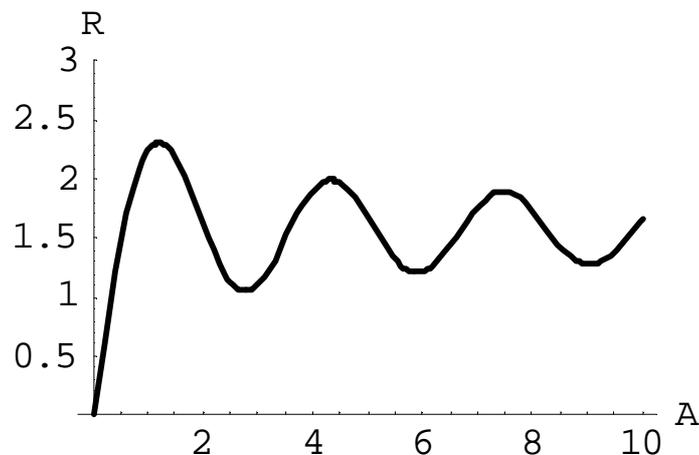


Рис.6.10. Зависимость интегрального коэффициента отражения от толщины кристалла в случае геометрии Лауэ.

При дальнейшем увеличении толщины кристалла интегральный коэффициент отражения  $R_i$  начинает, естественно, уменьшаться из-за поглощения рентгеновских лучей.

### 6.7. Коэффициент отражения рентгеновского излучения в геометрии Брэгга.

Геометрия Брэгга отличается от геометрии Лауэ взаиморасположением входной грани кристалла и отражающей плоскости. В схеме Брэгга, согласно (6.57), угол  $\psi_h$  превышает  $\pi/2$  и параметр  $\gamma_h$ , определенный формулой (6.62), имеет отрицательный знак.

Частный случай симметричной геометрии Брэгга осуществляется при угле  $\varphi = 0$ , т.е. когда отражающая плоскость параллельна входной (облучаемой) поверхности кристалла.

Граничные условия для модулей амплитуд рентгеновских волн на входной поверхности кристалла в случае геометрии Брэгга имеют вид:

$$D_0 = D_0^{(1)} + D_0^{(2)} \quad , \quad (6.72)$$

$$D_h^{(d)} = D_h^{(1)} + D_h^{(2)} \quad . \quad (6.73)$$

На противоположной поверхности плоскопараллельной пластины граничные условия для модулей амплитуд рентгеновских волн записываются в виде следующих соотношений:

$$D_0 \exp(-i k_z d) = D_0^{(1)} \exp(-i k_{0z}^{(1)} d) + D_0^{(2)} \exp(-i k_{0z}^{(2)} d) \quad (6.74)$$

$$0 = D_h^{(1)} \exp(-i k_{hz}^{(1)} d) + D_h^{(2)} \exp(-i k_{hz}^{(2)} d) \quad (6.75)$$

На рис.6.11. видно, что при  $\psi \geq \psi_0$  оба центра распространения находятся на верхней ветви дисперсионной поверхности. Ясно, что найдутся такие углы падения  $\psi < \psi_0$  для которых нормаль  $\mathbf{n}_0$  не пересечет ни одну ветвь. При дальнейшем изменении угла отклонения  $\eta$  нормаль  $\mathbf{n}_0$  пересечет нижнюю ветвь.

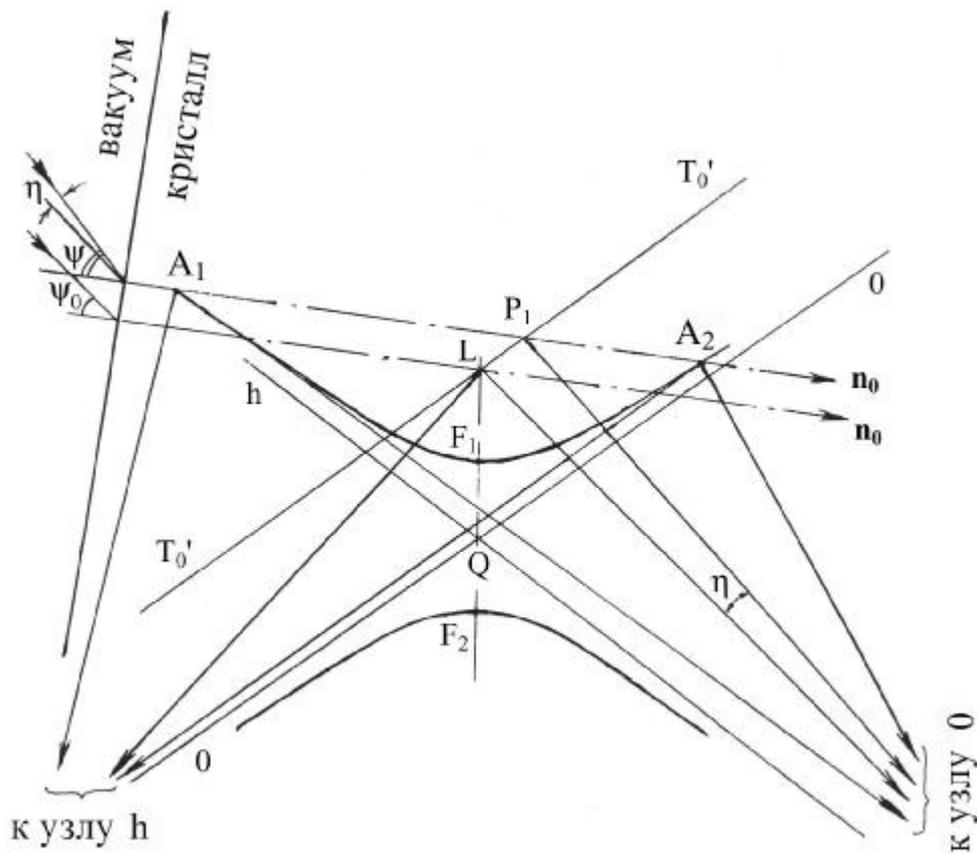


Рис.6.11. Центры распространения в случае геометрии Брэгга.

Следовательно, при регистрации дифрагированного излучения в геометрии Брэгга нормаль ко входной грани  $n_0$  пересекает или одну из ветвей дисперсионной поверхности в двух точках, или вообще не пересекает их. В первом случае оба центра распространения располагаются на одной и той же ветви, а в кристалле (как и в геометрии Лауэ) распространяются две проходящие и две дифрагированные рентгеновские волны, которые интерферируют между собой. Во втором случае рентгеновские поля внутри кристалла имеют не гармонический, а экспоненциальный характер

Вследствие этого угловой диапазон рентгеновского рефлекса целесообразно разбить на три области с помощью переменной  $y$  следующим образом:

$$\text{Область 1} \quad y < -1 \quad (6.76.a)$$

$$\text{Область 2} \quad -1 < y < 1 \quad (6.76.б)$$

$$\text{Область 3} \quad y > 1 \quad (6.76.в)$$

Схема разбиения диапазона переменной  $y$  на вышеуказанные области приведена на рис.6.12.

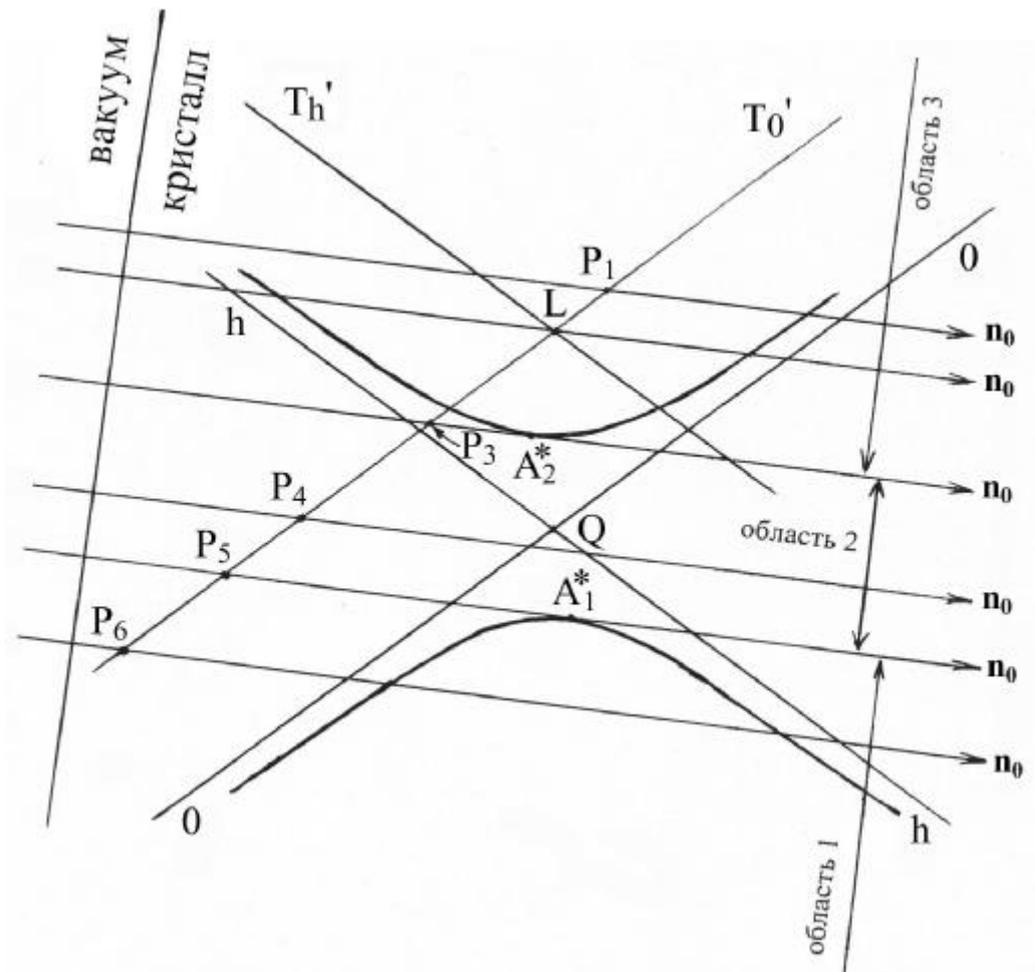


Рис.6.12. Три области дифракции в случае геометрии Брэгга.

Безразмерная переменная  $y$ , как и в геометрии Лауэ, линейно зависит от угла отклонения  $\eta$ . Для симметричной геометрии Брэгга зависимость  $y(\eta)$  имеет вид:

$$y = \frac{\eta \sin(2\theta_b) - \chi_0}{C_p |\chi_h|} . \quad (6.77)$$

Коэффициент отражения  $R$  в случае геометрии Брэгга определяется формулой, аналогичной (6.63), но с учетом отрицательности параметра  $\gamma_h$

$$R = \frac{|D_h^d|^2 |\gamma_h|}{|D_0|^2 \gamma_0} \quad (6.78)$$

Вычисление коэффициента отражения  $R$  в геометрии Брэгга проводится тем же путем, который был использован в геометрии Лауэ для получения выражения (6.65). В результате алгебраических преобразований оказывается, что коэффициент отражения в случае геометрии Брэгга выражается двумя формулами для разных областей дифракции (6.76):

$$R = \frac{1}{y^2 + (y^2 - 1)ctg^2(A_B \sqrt{y^2 - 1})} \quad |y| > 1 \quad (6.79)$$

$$R = \frac{1}{y^2 + (1 - y^2)cth^2(A_B \sqrt{1 - y^2})} \quad |y| < 1 \quad (6.80)$$

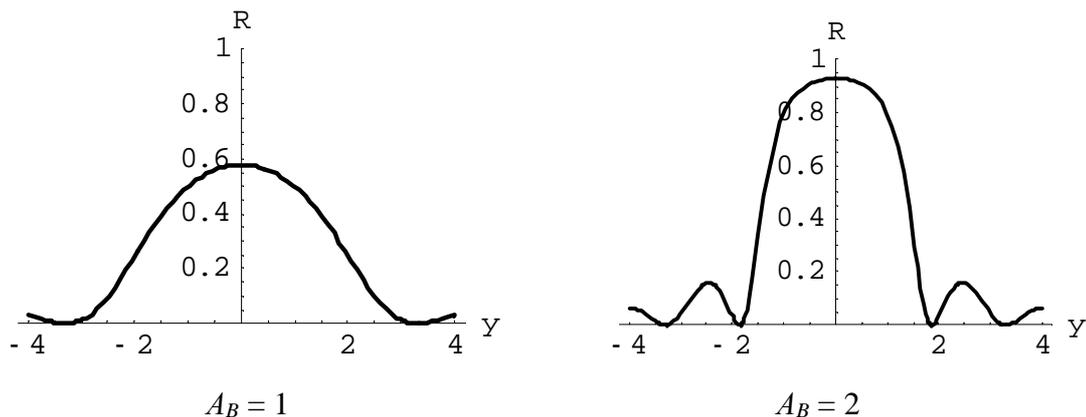
где параметр  $A_B$  пропорционален толщине кристалла  $d$  и для симметричной геометрии Брэгга может быть записан в следующем виде:

$$A_B = \frac{\pi d C_p |\chi_h|}{\lambda \sin(\theta_b)} \quad (6.81)$$

Угловое распределение рентгеновского рефлекса, задаваемое формулами (6.79) и (6.80), содержит характерный центральный максимум и множество побочных (см.рис.6.13).

Центральный максимум занимает всю область 2 (6.76.б) и частично соседние области. С ростом толщины кристалла  $d$  угловая ширина центрального максимума уменьшается и стремится к пределу, равному двум в единицах переменной  $y$ . Для реальных кристаллов и измеряемых рефлексов эта предельная ширина центрального максимума составляет несколько угловым секундам. При этом, т.е. с возрастанием толщины кристалла  $d$ , центральный максимум рентгеновского рефлекса приобретает характерную форму «столика Дарвина» с плоской «крышей» (см.рис.6.13).

Побочные максимумы при увеличении толщины  $d$  становятся все более узкими и практически неразрешимыми методами рентгеновской спектроскопии.



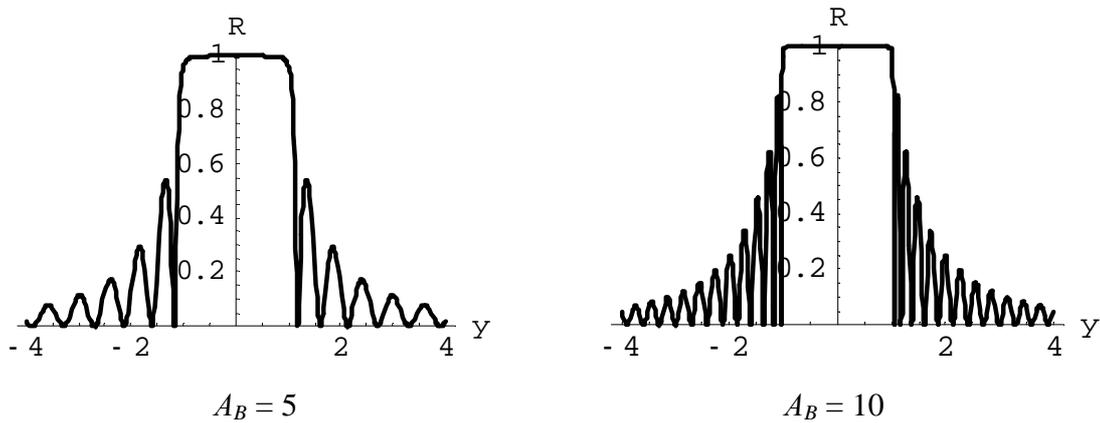


Рис.6.13. Угловое распределение рефлекса в случае симметричной геометрии Брэгга для кристаллов разной толщины.

Интегральная интенсивность рентгеновского рефлекса в геометрии Брэгга, как и в геометрии Лауэ, характеризуется с помощью интегрального коэффициента отражения  $R_i$ , определяемого в данной геометрии следующей формулой:

$$R_i = \int_{-\infty}^{\infty} R(y) dy . \quad (6.82)$$

В случае геометрии Брэгга интегрирование в (6.82) необходимо проводить по трем диапазонам (6.76), а в качестве подынтегральных функций брать соответствующие выражения (6.79) или (6.80).

В результате вычислений получено, что с ростом толщины кристалла  $d$  интегральный коэффициент отражения  $R_i$  в геометрии Брэгга монотонно возрастает (см.рис.6.14). Однако расчеты показывают, что, начиная с нескольких десятков микрон, интегральная интенсивность рефлекса остается неизменной. Это значит, что в геометрии Брэгга волновое поле рентгеновского рефлекса формируется в приповерхностном слое малой толщины.

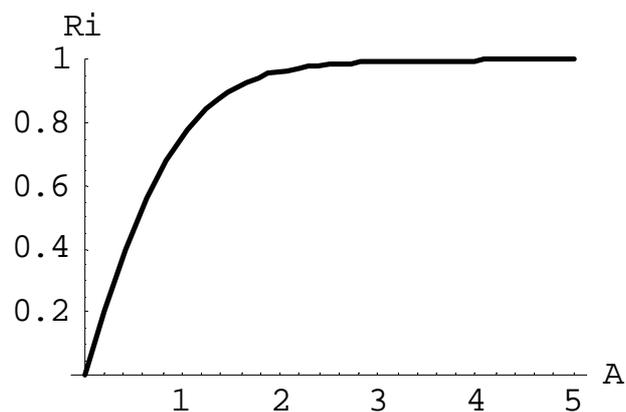


Рис.6.14. Зависимость интегрального коэффициента отражения от толщины кристалла в случае геометрии Брэгга.

Предыдущие выражения коэффициентов отражения были получены без учета поглощения рентгеновских лучей внутри кристалла. Динамическая теория позволяет рассчитывать эффекты как нормального, так и интерференционного поглощения. В геометрии Лауэ поглощение приводит к уменьшению интегральной интенсивности, при этом положения нулей функции  $R(y)$  не изменяются. Напротив, в случае геометрии Брэгга при учете поглощения угловое распределение коэффициента отражения  $R(y)$  вообще не имеет нулей. При этом «столлик Дарвина» искажается и значительно уменьшает свою высоту.

## ГЛАВА 7. МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

В настоящее время широко используются различные методики регистрации рассеянных и первичных рентгеновских лучей. Регистрация рассеянного рентгеновского излучения осуществляется в разных геометрических схемах. Методы измерения интенсивности пучков рентгеновских лучей базируются на физических процессах, происходящих при взаимодействии рентгеновских фотонов с веществом.

### 7.1. Геометрические схемы регистрации рассеянного рентгеновского излучения.

Представим, что исследуемый кристаллический образец имеет форму плоскопараллельной пластины. Первичный пучок рентгеновских лучей падает на одну из граней образца, которую называют входной или лицевой. Противоположную грань можно назвать задней.

По взаимному расположению первичного и рассеянного рентгеновских пучков и их ориентации относительно граней кристалла различают две геометрические схемы рентгеновского дифракционного эксперимента. В схеме регистрации по Лауэ дифрагированный (рассеянный) пучок выходит из задней грани исследуемого образца, которая в данной геометрии справедливо называется выходной (см.рис.7.1.а).

В геометрии Брэгга дифрагированный пучок выходит через лицевую грань кристалла, т.е. через ту грань, на которую падет первичная рентгеновская волна (см.рис.7.1.б). В данной геометрической схеме дифрагированный пучок естественно называют отраженным.

Схемы, приведенные на рис.7.1, описывают дифракцию монохроматической рентгеновской волны с волновым вектором  $k$ . В результате взаимодействия первичной рентгеновской волны с атомной структурой кристалла формируются проходящая и рассеянная рентгеновские волны с волновыми векторами  $k_0^d$  и  $k_h^d$  соответственно.

Определим угол  $\varphi$  между отражающей плоскостью и входной гранью облучаемого кристаллического образца. Напомним, что угол Брэгга  $\theta_b$ , согласно уравнению (4.25), определяется межплоскостным расстоянием семейства отражающих плоскостей ( $hkl$ ) и длиной волны  $\lambda$  рентгеновского излучения. Тогда различные варианты схемы регистрации дифрагированного рентгеновского излучения могут быть охарактеризованы

соотношением между углами  $\varphi$  и  $\theta_b$ . Если  $\theta_b < \varphi$ , то осуществляется геометрия дифракции по Лауэ. В противоположном случае при  $\theta_b > \varphi$ , мы получаем схему дифракции по Брэггу.

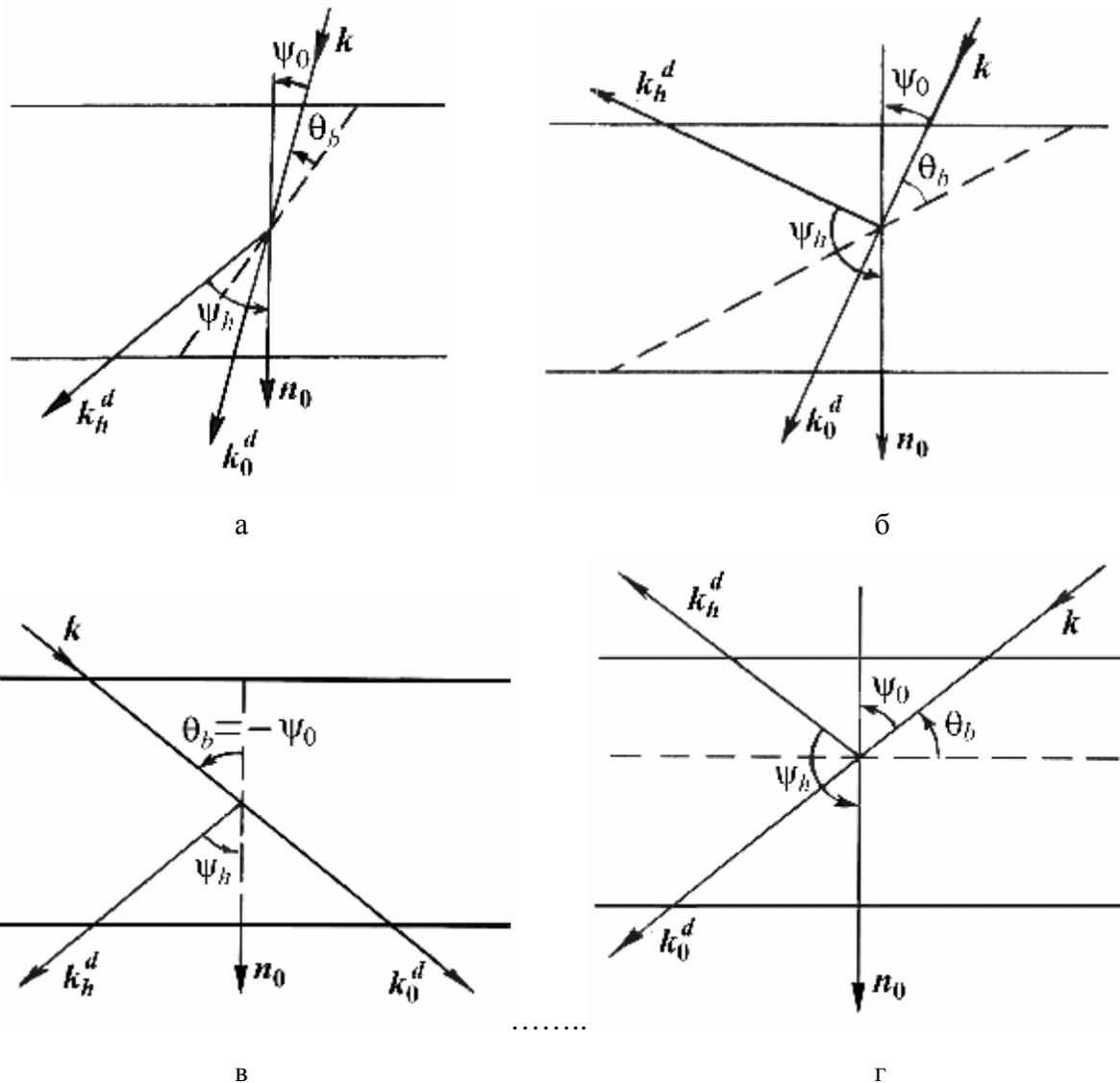


Рис.7.1. Схемы дифракции рентгеновских лучей в кристаллических пластинах:

- а) несимметричная геометрия Лауэ, б) несимметричная геометрия Брэгга,
- в) симметричная геометрия Лауэ, г) симметричная геометрия Брэгга.

Следы отражающих плоскостей изображены штриховыми линиями.  $n_0$  – нормаль к входной грани облучаемого образца,  $\theta_b$  – угол Брэгга,  $\psi_0$  – угол падения,  $\psi_h$  – угол выхода.

В частном случае геометрии Лауэ, когда отражающая плоскость перпендикулярна входной грани кристаллического образца (т.е.  $\varphi = \pi/2$ ), мы имеем вариант симметричной геометрии Лауэ (см.рис.7.1.в). Если в рамках геометрии Брэгга отражающая плоскость

параллельна входной грани облучаемого образца (т.е.  $\varphi = 0$ ), то схема регистрации называется симметричной геометрией Брэгга (см.рис.7.1.г).

Согласно главе 1, большинство источников первичного рентгеновского излучения обладают непрерывным спектром. Для создания пучков монохроматических рентгеновских лучей применяются различные схемы монохроматоров. На рис.7.2. изображена широко применяемая схема регистрации рассеянного излучения по Брэггу с предварительной монохроматизацией падающих на исследуемый образец рентгеновских лучей.

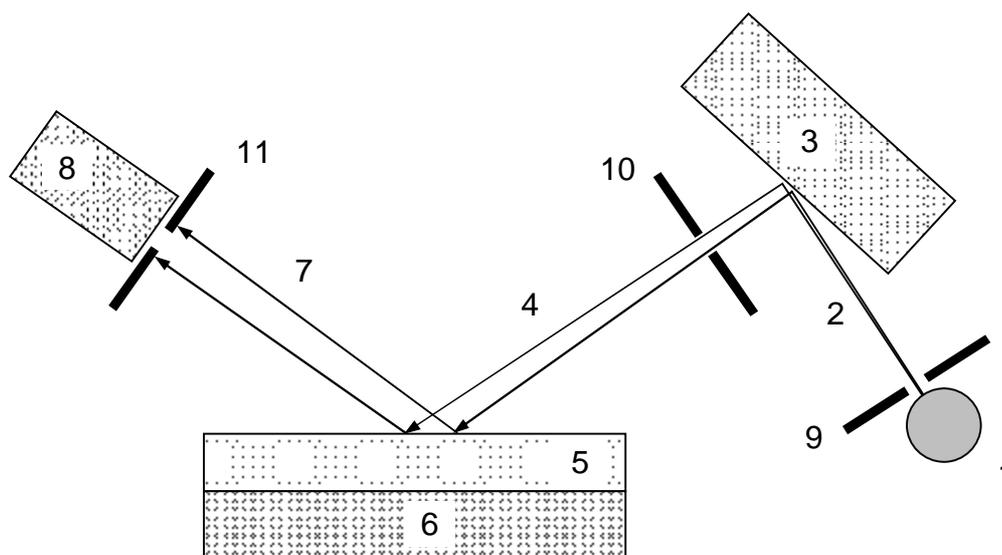


Рис.7.2. Принципиальная схема двукристалльного спектрометра по Бреггу-Брентано.

1 – источник первичных рентгеновских лучей (рентгеновская трубка), 2 – пучок первичных рентгеновских лучей, 3 – кристалл-монохроматор, 4 – пучок монохроматических рентгеновских лучей, падающих на исследуемый образец, 5 – исследуемый образец, 6 – держатель образца (или подложка), 7 – пучок дифрагированных рентгеновских лучей, 8 – детектор рассеянного рентгеновского излучения, 9, 10, 11 – диафрагмы (коллиматоры) для формирования узких пучков.

Первичный пучок, выходящий из рентгеновской трубки, содержит рентгеновские лучи с различной длиной волны  $\lambda$  (см.рис.1.2, 1.3 и 1.6). В схеме на рис.7.2 диафрагмированный пучок первичных рентгеновских лучей 2 направляется на высокосовершенный кристалл 3, называемый монохроматором. Согласно уравнению Вульфа-Брэгга (4.25), рентгеновские лучи с разной длиной волны рассеются на различные углы. На рис.7.2 видно, что дифракция на кристалле-монохроматоре в данной установке происходит в несимметричной геометрии Брэгга. Установка коллиматора 10 позволяет вырезать из

множества рассеянных лучей пучок 4 с определенной длиной волны  $\lambda$  и направить его на исследуемый образец 5 в качестве потока падающего излучения. Строго говоря, пучок 4 обладает некоторым разбросом длин волн  $\Delta\lambda$ , которым определяет степень монохроматизации. Величину  $\Delta\lambda$  можно уменьшать для приемлемого значения, подбором геометрических параметров схемы (расстояния между монохроматором и образцом, диаметра отверстия коллиматора 10, и т.д.). Видно, что дифракция на исследуемом кристалле в данном случае происходит в симметричной геометрии Брэгга. Детектор 8 вместе с диафрагмой 11 может перемещаться в пространстве, что позволяет экспериментально регистрировать угловое распределение интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного исследуемым кристаллическим образцом.

## **7.2. Фотографический метод регистрации рентгеновских лучей.**

Исторически первым из появившихся методов регистрации рентгеновских лучей явился фотографический. Этот метод основан на химических процессах, протекающих в бромиде серебра AgBr под действием рентгеновских лучей. Рентгеновский фотон, попадая в микрокристалл бромида серебра (в т.н. зерно) инициирует в нем реакцию фотохимического разложения с восстановлением свободного серебра.

Для практических целей используют прозрачную эмульсию из желатина (или подобной субстанции), в которую внедрено большое количество микрокристаллов бромида серебра. Эмульсия обычно наносится на какую-либо твердую и прозрачную подложку. При попадании фотона в зерно AgBr в нем образуется «зародыш» восстановленного серебра. После облучения эмульсии рентгеновскими лучами она подвергается двухэтапной химической обработке. Воздействие проявителя приводит к восстановлению серебра во всем объеме зерна, содержащего «зародыш». Последующая обработка фиксажем происходит к растворению и удалению из эмульсии всех зерен, которые не подверглись действию рентгеновских фотонов. После химической обработки в эмульсии при взгляде на просвет наблюдаются маленькие черные пятна, образованные микрокристаллами серебра в местах, куда попали рентгеновские лучи. Операция фиксирования необходима, так как вышеописанная фотохимическая реакция инициируется не только рентгеновскими, но и оптическими фотонами.

Основоположники рентгеноструктурных исследований (Макс Лауэ с сотрудниками, отец и сын Брэгги) использовали фотографический метод регистрации рассеянных рентгеновских лучей. На рис. 7.3. приведена рентгенограмма, образованная в фотоэмульсии, нанесенной на прозрачную пленку, при рассеянии рентгеновских лучей на

кристалле дигидрофосфата калия. Каждый пучок дифрагированного излучения (соответствующий определенному РДМ) образовал в фотоэмульсии темное пятно. Симметрия распределения пятен обусловлена симметрией атомной структуры облучаемого кристаллического образца.

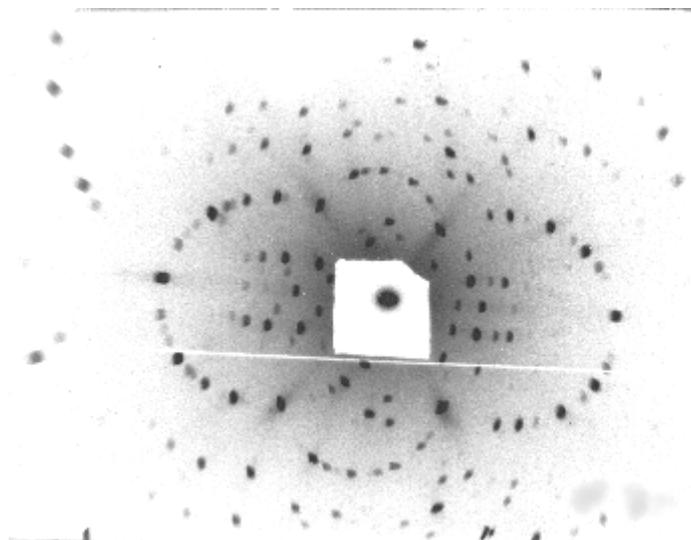


Рис.7.3. Рентгенограмма в фотоэмульсии, полученная на кристалле KDP (калия дигидрофосфата) по методу Лауэ. Каждое пятно соответствует определенному рентгеновскому рефлексу.

На рис. 7.4. изображена схема одного из первых рентгеновских спектрометров Брэгга. Узкий пучок рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$  направляется на кристалл, который укреплен на поворотном столике. Часть потока падающих рентгеновских лучей проходит сквозь кристалл и оставляет след на фотоэмульсии в точке 7. Кристалл 4 медленно поворачивается, при этом угол скольжения  $\theta$  постепенно изменяется.

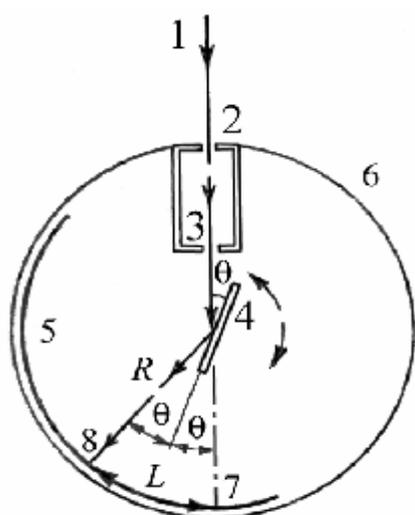


Рис. 7.4. Схема рентгеновского спектрометра Брэгга. 1 – пучок рентгеновских лучей, выходящий из рентгеновской трубки, 2 и 3 – диафрагмы, формирующие узкий пучок лучей, 4 – кристалл, 5 – изогнутая фотоэмульсия, 6 – цилиндрический кожух камеры, 7 и 8 – места попадания прошедших и дифрагированных рентгеновских лучей на фотоэмульсию соответственно.

Когда кристалл займет положение, при котором выполняются условия дифракции (18.3), сформируется дифрагированный пучок рентгеновских лучей, попадающий на фотоэмульсию в точку 8. Непосредственное измерение длины дуги  $L$  между точками 7 и 8 позволяет вычислить угол рассеяния  $\theta$ , пользуясь известным радиусом цилиндрической камеры  $R$ .

Интенсивность рассеянных рентгеновских лучей определялась по плотности затемнения фотоэмульсии. Для количественной оценки плотности затемнения были разработаны специальные приемы. Использовались стандартные наборы, с которыми проводилось либо визуальное сравнение полученных в экспериментах фотопленок или фотопластинок. Также применялись специализированные микрофотометры или микроденситометры, позволявшие добиться большей точности определения углового распределения интенсивности рассеянных рентгеновских лучей. Измерение распределения плотности затемнения фотоэмульсии в пределах отдельного пятна позволяет рассчитать угловое распределение соответствующего рентгеновского рефлекса.

В настоящее время фотографический метод регистрации рентгеновского излучения в структурных исследованиях вытесняется более точными методами, описанными ниже. Однако до сих пор фотографический метод часто применяется для определения ориентации кристалла, степени его совершенства, приблизительной оценке параметров элементарной ячейки (в ходе предварительного отбора кристаллов для последующих структурных исследований), а также в некоторых задачах исследования поликристаллических материалов.

### **7.3. Ионизационный метод регистрации рентгеновских лучей.**

В ходе развития экспериментальной техники были сконструированы рентгеновские спектрометры, работа которых была основана на ионизации газов рентгеновскими лучами. В главе 2 изложено, что фотоэффект на атомах приводит к их ионизации. Кроме того, ионизация атомов возможна в процессе неупругого рассеяния рентгеновских фотонов.

Таким образом, при взаимодействии рентгеновских лучей с веществом возникает определенное количество ионов, которые могут быть обнаружены из-за наличия у них электрического заряда. Ионизирующая способность рентгеновского излучения является основой действия газонаполненных детекторов.

Одним из детекторов рентгеновских лучей является *ионизационная камера*, которая представляет собой герметично замкнутый объем, заполненный определенным газом.

Внутри камеры располагаются два электрода, на которые подается постоянная разность потенциалов  $U$ . При прохождении рентгеновских лучей через газ, заполняющий камеру, некоторые атомы разделяются на положительные ионы и свободные электроны, которые под действием электрического поля движутся к соответствующим электродам. В камере возникает электрический ток, который может быть зарегистрирован с помощью гальванометра (см.рис.7.5).

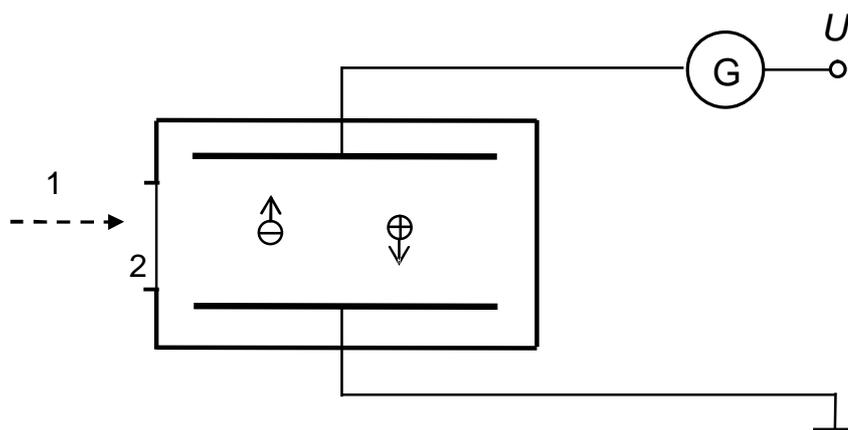


Рис.7.5. Принципиальная схема ионизационной камеры.

1 – поток регистрируемых рентгеновских лучей, 2 – входное окно, G – гальванометр, U – межэлектродная разность потенциалов. Стрелками показано направление электрического дрейфа заряженных частиц, образованных рентгеновскими фотонами в газе.

Электрический ток, проходящий по цепи на рис.7.5, свидетельствует о попадании в ионизационную камеру рентгеновских лучей.

В качестве газа, заполняющего ионизационную камеру, используют инертные газы, водород, азот, углекислый газ и др.

Подбором давления газа можно добиться того, что монохроматические рентгеновские фотоны, прошедшие сквозь входное окно камеры, полностью поглотятся в газе. Разность потенциалов между электродами устанавливается такой, чтобы, с одной стороны, образованные заряды не успели бы рекомбинировать, с другой стороны, не разгонялись бы до энергии ударной ионизации. Тогда регистрируемый ток  $J_G$  выразится следующим образом:

$$J_G = \varepsilon I_X \hbar\omega / \bar{E}_i \quad (7.1)$$

где  $\omega$  – частота регистрируемого рентгеновского излучения,  $I_X$  – его интенсивность (число попавших в камеру фотонов за единицу времени),  $\bar{E}_i$  – средняя энергия ионизации атомов газа. Безразмерный параметр  $\epsilon < 1$  называется эффективностью регистрации, который учитывает потери (в частности, из-за неизбежных отдельных актов рекомбинации). Заметим, что величина  $\bar{E}_i$  превышает энергию ионизации атома  $E_i$ , так как в статистическом процессе поглощения пучка рентгеновских лучей часть их энергии тратится на возбуждение атомов, а часть – на увеличение их кинетической энергии.

Для методики эксперимента важно, что погрешность измерения интенсивности рентгеновских лучей с помощью ионизационной камеры существенно ниже, чем в фотографическом методе.

Существует множество разновидностей ионизационных камер. В зависимости от конкретной решаемой задачи форма пары электродов бывает плоской, цилиндрической или сферической, что задает определенную пространственную симметрию электрического поля. Ионизационные камеры могут работать, как в непрерывном, так и в импульсном режиме.

Главным недостатком ионизационных камер является слабый регистрируемый ток. По этой причине для спектрометрии рентгеновского излучения (особенно мягкого) широко используются *газонаполненные пропорциональные детекторы* (ГПД).

Известно, что заряд  $q$ , движущийся в электрическом поле, приобретает кинетическую энергию, равную  $q \Delta\phi$ , где  $\Delta\phi$  – разность потенциалов между точками траектории заряда. В ионизационной камере положительные ионы и электроны дрейфуют в противоположные стороны, претерпевая многочисленные столкновения. Ионы, сталкиваясь с атомами или молекулами газа, теряют приобретенную энергию, поэтому их кинетическая энергия в среднем не превышает тепловую энергию  $k_B T$ . Напротив, электроны из-за своей сравнительно малой массы при столкновениях теряют малую часть своей кинетической энергии. Но при этом после столкновения импульс электрона может принять любое направление, что препятствует монотонному возрастанию его энергии.

В однородном электрическом поле  $E$  электрон между двумя последовательными столкновениями приобретает кинетическую энергию

$$\Delta E_{kin} = -e E_X L, \quad (7.2)$$

где  $L$  – длина свободного пробега,  $E_X$  – проекция электрического поля на направление пробега. Средняя длина свободного пробега электрона в газе  $\bar{L}$  зависит от концентрации газа и, следовательно, может регулироваться его давлением. В ионизационных камерах,

как было указано выше, величина (7.2) меньше энергии ионизации  $E_i$  атомов или молекул газа.

В ГПД создается очень неоднородное электрическое поле. Детекторы этого типа имеют, как правило, цилиндрический катод и анод в форме тонкой нити, расположенной по оси цилиндра катода. При этом радиус анода  $r_A$  много меньше катода  $r_C$ . Аксиальная симметрия системы обуславливает следующую зависимость величины электрического поля в межэлектродном пространстве:

$$E(r) = \frac{U}{\ln(r_C / r_A)} \frac{1}{r} \quad (7.3)$$

где  $r$  – расстояние от оси цилиндра,  $U$  – разность потенциалов между электродами.

Из формулы (7.2) следует, что приобретаемая на длине свободного пробега кинетическая энергия  $\Delta E_{kin}$  заряженной частицы пропорциональна величине электрического поля. Напряжение на электродах пропорционального детектора подбирается так, что в большей части объема камеры величина  $\Delta E_{kin}$  меньше энергии ионизации  $E_i$  атомов (или молекул) газа. Но в сравнительно небольшой прианодной области радиуса  $r_0$  ( $r_C \gg r_0 > r_A$ ) электрическое поле (7.3) так резко возрастает, что для электронов выполняется противоположное соотношение

$$\Delta E_{kin} > E_i \quad (7.4)$$

Таким образом, электроны, образованные ионизацией атомов газа рентгеновскими лучами дрейфуют к аноду. Достигнув области  $r < r_0$ , эти электроны начинают ионизировать атомы газа (см.рис.7.6). Этот процесс называется *ударной ионизацией*.

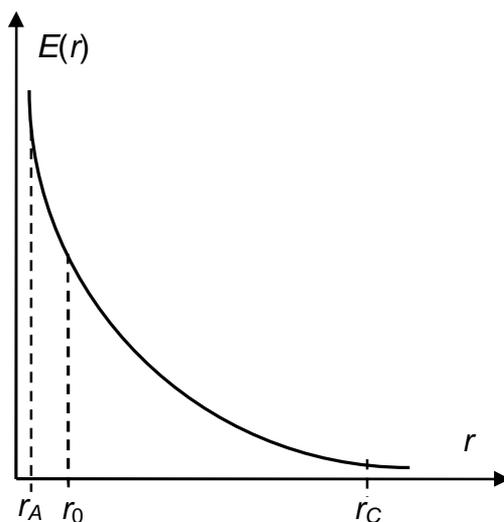


Рис.7.6. Распределение электрического поля в газонаполненном пропорциональном детекторе.

$r_A$  – радиус анода,  $r_C$  – радиус катода,  $r_0$  – радиус области ударной ионизации.

При каждом столкновении количество свободных электронов удваивается. Параметры пропорционального газонаполненного детектора подбираются так, что средняя длина свободного пробега  $\bar{L} \ll r_0$ . Следовательно, каждый первичный электрон в области ударной ионизации  $r < r_0$  создаст электронную лавину. Если бы не происходил процесс рекомбинации, то число электронов в лавине равнялось бы  $2^{(r_0/\bar{L})}$ .

Количественной характеристикой электронной лавины является коэффициент ударной ионизации  $\alpha_e$  (первый коэффициент Таунсенда). Он равняется количеству актов ионизации на единице пути электрона вдоль направления электрического поля. Величина коэффициента  $\alpha_e$  является характеристикой данного газа, но при этом зависит от модуля электрического поля и концентрации газа.

Отношение числа достигших анода электронов  $N_e$  к числу первичных электронов  $N_{0e}$ , образованных рентгеновским фотоном, называется коэффициентом газового усиления за счет ударной ионизации  $C_{ip}$ . В детекторе цилиндрической формы электронные лавины распространяются по радиусу, и коэффициент  $k_{ip}$  выражается следующей формулой:

$$C_{ip} = \exp \left[ \int_{r_A}^{r_C} \alpha_e(r) dr \right] \quad (7.5)$$

В пропорциональных газонаполненных детекторах величина  $C_{ip}$  составляет несколько сотен.

Теперь обратим внимание, что при взаимодействии рентгеновских фотонов с атомами, а также при столкновении с ними ускоренных электронов происходит не только ионизация, но и возбуждение атомов. Возбужденные атомы через время  $\sim 10^{-8} \div 10^{-10}$  сек. возвращаются в основное состояние, испустив оптические фотоны. Энергии многих таких фотонов превышают работу выхода электронов проводимости в металле катода. Тогда на катоде происходит фотоэффект, и образовавшиеся фотоэлектроны дрейфуют к аноду. Достигая области ударной ионизации, они инициируют вторичные электронные лавины.

Кроме того, положительные ионы, которые возникают при ионизации атомов и молекул, под действием межэлектродного электрического поля дрейфуют к катоду. Их дрейфовая скорость много меньше дрейфовой скорости электронов. Достигнув катода, ионы рекомбинируют с электронами проводимости. Высвобождающаяся при этом энергия может пойти на вырывание еще одного электрона из поверхности металла. Такие электроны также порождают вторичные лавины.

Для характеристики вышеописанных вторичных процессов вводится коэффициент поверхностной ионизации который определяется как числа вырванных из катода электронов к числу достигнувших катода положительных ионов. Коэффициент  $C_{SI}$  для металлов, используемых в качестве катода детектора, по порядку величины менее  $10^{-4}$ .

Таким образом,  $N_{0e}$  первичных электронов (возникших из-за поглощения рентгеновского фотона в газе детектора) дадут  $C_{ip}N_{0e}$  положительных ионов, которые образуют, вследствие вторичных процессов, выход из катода еще  $C_{SI}C_{ip}N_{0e}$  электронов. Эти вторичные электроны образуют еще  $(C_{SI}C_{ip})^2N_{0e}$  пар «электрон + ион» и т.д. Следовательно, полное пар зарядов, образованных в объеме детектора выразится суммой геометрической прогрессии:

$$N_e = C_{ip}N_{0e} + C_{SI}C_{ip}^2N_{0e} + C_{SI}^2C_{ip}^3N_{0e} + \dots$$

Так как в ГПД произведение  $C_{SI}C_{ip} < 1$ , предыдущая сумма равна

$$N_e = N_{0e} \frac{C_{ip}}{1 - C_{SI}C_{ip}} \quad (7.6)$$

Второй множитель в (7.6) называется *коэффициентом полного газового усиления*

$$C_{amp} = \frac{C_{ip}}{1 - C_{SI}C_{ip}} \quad (7.7)$$

Пропорциональный детектор обычно используется для регистрации спектра рентгеновского излучения и работает в импульсном режиме. Амплитуда импульса, сформированного на аноде детектора,  $V_A$  пропорциональна количеству электронов в лавине. Следовательно,

$$V_A \sim N_e = C_{amp} \hbar\omega / \bar{E}_i \quad (7.8)$$

Заметим, что из-за соотношения  $r_C \gg r_0$  количество электронов в лавине и величина коэффициента  $C_{amp}$  практически не зависит от места попадания рентгеновского фотона в детектор. Следовательно, фотоны определенной энергии инициируют импульсы на выходе детектора импульсы одинаковой амплитуды. Это позволяет использовать ГПД в качестве спектрометра с хорошей разрешающей способностью.

Параметры ГПД (давление газа, анодное напряжение и т.д.) подбираются таким образом, чтобы не нарушалась прямопропорциональная зависимость (7.8) и обеспечивалась приемлемая погрешность измерения энергии регистрируемых рентгеновских фотонов.

На рис.7.7 показана схема ГПД для спектрометрии мягкого рентгеновского излучения.

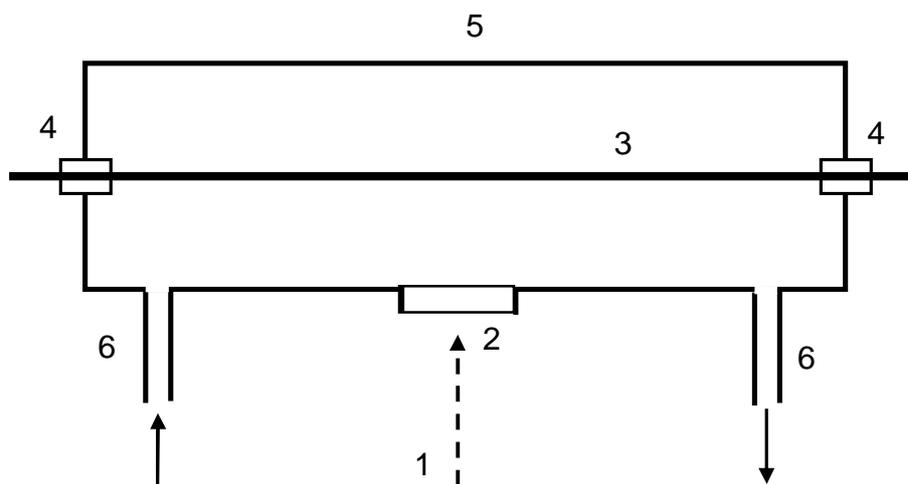


Рис.7.7. Схема конструкции газонаполненного пропорционального детектора для спектрометрии мягкого рентгеновского излучения.

1 – поток регистрируемых рентгеновских лучей, 2 – входное окно, 3 – анодная нить, 4 – изоляторы, 5 – катод, 6 – патрубки для проточки газа через рабочий объем.

Входное окно изготовлено из пленки нитроцеллюлозы толщиной около 2 мкм с напылением слоя бериллия (~0,5 мкм). Детектор наполнен смесью аргона (90%) и метана (10%) при атмосферном давлении. В конструкции детектора предусмотрена непрерывная прокачка газовой смеси для поддержания стабильности ее состава и давления. Рабочее анодное напряжение около 1000 В.

Импульс тока, сформированный при поглощении газом рентгеновского фотона, поступает на предусилитель, а затем дополнительно усиливается и поступает на амплитудный анализатор.

Изготовленная конструкция ГПД позволяет достичь относительного разрешающей способности по энергии около 15% на К-альфа линии ХРИ азота.

Еще одним широко распространенным типом газонаполненных детекторов рентгеновских лучей является *счетчик Гейгера-Мюллера* (СГМ). Этот детектор, в отличие от предыдущих, не предназначен для спектрометрии рентгеновского излучения, а служит для измерения потока, т.е. количества попавших в него рентгеновских фотонов в единицу времени. Достоинством СГМ является относительная простота конструкции (см.рис.7.8).

Счетчик Гейгера-Мюллера используется для регистрации потоков жесткого рентгеновского излучения, поэтому не нуждается во входном окне. Рентгеновские фотоны высокой энергии проникают сквозь стенки детектора, теряя малую часть своей энергии.

Физические процессы в СГМ частично совпадают с происходящими в ГПД. Неоднородное электрическое поле вида (7.3) обуславливает существование области ударной ионизации в окрестности анодной нити. Основным отличием СГМ является более высокое межэлектродное напряжение, что приводит к увеличению коэффициента газового усиления  $C_{ip}$ , определенного формулой (7.5). При этом произведение  $C_{SI}C_{ip}$  становится близким к единице. Тогда коэффициент полного газового усиления начинает неограниченно возрастать. При этом вблизи анода скапливается большое количество положительных ионов, чей пространственный заряд значительно искажает вид электрического поля в области ударной ионизации. Как следствие, нарушается прямопропорциональная зависимость (7.8).

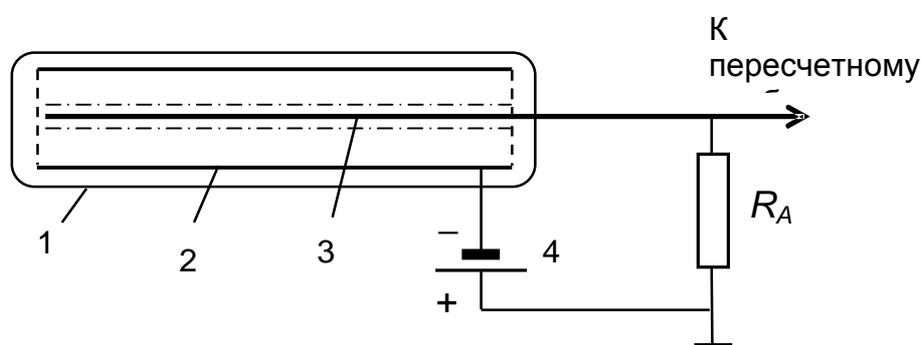


Рис.7.8. Принципиальная схема счетчика Гейгера-Мюллера.

1 – герметичный кожух, заполненный рабочим газом, 2 – цилиндрический катод, 3 – анодная нить, 4 – источник высокого напряжения,  $R_A$  – анодное сопротивление. Штрих-пунктирной линией выделена область ударной ионизации.

При дальнейшем увеличении анодного напряжения  $U$  среднее значение произведения  $C_{SI}C_{ip}$  становится равным единице. Это означает, что каждая электронная лавина за счет вторичных эффектов создает в среднем один электрон на катоде или в объеме газа, который, в свою очередь, порождает новую электронную лавину и т.д. Иначе говоря, когда анодное напряжение  $U$  превышает некоторую величину  $U_3$ , в газе детектора начинается самоподдерживающийся (самостоятельный) электрический разряд. При этом на анодном сопротивлении формируется столь сильный сигнал, что он может быть зарегистрирован без предварительного усиления.

Так как СГМ предназначен для счета количества рентгеновских фотонов, попавших в детектор, то возникший разряд должен быть оборван. Для этого рабочий объем детектора заполняется смесью основного и гасящего газа. Главным требованием является меньшая

энергия ионизации  $E_i$  атомов (или молекул) гасящего газа по сравнению с величиной  $E_i$  для основного газа. Чаще всего, в качестве гасящего газа используется органическое соединение (пары этилового или метилового спирта, метан, этилен и т.п.).

Для примера рассмотрим смесь из 90% аргона и 10% этилового спирта ( $C_2H_5OH$ ). Энергия ионизации  $E_i$  атома аргона и молекулы спирта равны 15,7 эВ и 11,3 эВ соответственно. При этом энергия возбуждения первого энергетического уровня атома аргона составляет  $E^* = 11,57$  эВ. При разряде в газе возбужденные атомы аргона, возвращаясь в основное состояние, испускают фотоны с длиной волны  $\approx 107$  нм. Эти фотоны УФ-диапазона ионизируют молекулы спирта. Средняя длина пробега таких фотонов (при параметрах газа в рабочем режиме СГМ) не превышает 1 мм, следовательно, большинство из них не доходит до катода. Сопутствующее разряду возбуждение молекул спирта снимается в основном их диссоциацией и не сопровождается переизлучением фотонов. Таким образом, присутствие в смеси гасящего газа приводит к подавлению фотоэффекта на катоде детектора. Быстрое накопление положительных ионов вблизи анода объеме приводит к уменьшению напряженности электрического поля в прианодном объеме, нарушению условий ударной ионизации и обрыву самостоятельного разряда.

После окончания самостоятельного разряда электрическое поле в области ударной ионизации сильно искажено. Сравнительно медленный дрейф положительных ионов к катоду через некоторое время приводит к восстановлению первоначального распределения электрического поля (см.рис.7.6) и условий возможности возникновения нового разряда в СГМ при попадании в его рабочий объем нового рентгеновского фотона. Время восстановления рабочего режима СГМ называется мертвым временем и для обычных счетчиков Гейгера-Мюллера составляет около  $10^{-4}$  сек.

#### **7.4. Сцинтилляционные детекторы рентгеновских лучей.**

Прохождение рентгеновских лучей через вещество в конденсированном состоянии (жидкости, кристаллы и др.) сопровождается ионизацией и возбуждением атомов среды (см. главу 2). Такие вторичные процессы как рекомбинация и снятие возбуждения приводят к актам испускания фотонов, в основном оптического диапазона. Существенно, что суммарная энергия испущенных оптических фотонов пропорциональна энергии поглощенного средой рентгеновского излучения.

Способность некоторых твердых веществ светиться под действием рентгеновских лучей была обнаружена еще в начале XX века. При попадании фотона высокой энергии на поверхность, покрытую слоем сернистого цинка, возникает вспышка видимого света,

называемая *сцинтилляцией*. Эта вспышка столь слаба, что наблюдается в темноте с помощью микроскопа. По этой причине регистрация рентгеновских лучей путем измерения энергии сцинтилляций стало возможным после создания фотоэлектронных умножителей (ФЭУ).

Сцинтилляционный детектор состоит из сцинтиллятора и ФЭУ (см.рис.7.9).

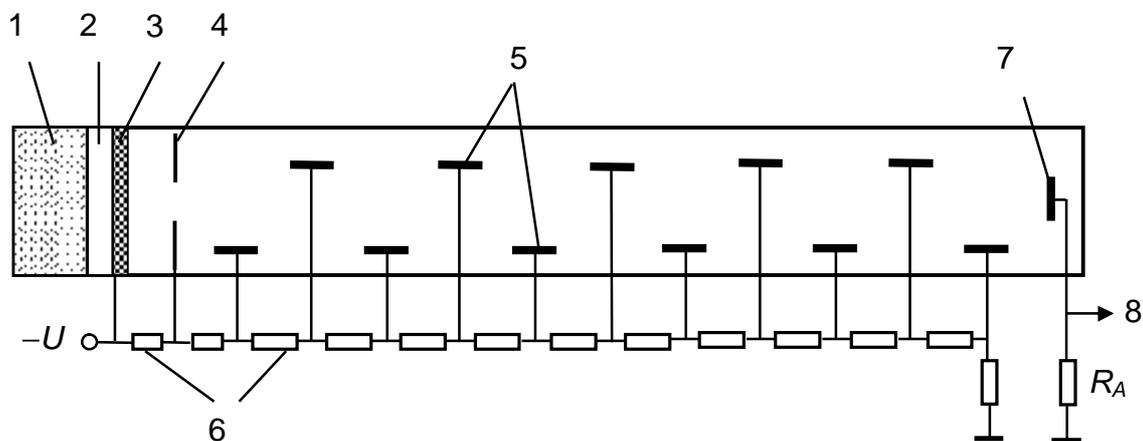


Рис.7.9. Принципиальная схема сцинтилляционного детектора.

1 – кристалл-сцинтиллятор, 2 – световод, 3 – фотокатод, 4 –фокусирующий электрод, 5 – диноды, 6 – делители напряжения, 7 – анод, 8 – выходной сигнал.

Сцинтилляторами часто являются органические и неорганические кристаллы, хотя существуют жидкие и газовые сцинтилляторы. Широко используемыми органическими сцинтилляторами являются антрацен ( $C_{14}H_{10}$ ), нафталин ( $C_{10}H_8$ ), трансстильбен ( $C_{14}H_{12}$ ), р-терфенил ( $C_{18}H_{14}$ ) и др. К неорганическим сцинтилляторам относятся йодиды щелочных металлов, а также некоторые сульфиды и вольфраматы. Для приобретения сцинтилляционных свойств неорганические кристаллы активируются небольшим количеством ( $\sim 0,1\%$ ) определенной примеси металла. Примерами неорганических сцинтилляторов являются следующие:  $NaI(Tl)$ ,  $CsI(Tl)$ ,  $LiI(Sn)$ ,  $ZnS(Ag)$ ,  $CdS(Ag)$  и др.

Следует иметь ввиду, что возбуждение атомов и молекул рентгеновскими фотонами приводит к последующему излучению, в основном, ультрафиолетовых фотонов, которые, в свою очередь, возбуждают другие атомы. Такие акты поглощения и переизлучения могут происходить многократно, причем в каждом акте энергия фотонов понижается. В результате возникает некоторое количество фотонов видимого диапазона, для которых сцинтиллятор обладает высокой прозрачностью. Видимые фотоны выходят из кристалла-сцинтиллятора и попадают в ФЭУ.

*Конверсионной эффективностью* называют отношение суммарной энергии образованных видимых фотонов к энергии поглощенных рентгеновских лучей. Отношение суммарной энергии видимого излучения, выходящего из кристалла-сцинтиллятора к энергии поглощенных рентгеновских лучей называют *технической эффективностью*. Для сцинтилляторов абсолютно прозрачных к собственному видимому излучению техническая эффективность равна конверсионной.

Важным параметром сцинтиллятора является время высвечивания  $\tau_0$ , т.е. среднее время между поглощением рентгеновского фотона и высвечиванием видимого излучения. Для органических сцинтилляторов величина  $\tau_0$  составляет несколько наносекунд, для неорганических – порядка микросекунды.

Выходящий из сцинтиллятора импульс света через световод попадает на фотокатод ФЭУ. Широко распространены фотокатоды со светочувствительным слоем изготовленным из интерметаллических соединений щелочных металлов с сурьмой, которые отличаются низкой работой выхода (менее 1 эВ). Квантовым выходом называется число фотоэлектронов, испускаемых светочувствительным слоем, при поглощении одного оптического фотона. Для полупрозрачных сурьмяно-цезиевых фотокатодов и длины волны света  $\lambda = 400$  нм квантовый выход составляет около 25%.

Образованные фотоэлектроны фокусируются, и направляются на систему электродов, называемых динодами (см.рис. 7.9 и 7.10). На каждый динод с помощью делителя напряжения подается более высокий потенциал, в результате чего между любой парой соседних динодов создается электрическое поле, ускоряющее электроны. Поверхность динода изготовлена из вещества, обладающего высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии  $\sigma_E$ , равному отношению количества выходящих из динода электронов к числу падающих на него. Для изготовления динодов используют сурьмяно-цезиевые и алюмомагниево-сплавы с примесями. Коэффициент  $\sigma_E$  существенно зависит от кинетической энергии электронов, т.е. от ускоряющей разности потенциалов  $\Delta U$ . Например, для сурьмяно-цезиевого покрытия величина  $\sigma_E \approx 3$  при  $\Delta U = 100$  В и  $\sigma_E \sim 10$  при  $\Delta U = 500$  В.

Для улучшения условий собирания вторичных электронов используются конструкции динодов в форме ковша, короба, жалюзей и т.п. (см.рис.7.10). Количество динодов обычно равно 10 – 15.

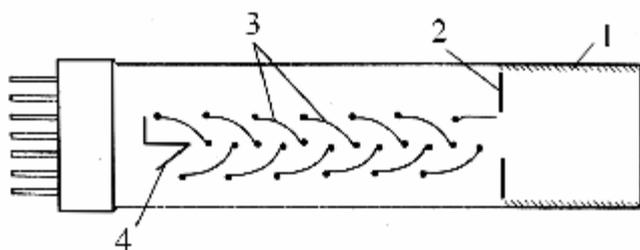


Рис.7.10. Схема конструкции ФЭУ с ковшовыми динодами. сцинтилляционного детектора.

1 –сцинтиллятор с фотокатодом., 2 –фокусирующий электрод, 3 – диноды, 4 – анод.

Система динодов позволяет усилить поток электронов во много раз. Коэффициент размножения электронов  $C_{ME}$  равен произведению коэффициентов для соответствующих динодов. Если все диноды работают в одинаковом режиме, то коэффициент  $C_{ME} = \sigma_E^n$  и в режиме регистрации рентгеновского излучения может достигать  $10^9$ .

### 7.5. Полупроводниковые детекторы рентгеновских лучей.

Рентгеновские фотоны, проходя через кристалл полупроводника, теряют свою энергию, что приводит к перебрасыванию электронов из валентной зоны в зону проводимости. Параллельно с этим в валентной зоне образуются дырки, которые также обладают высокой подвижностью. Таким образом, прохождение рентгеновских лучей через полупроводниковый материал приводит к образованию пар подвижных носителей электрического заряда. Приложенное к кристаллу полупроводника внешнее электрическое поле приведет к возникновению электрического тока, который можно зарегистрировать аналогично тому, как это было сделано выше в ионизационной камере (см.раздел 7.3). Амплитуда регистрируемого импульса пропорциональна энергии поглощенного рентгеновского фотона.

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  большинства используемых полупроводников имеет порядок 1 эВ (1,1 эВ у кремния, 0,67 эВ у германия). Часть энергии поглощенных рентгеновских фотонов тратятся на возбуждение фононов в кристаллической структуре полупроводника. Последующая диссипация приводит к переходу упругой энергии в тепловую. Как следствие, средняя энергия образования электронно-дырочной пары  $E_{eh}$  в несколько раз превышает ширину запрещенной зоны  $E_g$  ( $E_{eh} \approx 3,9$  эВ для кремния,  $E_{eh} \approx 3,0$  эВ для германия). Таким образом, энергия  $E_{eh}$  примерно на порядок меньше средней энергии ионизации атомов газа (при той же энергии рентгеновских фотонов). Следовательно, сбор образованных электронно-дырочных пар должен дать импульс тока на порядок больший, чем в ионизационной камере.

Для сбора электронно-дырочных пар полупроводниковый кристалл помещается во внешнее электрическое поле. При этом собственная проводимость полупроводника обуславливает возникновение электрического тока даже в отсутствие действия рентгеновского излучения. Такой ток является шумом, который затрудняет регистрацию попадания в полупроводниковый детектор рентгеновских фотонов.

С целью уменьшения шумовых токов для изготовления полупроводниковых детекторов (ППД) рентгеновского излучения используют высокочистые кремний или германий, что приводит к практически полному устранению примесных носителей электрического заряда. С той же целью широко применяются полупроводники с компенсацией проводимости внедрением атомов лития (так называемые Si(Li) и Ge(Li) детекторы).

В кристалле, используемом в качестве детектора, создается *p-n* переход, который в рабочем режиме включен в обратном направлении. В таком состоянии дрейфовый ток собственных носителей компенсируется диффузионным током примесных носителей. Неизбежные тепловые флуктуации токов подавляются охлаждением полупроводникового кристалла сжиженным газом (например, жидким азотом).

Массовая плотность полупроводниковых материалов позволяет рентгеновским лучам полностью поглощаться в небольшом объеме. Обычный полупроводниковый детектор изготавливается размером с небольшую монету (см.рис.7.11).

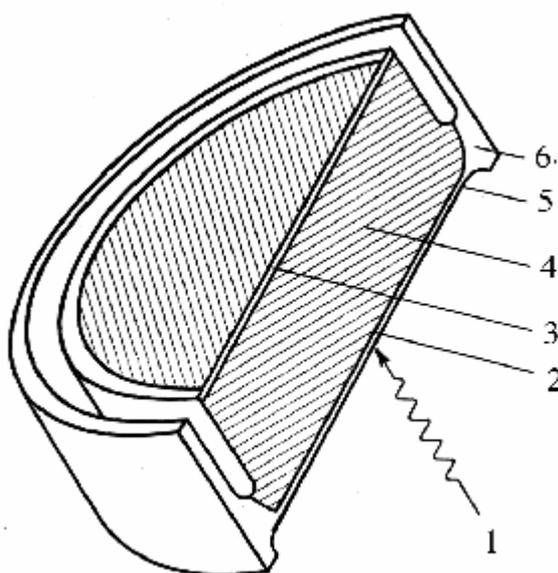


Рис. 7.11. Схема конструкции стандартного Si(Li) детектора.

1 – поток рентгеновских лучей, 2 – область *p*-типа, 3 – область *n*-типа, 4 – область, скомпенсированная литием, 5 – золотой поверхностный барьер, 6 – исходный кристалл кремния *p*-типа.

Малый размер рабочей области ППД (области  $p-n$  перехода) и высокая подвижность носителей электрического заряда обуславливает малое разрешающее время детектора  $\sim 10^{-7}$  сек.

Энергетическое разрешение полупроводниковых детекторов зависит не только от средней энергии образования электронно-дырочной пары  $E_{eh}$ , но от шумов электронных устройств. Для их уменьшения ППД сопрягается с предусилителем, головной каскад которого также охлаждается жидким газом.

### **7.6. Детекторы рентгеновских лучей различной размерности.**

Детекторы рентгеновских лучей (отвлекаясь от физического механизма происходящих в них процессов) можно подразделить на три типа, в зависимости от размерности фиксируемого рентгеновского потока – точечные, позиционные (одномерные), координатные (плоские, двумерные).

Точечными называются детекторы, фиксирующие узкий пучок рентгеновского излучения в небольшом угловом интервале (см.рис.7.12). Данный тип детекторов в настоящее время используется в основном в конструкциях порошковых дифрактометров, однако в прошлом до начала массового использования плоских детекторов в монокристалльной дифрактометрии (до середины 90-х годов XX века) они были основными детекторами в подавляющем большинстве рентгеновских приборов. В основном, точечные детекторы являются сцинтилляционными, в которых люминофорное покрытие при каждом попадании кванта рентгеновского излучения генерирует кратковременную вспышку видимого света длительностью  $\sim 10^{-6} - 10^{-9}$ с. Затем при помощи ФЭУ вспышки свет преобразуются в электрический импульс, количество которых фиксируется аппаратно. Соответственно интенсивность рентгеновского максимума будет пропорциональна количеству отсчетов детектора.

Точечные детекторы позволяют с прецизионной точностью определять профиль (геометрию) и интегральную интенсивность рентгеновского максимума, поэтому для решения прецизионных структурных задач (например, для определения геометрии распределения электронной плотности в структуре кристаллов, точного нахождения параметров ячейки) они применяются до сих пор. Большое количество монокристалльных рентгеновских дифрактометров оснащенных данным типом детекторов на данное время находятся в рабочем состоянии и продолжают выполнять рутинный сбор данных.

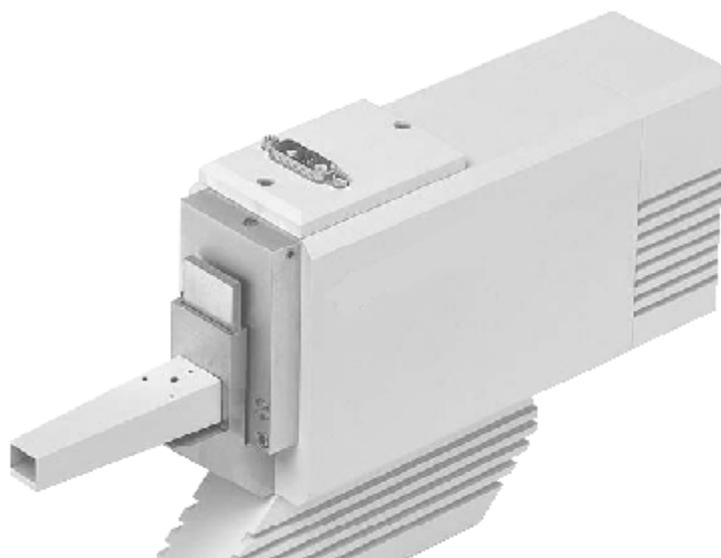
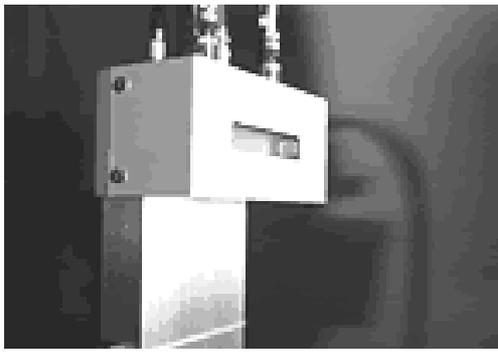


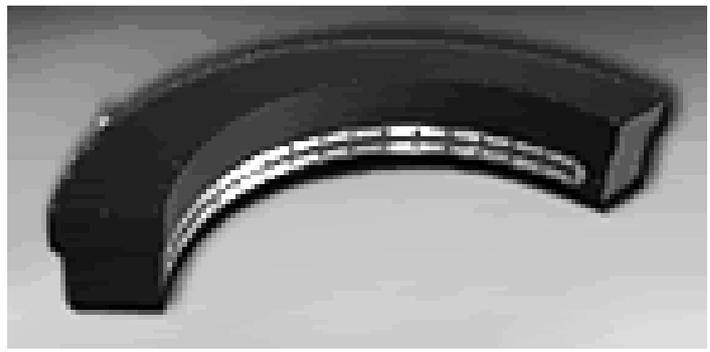
Рис.7.12. Точечный детектор для монокристалльных исследований (Oxford Diffraction)

Линейные (одномерные) детекторы представляют собой заполненные смесью газов (например, аргон+этан) газоразрядные камеры, в которых натянуты тонкие проводящие нити. Между нитями подается разность потенциалов, причем являющиеся анодные нити направлены вдоль оси счетчика, катодные нити перпендикулярны анодным. В результате проникновения рентгеновского кванта внутрь счетчика происходит ионизация газа и образовавшаяся пара электрон+ион начинают электрический дрейф к анодным и катодным нитям соответственно. Во время движения в камере электронно-ионная пара ионизирует другие атомы и таким образом формируется электронная лавина, которая заканчивается на ближайшей нити анода. Координата этой нити, а следовательно, и координата места образования электронной лавины может быть определена разными способами. В основном используются различные схемы линий задержки, по которым идут электрические импульсы от разных нитей. По разности времени фиксации этих импульсов определяется координата начала электронной лавины. Зная эту координату и количество импульсов в единицу времени, которое в газоразрядной камере пропорционально количеству поглощенного излучения, можно вычислить угол отражения и интенсивность РДМ.

Конструктивно координатные детекторы изготавливаются как прямыми, так и изогнутыми по дуге окружности определенного радиуса (см.рис.7.13).



а)



б)

Рис.7.13. Позиционно чувствительные детекторы: а) прямой вариант; б) искривленный вариант.

(Ital Structures)

Среди координатных детекторов, выпускаемых в настоящее время, можно выделить два основных вида: Image Plate и детекторы с зарядовой связью (CCD). Детекторы Image Plate (см. рис.7.14) представляют собой полимерную пластину (в основном изготовленную из полиэстера), на которую нанесены микрочастицы (размерами до 5 мкм) флюоробромида или флюоройодида бария, содержащие микропримеси двухвалентного европия ( $BaFBr(I):Eu^{2+}$ ), в качестве люминесцентных центров. Рентгеновские фотоны создают в кристаллах электронно-дырочные пары, которые затем рекомбинируют, генерируя излучение оптического диапазона, или создают дефекты, действующие как центры захвата электронов и дырок. Дырки концентрируются вблизи двухвалентного активатора (ионов  $Eu^{2+}$ ), а электроны локализуются на анионах галогенов, формируя при этом центры окраски. Пространственное распределение этих центров представляет сохраненное изображение рентгеновских максимумов на Image Plate пластине. Это изображение может быть считано при помощи инфракрасного лазера за счет фотостимулированной люминесценции. Фотоны лазерного излучения поглощаются, что выводит из состояния равновесия электронно-дырочные пары, локализованные на дефектах. Такие пары вновь объединяются и этот процесс сопровождается излучением квантов света, которые могут быть легко зафиксированы при помощи фотоумножителей. Таким образом, количество испущенных оптических фотонов в процессе фотостимулированной люминесценции на Image Plate пластине пропорционально количеству поглощенных фотонов рентгеновского излучения, т.е. интенсивности определенного рентгеновского рефлекса. Пространственное разрешение данного вида

детекторов зависит от размера микрокристаллического зерна, который может варьироваться от 50 до 200 мкм.



Рис.7.14. Image Plate детектор (Mar research)

Основными достоинствами Image Plate детекторов являются их большой размер (до 45 см в диаметре) и возможность работы с высокоэнергетическим рентгеновским излучением. По этим причинам они применяются для работ по расшифровке структур белков, с использованием на синхротронных источниках рентгеновских лучей. Кроме того, некоторые компании продолжают выпуск лабораторных дифрактометров с детекторами данного вида для рутинных кристаллографических экспериментов по расшифровке структур кристаллов с маленькими и средними объемами элементарных ячеек.

Детекторы с зарядовой связью (CCD) начали использоваться с середины 90-х годов XX века. В основе их работы лежит эффект кратковременного свечения определенных химических веществ (люминофоров) при падении на них квантов рентгеновского излучения. На практике широко используются сульфиды или вольфраматы. Среди различных типов CCD детекторов можно выделить два основных. Относящиеся к первому, наиболее распространенному типу, сконструированы таким образом, что вспышки света (сцинтилляции) от покрытого люминофором экрана передаются на

светочувствительный чип (электронно-оптический преобразователь) посредством оптоволокну (см.рис.7.15). При этом возможно масштабирование изображения в сторону его уменьшения.

В CCD детекторах второго типа чип находится непосредственно позади экрана с люминофором, что позволяет получить более точную картину пространственного распределения дифракционной картины. При этом практически не возникают искажения, обусловленные масштабированием изображения, но несколько повышается зашумленность дифракционной картины.

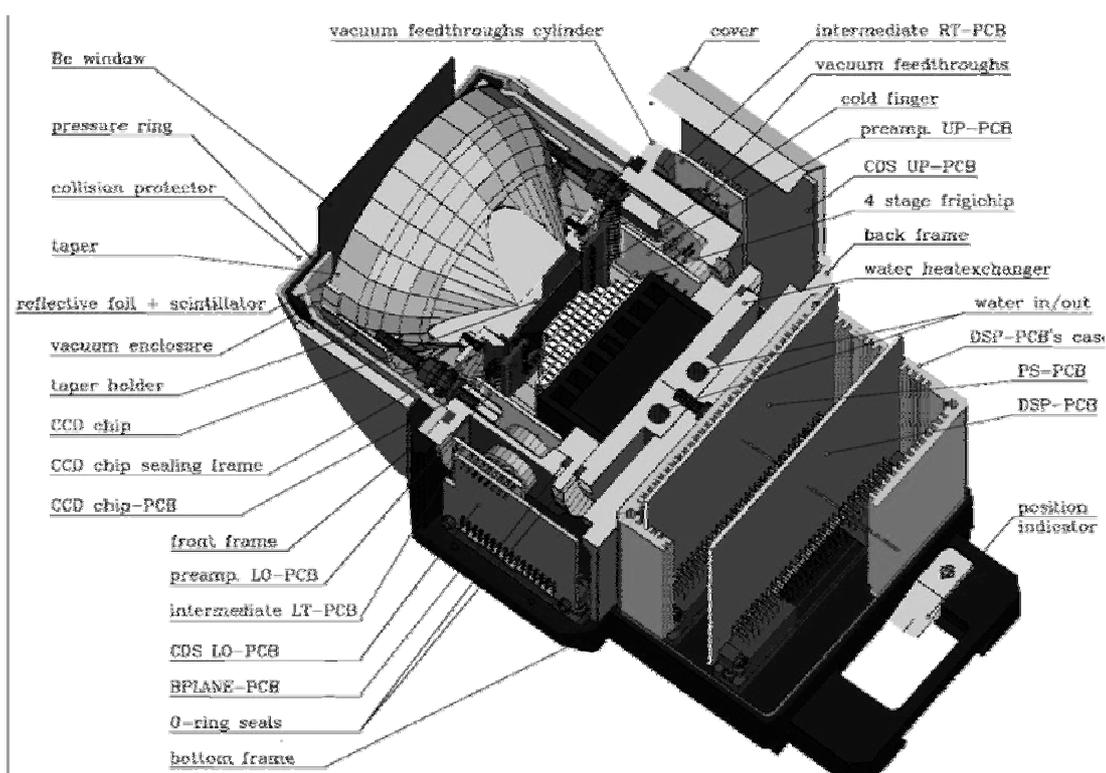


Рис.7.15. Принципиальная схема CCD детектора (предоставлено компанией Oxford diffraction).

Для различных кристаллографических приложений применяются различные CCD детекторы, это различие выражается в основном в размерах рентгено-чувствительного экрана. Для задач связанных с исследованием строения кристаллов с небольшими параметрами элементарной ячейки (с объемом элементарной ячейки  $V_{UC}$  до  $10^5 \text{ \AA}^3$ ) применяют CCD детекторы с размерами люминисцентного покрытия около 4 – 6 см в диаметре (или по диагонали, в зависимости от геометрии экрана). При этом коэффициент уменьшения изображения не велик порядка  $1 \div 1,3$ .

Для задач расшифровки биологических объектов применяются CCD детекторы с большими по площади светочувствительными экранами, диаметр которых может достигать 16 ÷ 18 см. Однако при этом коэффициент уменьшения изображения дифракционной картины достигает трех, и соответственно размеры спроецированных пятен на чипе гораздо меньше, что в свою очередь приводит к падению экспериментального определения интегральной интенсивности РДМ и профиля рентгеновских рефлексов. Это не так важно в биологической кристаллографии, однако для точных экспериментов такие детекторы не используются.

Основным достоинством CCD детекторов является высокая экспрессность (сбор экспериментальных данных до 200 раз быстрее, чем с использованием точечных детекторов) и более высокая чувствительность по сравнению с Image Plate и точечными детекторами. Последнее поколение CCD детекторов обладает возможностями по определению геометрии и интегральной интенсивности рентгеновских максимумов пиков сопоставимые с возможностями точечных детекторов.

## ГЛАВА 8. ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ

### 8.1. Основные методики рентгеновских исследований поликристаллических материалов.

Из курса общей кристаллографии известно, что получение монокристаллов зачастую является нетривиальной задачей, и большинство исследуемых на практике объектов является поликристаллическими, т.е. состоящими из большого количества микрокристаллов. К таким материалам относятся керамики, металлические сплавы и интерметаллические соединения, некоторые природные минералы, не аморфные порошки. Зачастую исследуются смеси поликристаллических образцов, например природного происхождения. Методы рентгеновской дифракции на поликристаллах позволяют решать целый спектр кристаллографических, химических и материаловедческих задач основными из которых являются:

- 1) Определение параметров элементарной ячейки;
- 2) Определение симметрии кристаллической структуры;
- 3) Уточнение кристаллической структуры (при наличии данных о строении изоструктурных фаз);
- 4) Изучение фазовых переходов;
- 5) Исследование строения твердых растворов;
- 6) Качественный и количественный фазовый анализ;
- 7) Исследование реальной структуры материала (текстура, дефектность, размерное распределение зерен)
- 8) Исследование тонких пленок.

В данном разделе мы остановимся на нескольких основных методах, применяемых в исследовании поликристаллических материалов. В их основе лежит то, что в идеальном случае в исследуемом образце находятся микрокристаллы со всеми возможными ориентациями (если образец не сильно текстурирован) по отношению к первичному пучку. При этом в массиве всегда найдется некоторое количество кристаллов в отражающем положении и удовлетворяющих уравнению Вульфа – Брэгга. В случае если отражение не гаснет в соответствии с симметрическими особенностями кристалла (законами погасания) оно может быть зафиксировано либо фотометодом, либо дифрактометрически (с использованием аналоговых или цифровых рентгеновских дифрактометров). Дифрагированные лучи расходятся от образца в виде конусов (см.рис.

8.1) и результирующая картина углового распределения дифракционных рентгеновских максимумов от поликристаллического образца обычно называется дебаеграммой или дифрактограммой.

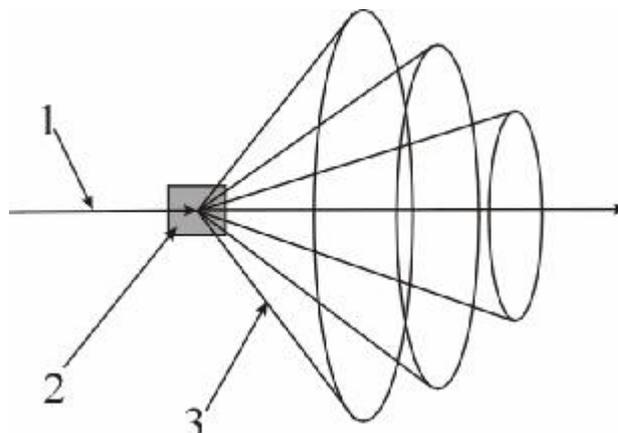


Рис.8.1. Схема хода лучей при дифракции на поликристаллах: 1 – исходный пучок, 2 – исследуемый образец, 3 –расходящиеся конусы дифрагированного излучения

Остановимся подробнее на методе Дебая – Шеррера. В данном методе образец обычно помещается в капилляр или на кончике стеклянного волоска (виде шарика склеенного рентгеноаморфным клеем) и облучается монохроматическим рентгеновским излучением, рентгеночувствительная фотопленка размещается в цилиндре с осью проходящей через капилляр (см.рис.8.2.а), при этом она может быть как плоской, так и изогнутой. Зная расстояние между одинаковыми рефлексами (полосами на картинке) и радиус камеры, можно вычислить угол отражения (8.1), а затем и межплоскостное расстояние.

$$\theta = \frac{l}{4R} \frac{180}{\pi} \quad (8.1)$$

где:  $R$  – радиус камеры,  $l$  – расстояние между симметричными отражениями.

Для увеличения степени изотропности рентгеновских максимумов получаемых на пленке, образец иногда поворачивают вокруг оси камеры (см.рис.8.2.б). В настоящее время в методе Дебая – Шеррера рентгеновские максимумы могут фиксироваться с использованием двумерных Image Plate, CCD или полупроводниковых детекторов, а также линейных позиционно чувствительных детекторов. Исследование методом Дебая – Шеррера, применяется в основном для исследования малых количеств образцов (например, при изучении сильно радиоактивных веществ), а также в синхротронных и лабораторных исследованиях состояние веществ в экстремальных кондиция, т.е. при высоких давлениях и температурах.

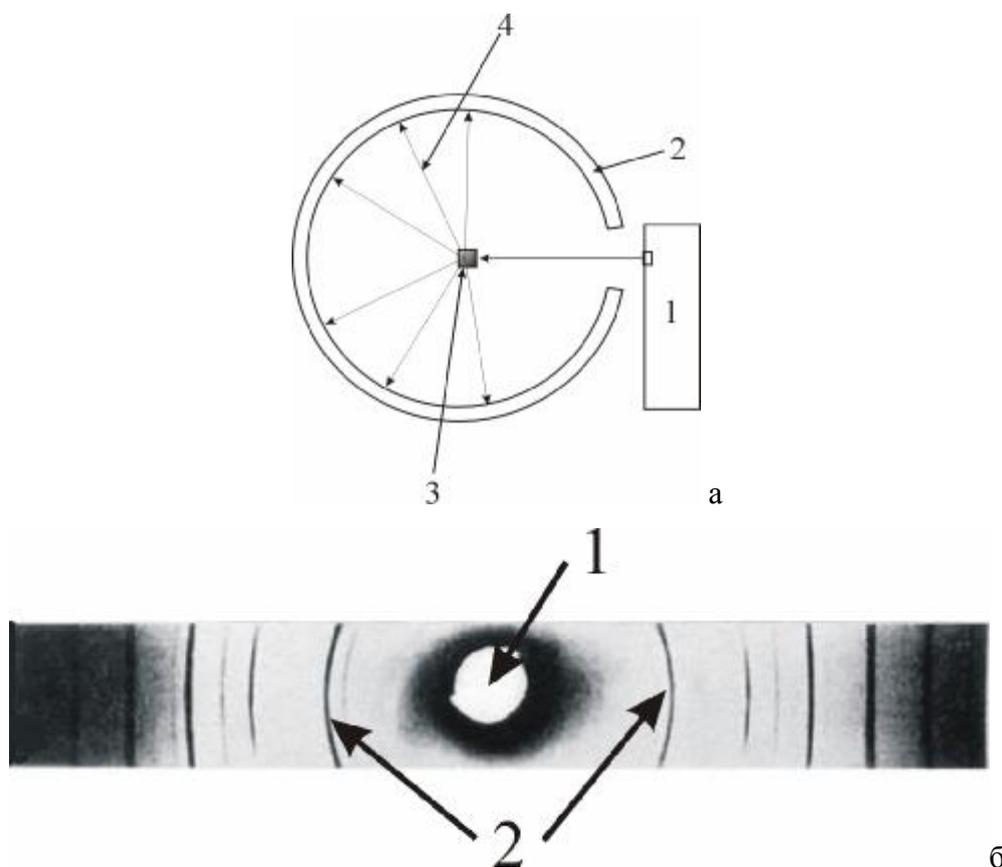


Рис. 8.2. а) Схема камеры Дебая – Шеррера: 1 – источник рентгеновского излучения, 2 – корпус камеры, 3 – исследуемый образец, 4 – дифрагированные лучи.  
 б) вид дебаграммы: 1 – нулевой пучок, 2 – рентгеновские симметричные максимумы.

Дифрактометрический метод детектирования брэгговских максимумов основан на использовании рентгеновских гониометров и фиксации отражений под углом равным углу падения монохроматического излучения на образец. По геометрии эксперимента можно выделить два самых распространенных типа гониометров « $\theta - 2\theta$ » и « $\theta - \theta$ », их основное различие в методе проведения эксперимента.

В гониометре типа « $\theta - 2\theta$ » источник рентгеновского излучения (трубка) закреплена неподвижно, а держатель образца вращается с постоянной угловой скоростью, т.е. происходит постепенное изменение угла падения первичного пучка на угол  $\theta$ . Детектор рассеянных рентгеновских лучей закреплён на держателе и вращается со скоростью в два раза большей, чем образец. При этом фиксируются отражения под углом в два раза большим чем  $\theta$  (т.е.  $2\theta$ ). Гониометры типа « $\theta - 2\theta$ » могут быть выполнены как в горизонтальном варианте, так и в вертикальном (см.рис. 8.3 а, б).

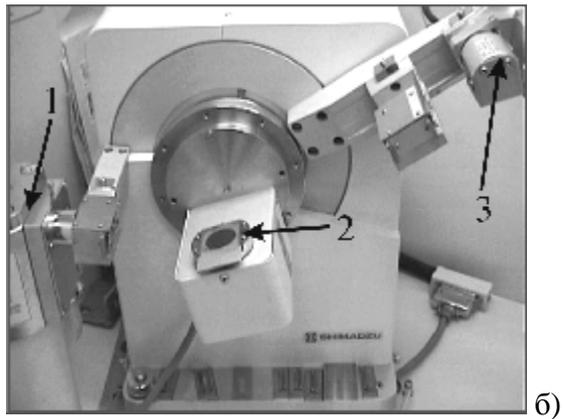
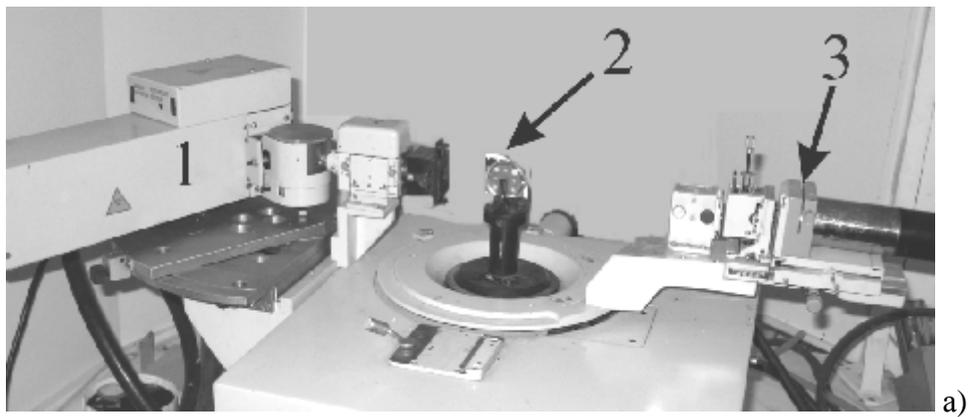


Рис. 8.3. Пример гониометров с геометрией съемки типа « $\theta - 2\theta$ ».

а) горизонтальный (ДРОН -3М), б) вертикальный Shimadzu XRD-6000.

1 – источник первичного излучения, 2 – образец, 3 – система детектирования.

Гониометры типа « $\theta - \theta$ » обычно имеют вертикальное расположение. В устройствах данного типа держатель образца является неподвижным, а системы генерации излучения (трубка, монохроматор и коллиматоры) и его детектирования (детектор и система щелей) движется вокруг образца. При этом источник смещается на угол  $\theta$  и одновременно на такой же угол смещается детектор излучения (см.рис. 8.4). Такое расположение удобно в случае, когда изучаются поликристаллические образцы в специальных камерах-приставках (для исследования при высоких или низких температурах, при различных давлениях). Камера в этом случае может быть закреплена неподвижно.

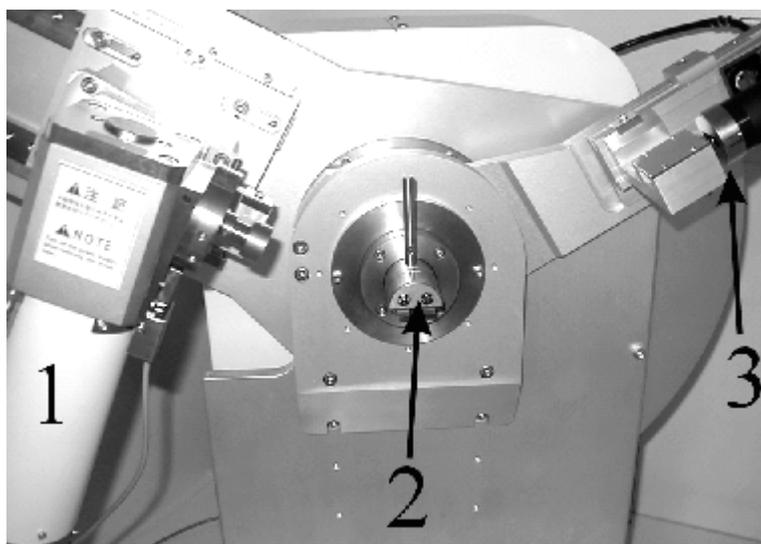


Рис. 8.4. Пример гониометра с геометрией съемки типа « $\theta - \theta$ » Shimadzu XRD-7000.

1 – источник излучения, 2 – образец, 3 – система детектирования.

Сбор данных автоматизирован и производится либо на бумажную ленту, либо непосредственно в память персональной ЭВМ. Вид получаемых в ходе дифрактометрического эксперимента данных (зависимости интенсивности от угла отражения) приведен на рис. 8.5.

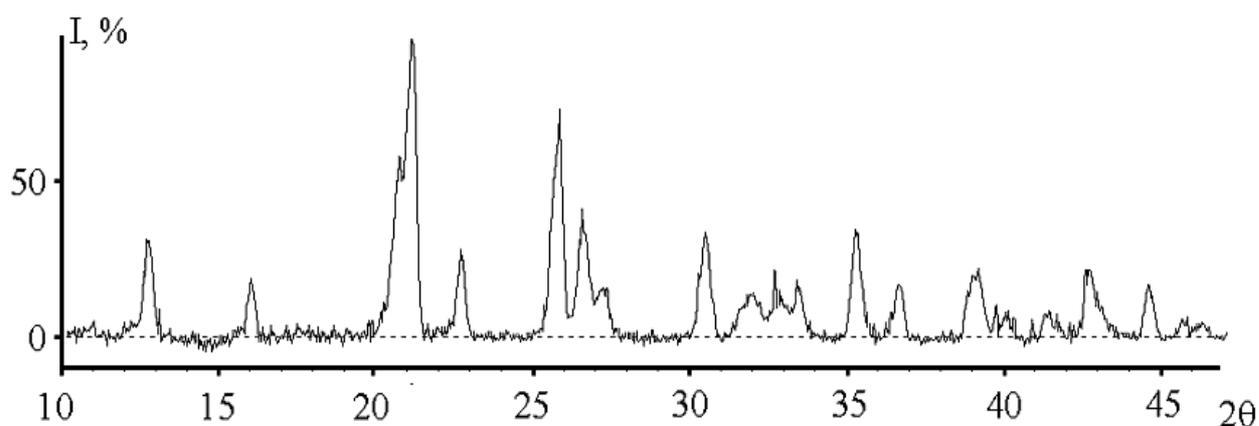


Рис.8.5. Экспериментальная рентгенограмма молибдата уранила ( $UMoO_6$ ), полученная на аппарате ДРОН-3М.

В процессе расшифровки полученных рентгенограмм можно выделить несколько основных этапов: 1) первичная обработка рентгенограммы; 2) идентификация вещества; 3) определение сингонии кристалла и индцирование рентгенограммы; 4) расчет и уточнение параметров элементарной ячейки; 5) проверка правильности расчетов; 6)

определение типа решетки Бравэ. В общем случае метод позволяет определить сингонию кристаллической решетки соединения и параметры его элементарной ячейки.

Кроме того, возможна постановка и решение следующих специальных задач: определение типа ячейки Бравэ, числа формульных единиц в элементарной ячейке, размеров кристаллитов и т. д. Однако успех решения как общих, так и специальных задач весьма существенно зависит от сингонии, к которой принадлежат кристаллы, и от первичной информации о строении исследуемого кристалла.

В методе порошка в качестве интенсивности максимумов дифракции принимают их высоту. Для ее определения необходимо измерить расстояние от линии, соединяющей начало и окончание пика (линия фона), до его вершины. Каждый из дифракционных максимумов соответствует отражению от того или иного семейства узловых плоскостей, характеризуемых своим набором индексов Миллера ( $hkl$ ) и соответствующей величиной межплоскостного расстояния  $d_{hkl}$ .

Для разных сингоний связь величины  $d_{hkl}$  с индексами Миллера ( $hkl$ ) и параметрами элементарной ячейки имеют различный вид:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{кубическая сингония}); \quad (8.2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{тетрагональная сингония}); \quad (8.3)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{ромбическая сингония}); \quad (8.4)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + h \cdot k + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{гексагональная сингония}); \quad (8.5)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[ \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot \cos b}{a \cdot c} \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 b} \right] + \frac{k^2}{b^2} \quad (\text{моноклиновая сингония}); \quad (8.6)$$

Для тригональной подсингонии формула связи имеет более громоздкий вид:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot \sin^2 a + 2(h \cdot k + k \cdot l + l \cdot h) \cdot (\cos^2 a - \cos a)}{a^2(1 - 3\cos^2 a + 2\cos^3 a)} \quad (8.7)$$

Наконец, для триклинной сингонии квадрат обратного межплоскостного расстояния выражается дробью:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{A}{B}, \quad (8.8)$$

где числитель и знаменатель имеют следующий вид:

$$B = 1 + 2 \cdot \cos a \cdot \cos b \cdot \cos g - \cos^2 a - \cos^2 b - \cos^2 g \quad (8.9)$$

$$A = \frac{h^2 \cdot \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \cdot \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2 \cdot h \cdot k \cdot (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma)}{a \cdot b} + \frac{2 \cdot k \cdot l \cdot (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha)}{b \cdot c} + \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot (\cos \gamma \cdot \cos \alpha - \cos \beta)}{a \cdot c} \quad (8.10)$$

В соотношениях (8.2) – (8.10) величины  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  представляют собой стандартные параметры элементарной ячейки: длины сторон ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) и углы между ними ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

Положение максимума на рентгенограмме и значение межслоевого расстояния определяется по формуле Вульфа-Брэгга (4.25).

Следующий этап – это расчет интенсивности дифракционных максимумов. Для этого высоту самого интенсивного рефлекса принимают за 100%, высоты всех остальных (в процентах) рассчитывают методом пропорции.

Идентификация кристаллических веществ с помощью метода рентгенографии основана на том, что индивидуальность кристаллической структуры соединения обуславливает индивидуальный вид его рентгенограммы. Определенное число дифракционных максимумов отражения и их фиксированное положение на рентгенограмме соответствует набору межплоскостных расстояний. Этот набор является физической характеристикой кристаллического вещества.

Интенсивность дифракционных максимумов зависит от многих характеристик поликристаллического образца (текстура и т.п.) и является вторичным. Практически нет соединений, рентгенограммы которых совпадали бы полностью. Наиболее часто приходится решать следующие задачи:

- а) определение вида фазы (более общая и сложная задача);
- б) выяснение соответствия ожидаемой фазы с наблюдаемой на рентгенограмме.

В настоящее время подобные задачи, как правило, решают с помощью картотеки рентгенограмм JCPDS, составленной и постоянно пополняемой Международным центром дифракционных данных. Каждому веществу в этой картотеке присвоен номер формата [\*\*-\*\*\*\*] (например, 12-3456), где первое число – это номер раздела, второе – непосредственный номер вещества в разделе. На индивидуальную карточку каждого вещества заносится его рентгенограмма (значения межплоскостных расстояний, отвечающих рефлексам, их интенсивность и соответствующие им индексы Миллера),

библиографическое описание источника данной информации, цвет вещества, параметры элементарной ячейки и т.д. На базе этой картотеки составлены указатели для поиска рентгенограммы вещества по его химической формуле, идентификации вещества по наиболее интенсивным линиям на его рентгенограмме и некоторые другие. В большинстве современных лабораторий имеется компьютерный вариант данной картотеки PDF (Powder Diffraction File), снабженной возможностью автоматического поиска.

Индексирование рентгенограммы – это процедура присвоения дифракционным максимумам индексов Миллера ( $hkl$ ). В зависимости от того, сколь велик объем информации о структуре исследуемого вещества, можно выделить несколько приемов индексирования.

Наименее определенным является случай, когда о структуре кристалла нет никакой информации. Рассмотрим последовательность действий в этой ситуации. Вначале кристаллы «проверяются» на принадлежность к высшей по симметрии сингонии – кубической, поскольку ячейка Бравэ содержит только один геометрический параметр  $a$  из шести ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ). Наиболее простым является графический способ, хотя данную операцию можно провести и аналитически. Суть графического способа можно понять при анализе соотношения:

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + l^2 + k^2} , \quad (8.11)$$

полученного из уравнения связи межплоскостного расстояния и параметров ячейки кубического кристалла (8.2). Пользуясь последним выражением, для каждого семейства плоскостей, характеризуемых своим набором ( $hkl$ ), можно построить график зависимости между периодом решетки  $a$  и межплоскостным расстоянием  $d$ . Это уравнение линейной функции с нулевым свободным членом

$$a = d \cdot Q , \quad (8.12)$$

где

$$Q = \sqrt{h^2 + l^2 + k^2} . \quad (8.13)$$

Для построения необходимого графика зависимости (8.12), используя все возможные сочетания ( $hkl$ ), наносят на координатную плоскость все соответствующие тем или иным наборам ( $hkl$ ) прямые, как показано на рис 8.6. Далее, для решения задачи берут полоску бумаги и на ее верхнем крае отмечают черточками в масштабе оси абсцисс общего графика функции (8.12) значения межплоскостных расстояний. Затем полоску совмещают с осью абсцисс и медленно перемещают вверх, следя за параллельностью смещения и

совпадением ноля полосы с осью ординат (см.рис. 8.6). Если кристалл принадлежит к кубической сингонии, то при некотором положении полосы, когда ее верхний край будет на уровне периода решетки кристалла, произойдет совмещение всех меток с теми или иными линиями графика. Если этого не произошло в интервале значений периода ( $a$ ) от 1 до  $30\text{\AA}$ , то это означает, что кристалл принадлежит более низкой сингонии или на одной из стадий была совершена ошибка.

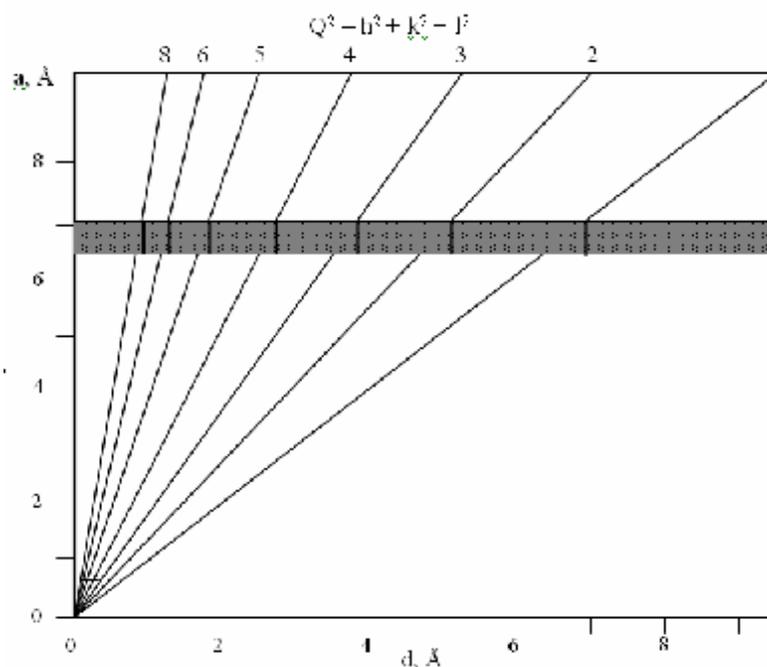


Рис. 8.6. Графический метод индирования рентгенограмм кубической сингонии

Другим способом индирования является метод структурной аналогии. Для его реализации необходимо подобрать вещество, рентгенограмма которого была бы, во-первых – проиндирована ранее, во-вторых – качественно подобна рентгенограмме исследуемого соединения. В последнее время развиты компьютерные методы индирования основанных на методах Ито.

Для проверки правильности индирования рентгенограммы необходимо рассчитать значения межплоскостных расстояний  $d$ , используя полученный параметр кубической элементарной ячейки  $a$ , ее погрешность  $\Delta a$  и соответствующие значения индексов  $(hkl)$ .

Расчет проводится по уже известной формуле  $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ . Критерием качества

индирования и расчета параметра ячейки  $a$  является степень совпадения экспериментальных и вычисленных значений межплоскостных расстояний ( $d_{\text{эксп}}$ ,  $d_{\text{расч}}$ ).

Если значения межплоскостных расстояний  $d$  выражены в ангстремах, то результат индиферирования можно считать удовлетворительным при абсолютной погрешности

$$\Delta d = |d_{\text{экс}} - d_{\text{расч}}| \leq 0.005 \text{ \AA}.$$

Кроме того, в случае правильного определения параметров ячейки число формульных единиц будет близко к целому значению.

В ряде случаев возникает задача расчета массовой плотности исследуемого вещества  $\rho$  рентгеновскими методами. Для этого берут целое значение формульных единиц в элементарной ячейке и, зная ее объем и молярную массу, вычисляют массовую плотность  $\rho$ . Именно такую плотность имело бы вещество, если бы его кристаллы были совершенными – без дефектов.

Тип решетки Бравэ может быть определен по законам погасания, однако зачастую для точного определения пространственной группы количества собранных отражений недостаточно.

## **8.2 Задачи и методы рентгенографии монокристаллов.**

Основными задачами в рентгеновских исследованиях монокристаллов являются установление степени совершенства образцов, ориентации и самая распространенная задача это установление атомного и молекулярного строения кристаллов (т.е. установление полной симметрии и расположения атомов в элементарной ячейке кристалла). Для регистрации дифракционного излучения, как и в методе порошка, могут быть использованы фотометоды, а также методы автоматической регистрации. Рассмотрим основные приемы рентгеновских исследований монокристаллов.

### *8.2.1 Метод Лауэ.*

В данном методе используется полихроматическое излучение трубок с молибденовым или медным анодом. Кристалл закрепляется неподвижно в камере, итоговая дифракционная картина регистрируется на фотопленку, установленную за кристаллом или перед ним (см.рис 8.7 а,б). В случае обратной съемки могут быть использованы достаточно массивные образцы кристаллов.

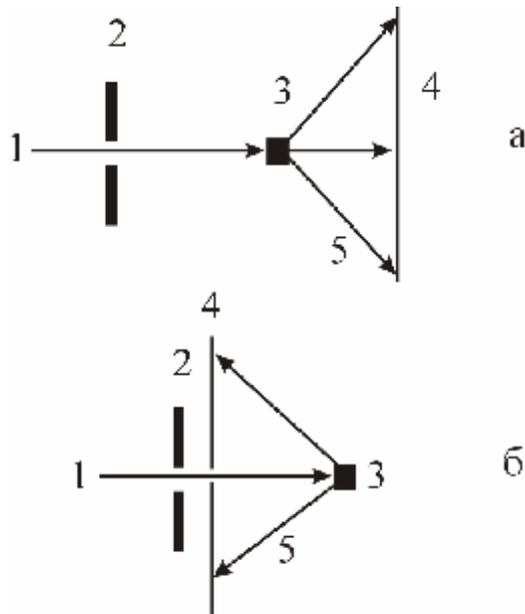


Рис. 8.7. Схема эксперимента по методу Лауэ

а) прямой метод (лауграммы) б) метод обратной съемки (эпиграммы):

1 – пучок первичных рентгеновских лучей, 2 – коллиматор, 3 – исследуемый кристалл, 4 – фотопленка, 5 – дифрагированные лучи

Так как при выполнении экспериментов по методу Лауэ используется полихроматическое излучение то в отражающем положении будут находится не только узлы обратной решетке лежащие на сферах с радиусами  $1/\lambda_{\max}$  и  $1/\lambda_{\min}$  но и все находящиеся между ними как это показано на рис. 8.8.

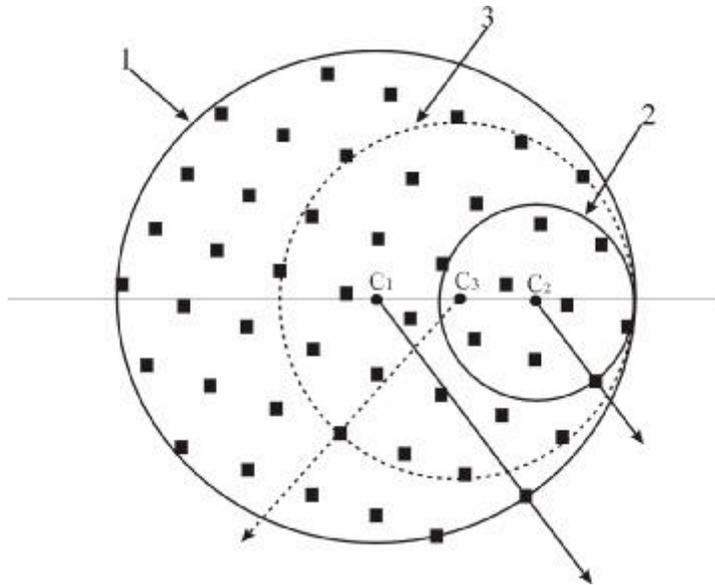


Рис. 8.8. Схема дифракции по методу Лауэ.

1 - сфера с радиусом  $1/\lambda_{\min}$ , 2 - сфера с радиусом  $1/\lambda_{\max}$ , 3 – сфера с промежуточным радиусом,  $C_1$   $C_2$   $C_3$  центры сфер, узлы обратной решетке показаны в виде квадратов.

Для выявления направления распространения дифрагированного пучка от определенных узлов обратной решетки необходимо построить сферу на поверхности которой они находятся и взять нормаль от ее центра.

В основном метод Лауэ используют для определения качества кристалла (двойникование, разориентация), определения симметрии и ориентации кристалла для последующих оптических, электрофизических исследований или для механической обработки. На основе лауэграмм можно достаточно легко построить гномостереографические проекции, для этого используют специальные линейки и сетку Вульфа.

В результате такого построения пятна на лауэграмме относящиеся к одной зоне будут расположены на гномостереографической проекции на одной дуге. Используя полученные сводные проекции (снимается три развертки на  $0^\circ$ ,  $-60^\circ$  и  $+60^\circ$ ) определяется точки, через которые проходят особые направления кристалла – так называемые полюса. Измеряя углы между ними можно определить наличие или отсутствие тех или иных элементов симметрии в кристалле, например если углы между полюсами около  $90^\circ$ , то можно говорить о возможности реализации кубической, тетрагональной или ромбической сингонии. Если эти углы близки  $60^\circ$ , то можно предполагать наличие осей 3-го или 6-го порядка.

Затем проводится съемка со специальным расположением кристалла. т.е. вдоль или перпендикулярно предполагаемым осям симметрии, при этом симметрия лауэграмм будет совпадать с симметрией кристалла.

К достоинствам метода Лауэ стоит отнести скорость выполнения исследования, невысокую сложность и относительную простоту необходимого оборудования.

### *8.2.2 Методы вращения и качания.*

В данных методах, в отличие от метода Лауэ, используется монохроматическое рентгеновское излучение.

В этих методах кристалл помещается в цилиндрическую камеру, при этом ось вращения кристалла совпадает с осью камеры. Кристалл предварительно ориентируется таким образом, чтобы ось его вращения совпадала с одним из важных кристаллографических направлений. В результате того, что кристалл вращается вокруг этого направления, узлы обратной решетки поочередно пересекают сферу отражения.

На рентгенограмме это представляется в виде большого количества пятен расположенных вдоль некоторых параллельных прямых называемых слоевыми линиями. Если кристалл сориентирован вдоль какого-то особого направления то, например  $c$ , то на

рентгенограмме мы зафиксируем отражения с фиксированными значениями индекса  $l$  (см.рис. 8.9 а).

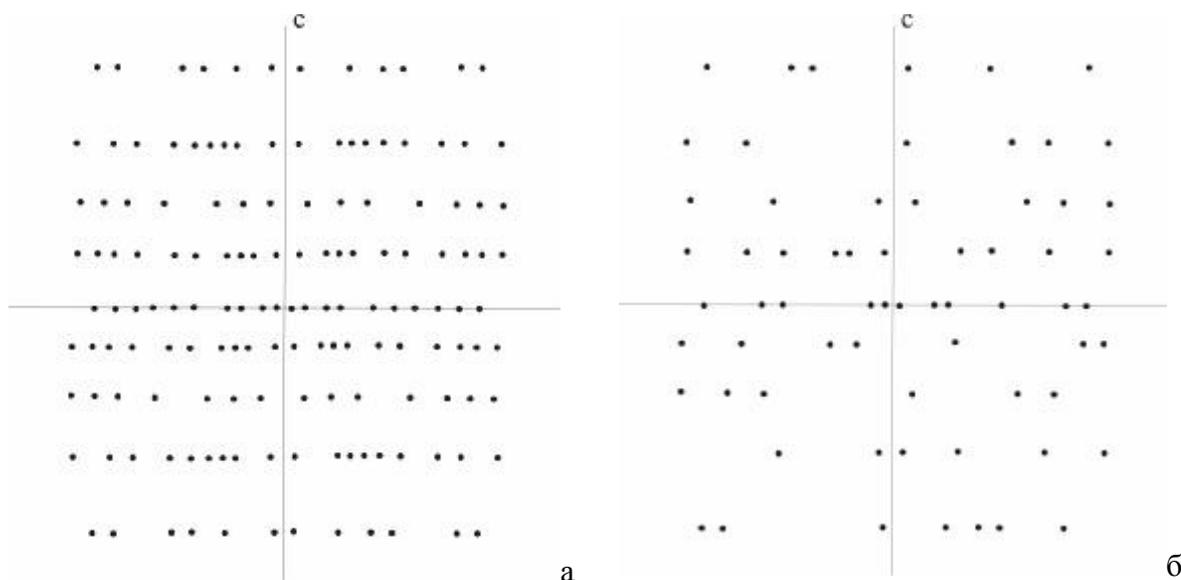


Рис. 8.9. Вид рентгенограммы вращения(а) и качания(б).

Рентгенограммы вращения всегда симметричны по отношению двух направлений (что показано на рис. 8.9.а) по причине перпендикулярной геометрии съемки. Измерив расстояние между слоевыми линиями на рентгенограмме вращения, можно рассчитать периоды идентичности вдоль осей вращения кристалла. Однако из-за большого количества рефлексов фиксируемых при такой съемке, данный метод практически не используется.

Для анализа симметрии в исследуемых кристаллах используют метод качания – модифицированный метод вращения. В данном методе кристалл поочередно поворачивается на небольшой угол от  $5^\circ$  до  $20^\circ$ . При этом количество пиков резко сокращается, выдержка на каждый рефлекс становится больше, что дает существенный метод во времени эксперимента по сравнению с методом вращения. Так как в методе качания не проводится сканирования всего пространства, то симметрия рентгенограммы полученной по этому методу в общем случае описывается точечной группой  $C_1$  (см.рис. 8.9.б).

Однако если кристалл имеет элементы симметрии направленные вдоль или перпендикулярно оси вращения, то это отразится на виде полученной рентгенограммы. Анализируя геометрию расположения рентгеновских рефлексов можно определить

основные элементы симметрии, а по расстояниям между слоевыми линиями определяются параметры элементарной ячейки.

Развитием данных методов является метод Вайсенберга в котором помимо вращения или качания кристалла, используется движение фотопленки вдоль оси вращения образца.

Все описанные выше фотометоды в данное время практически используются редко, за исключением необходимости определения ориентации и качества кристалла, если в распоряжении нет автоматических монокристалльных дифрактометров.

### *8.2.3 Методы автоматической дифрактометрии в рентгенографии монокристаллов.*

Исследование строения монокристаллов с использованием методов фотодетектирования чрезвычайно трудоемко и времязатратно, к тому же полученные результаты не отличаются высокой степенью прецизионности. На смену данным методам с развитием автоматического детектирования и электронно-вычислительной техники, пришли методы автоматической дифрактометрии. В их основе лежит следующий принцип – при знании ориентации кристалла и параметров его элементарной ячейки представляется возможным последовательно вывести все узлы обратной решетки на сферу отражения. Для осуществления данного процесса были созданы различные типы гониометров наклонные, трех, четырех и пяти кружные. Во всех типах данных приборов используется монохроматическое рентгеновское излучение. Рассмотрим устройство некоторых из них.

Наклонные трехкружные дифрактометры построены по схеме изображенной на рис. 8.10. Кристалл в данных устройствах вращается только вокруг одной оси  $w$ , при этом узлы обратной решетки пересекают сферу отражения только в определенных местах. Для фиксации отраженных рефлексов счетчик рентгеновских квантов должен иметь две степени свободы, характеризуемые углами  $\theta$  и  $\nu$ .

Для удобства съемки добавляют еще одну степень свободы: угол  $\mu$  наклона падающего первичного пучка. Таким образом, в наклонном дифрактометре происходит последовательная съемка слоевых разверток.

Наиболее распространенным дифрактометром данного типа была серия ДАР, однако виду неполной автоматизации процесса эксперимента (необходимость проводить некоторые операции вручную) данные приборы не получили широкого распространения в монокристалльном рентгеноструктурном анализе и используются в настоящее время для других задач.

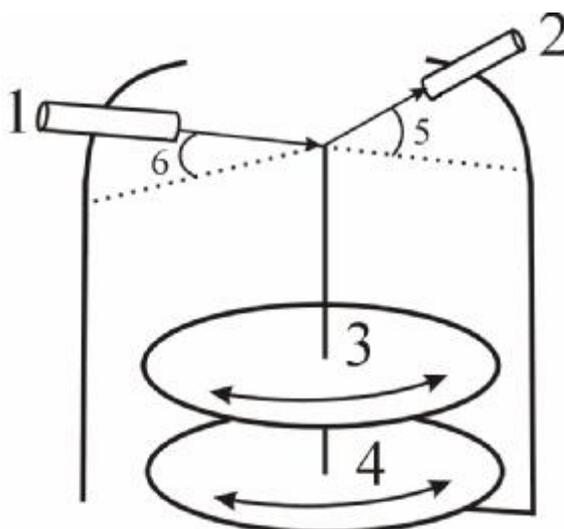


Рис. 8.10. Схема геометрии съемки в наклонных дифрактометрах.

1 – источник первичных рентгеновских лучей, 2 – детектор рассеянных рентгеновских лучей, 3 –  $\omega$ -круг, 4 –  $\theta$ -круг, 5 и 6 – углы наклона детектора и источника над экваториальной плоскостью соответственно. Стрелками показаны направления вращения.

Наиболее распространенным типом монокристалльных автоматических дифрактометров являются четырехкружные системы с экваториальной геометрией съемки. Схема классического четырехкружного дифрактометра представлена на рис. 8.11.

В данном типе гониометров источник первичного пучка и детектор находятся в экваториальной плоскости, кристалл устанавливается на оси  $j$  которая может свободно вращаться вокруг  $\chi$ -кольца (см.рис.8.11). Данное кольцо, в свою очередь, имеет одну степень свободы – поворот вокруг оси  $\omega$ , совпадающей с главной осью гониометра. Детектор вращается по  $\theta$ -кругу, ось которого совпадает с осью  $\omega$ .

Первоначально  $\chi$ -кольцо выполнялось в виде достаточно толстой стальной конструкции (см.рис. 8.12). При этом оставались так называемые слепые зоны, в которых отраженный рентгеновский пучок не мог быть зарегистрирован, так как попадал в тень конструкций гониометра.

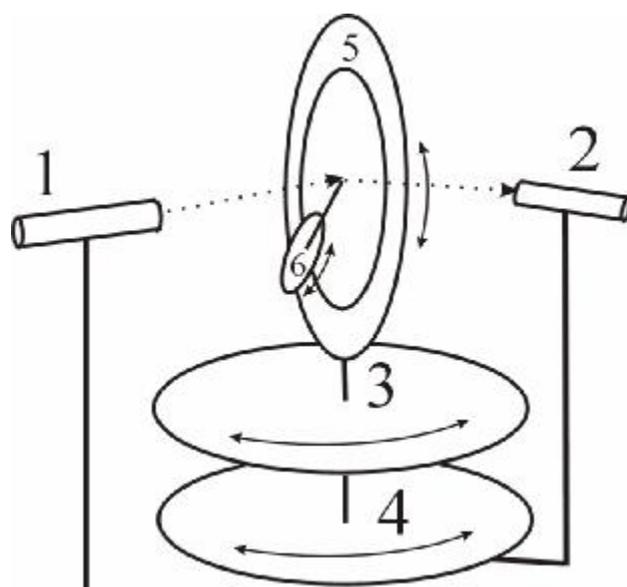


Рис. 8.11. Схема геометрии съемки в экваториальных четырехкружных дифрактометрах.

1 – источник первичных рентгеновских лучей, 2 – детектор рассеянных рентгеновских лучей, 3 –  $\omega$ -круг, 4 –  $\theta$ -круг, 5 –  $\chi$ -кольцо, 6 –  $\phi$ -круг.

Стрелками показаны направления вращения.

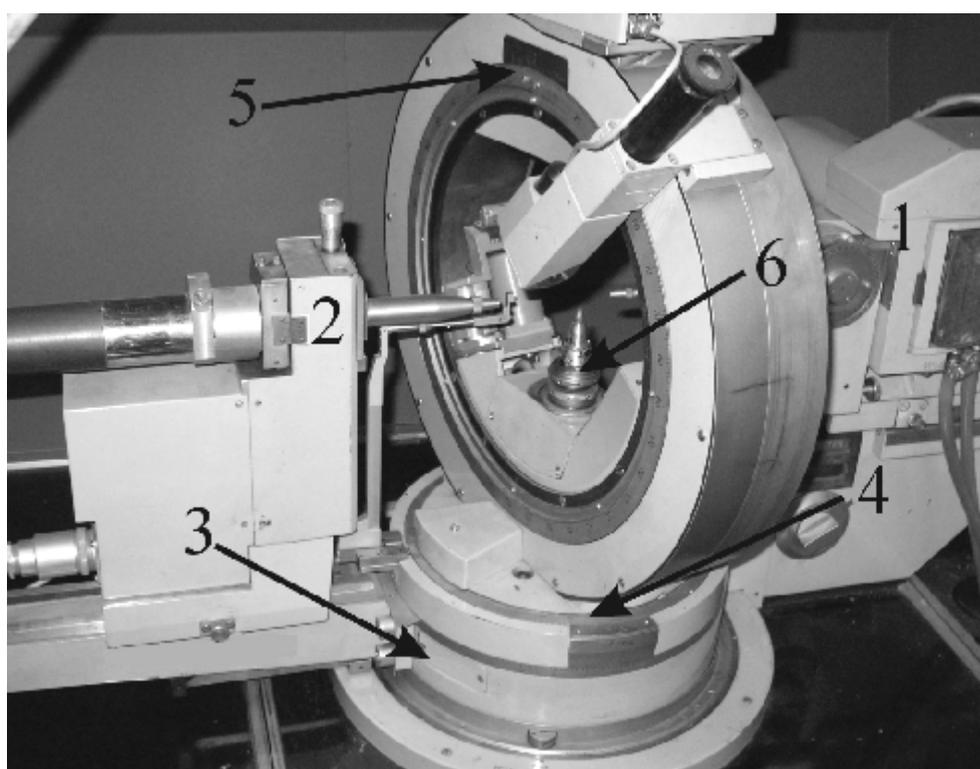


Рис. 8.12. Классический четырехкружный дифрактометр РЭД-4 (лаборатория рентгеноструктурных исследования ННГУ).

1 – источник излучения, 2 – детектор, 3 –  $\theta$ -круг, 4 –  $\omega$ -круг, 5 –  $\chi$ -кольцо, 6 –  $\phi$ -круг с гониометрической головкой и закрепленным на ней кристаллом.

Для уменьшения данных зон были разработаны так называемые каппа-гониометры, в которых  $\chi$ -кольцо было заменено на  $k$ -ось, расположенной по углом  $50^\circ$  к главной оси гониометра. Если продолжить эту ось, то она пересечется с главной осью гониометра в центральной точке (место пересечения экваториальной плоскости гониометра с главной осью). Конструктивно данная ось соединена с осями  $j$  и  $w$ . Поворот вокруг оси  $k$  эквивалентен повороту вокруг осей  $j$ ,  $s$  и  $w$ .

Данный тип гониометра ввиду большей компактности и отсутствию вертикально наведенных теневых зон получил высокую распространенность и в данный момент переменяются практически во всех новых дифрактометрических системах (см.рис. 8.13).



Рис. 8.13. Дифрактометр с каппа-гониометром и координатным CCD детектором Gemini-S (лаборатория рентгеноструктурных исследования ННГУ).

1 – источник излучения, 2 – CCD детектор, 3 –  $\theta$ -круг, 4 –  $\omega$ -круг, 5 –  $k$ -ось, 6 –  $\phi$ -круг с гониометрической головкой и закрепленным на ней кристаллом, 7 – крио-приставка, 8 – камера для центровки кристалла в пучке излучения.

Рассмотрим последовательность действий при работе на четырехкружном дифрактометре с точечным детектором. Первоначально осуществляется поиск случайных рефлексов, для этого в небольшом интервале по углу  $\theta$  (стандартная зона от  $10^\circ$  до  $20^\circ$ , размер зоны поиска около  $2^\circ - 5^\circ$ ), и при разных значениях углов  $\varphi$ ,  $\chi$  и  $\omega$ . Поиск осуществляется так называемым  $\varphi$ -сканированием, когда выставляются какие-то фиксированные значения углов  $\chi$ ,  $\omega$  и  $\theta$ , а затем поворачивают кристалл вдоль оси  $j$  с небольшой скоростью. Если фиксируется всплеск интенсивности, то проводится нахождение максимума рефлекса по всем четырем углам.

Следует отметить, что процесс произвольного поиска пиков (так называемый пик-хантинг, охота на пики) может занимать достаточно длительное время, особенно если кристалл обладает высокой симметрией и небольшими параметрами ячейки. Для установления параметров ячейки и определения матрицы ориентации (матрицы перехода от ортогональной системы координат в кристалле, к системе сферических координат в дифрактометре) обычно используют 15 – 20 найденных отражений.

По найденным координатам пиков создается набор векторов обратной решетки  $H_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), где  $n$  – количество найденных пиков. В этот набор также добавляют разности между этими векторами  $H_j = H_i - H_k$ . Три наименьших некопланарных радиус вектора из полученного набора  $|H_i|$  и  $|H_j|$ , принимаются за векторы  $a^*$ ,  $b^*$  и  $c^*$  обратной ячейки. Осуществляя перевод их в прямое пространство, мы получаем первый вариант нормальной ячейки, однако, она не будет являться окончательным вариантом, так как в большинстве случаев не будет отражать реальной симметрии структуры.

Для окончательного выбора ячейки рассматриваются производные от полученной минимальной ячейки, с тем условием, что бы все экспериментально зафиксированные рефлексы имели бы целочисленные или близкие к таковым значения (с погрешностью около 0,05 для хорошо отцентрированных рефлексов).

Следует отметить, что при поиске рефлексов могут быть пропущены слабые рефлексы, указывающие на наличие сверхструктурных мотивов, не включение их в рассмотрение при индцировании ячейки может привести к неверному результату. Кроме того, в некоторых программных комплексах отсеиваются рефлексы с небольшим весом и большим значением отклонения от целочисленности, полученной в процессе индцирования. По этой причине необходимо всякий раз вручную просматривать полученные результаты, так как отброшенный рефлекс с индексами, например,  $h = 0,99$ ;  $k = -2,01$ ;  $l = 0,49$  указывает на наличие удвоения ячейки вдоль оси  $c$ .

Следующим этапом становится уточнение центров пиков полученных рефлексов и уточнение матрицы ориентации. Для этого задается массив рефлексов примерно из 20 – 35 пиков и производится прецизионное нахождение их центров. По координатам этих центров уточняются координаты узлов обратной ячейки. Полученные значения обрабатываются методом наименьших квадратов, а затем вычисляется уточненная матрица ориентации кристалла.

Если по полученным параметрам ячейки однозначно определена сингония, можно вычислить количество снимаемых рефлексов, соответствующих независимой области элементарной ячейки. Однако, зачастую снимают несколько большее количество рефлексов для более корректного учета поглощения рентгеновского излучения образцом, имеющим сложную форму.

Если мы знаем сферические координаты  $\varphi$ ,  $\rho$  узла обратной решетки  $H_{hkl}$ , который необходимо вывести в отражающее положение, то можно применить два метода – наклонов и метод вращения вокруг оси  $j$ .

В первом методе счетчик выводится на угол

$$2\theta = 2\arcsin(\lambda H_{hkl}/2). \quad (8.14)$$

При этом углы поворота вокруг осей  $j$ ,  $s$  и  $w$  равны соответственно  $\varphi$ ,  $\rho$ , и  $\theta$ . Во втором методе угол  $\theta$  определяется тем же уравнением (8.14). При этом соответствующие углы равняются  $\varphi + 90^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $\theta + 90^\circ - \rho$ .

После выведения узла в отражающее положение проводится сканирование рефлекса, т.е. измерение распределения интенсивности рефлекса в угловом интервале. Обычно сканирование производят в диапазоне углов  $1^\circ - 1,5^\circ$ . Распространены два метода сканирования. В первом методе, называемом  $w/2q$ -сканирование, кристалл поворачивается в небольшом угловом интервале вдоль главной оси и детектор также поворачивается одновременно. Во втором методе ( $w$ -сканирование), детектор неподвижен, а кристалл поворачивается вокруг оси  $w$ .

Выбор метода сканирования зависит от параметров элементарной ячейки и профилей пиков (их ширины). По полученному профилю распределения интенсивности производится интегрирование и получается так называемая интегральная интенсивность, используемая для установления кристаллической структуры.

Сбор данных в зависимости от объема и симметрии элементарной ячейки может занимать от 1 – 2-х суток до нескольких недель. Результаты записываются в файл данных (так называемый  $hkl$ -файл), в котором содержатся индексы Миллера для плоскостей,

интенсивности (зачастую уже пересчитанные в модули структурных амплитуд  $|F_{hkl}|$ ), погрешности измерений, также могут содержаться некоторые другие параметры, например направляющие косинусы.

Как указывалось выше, дифрактометры с точеными детекторами, постепенно вытесняются более совершенными машинами, оснащенными плоскими координатными детекторами. Алгоритм работы с этими приборами примерно тот же в части индирования ячейки и сканирования рефлексов. Однако ввиду того, что координатный детектор может фиксировать сразу большое количество отражений, первоначальное индирование носит ознакомительный характер – для определения новизны исследуемого объекта (сравнение с параметрами уже известных кристаллов) и качества дифракционной картины. Сам же сбор данных может быть осуществлен в автоматическом режиме, без каких либо данных по структуре кристалла, и занимает в зависимости от отражающей способности кристалла (т.е. времени выдержки) от 2,5 до 24 часов.

Кроме того, в дифрактометрах с координатными детекторами (особенно имеющими большой размер, как Image Plate), могут применяться гониометры иной конструкции с меньшим количеством кругов, вплоть до одного (например, в дифрактометрах компании Mar Research).

Многие современные дифрактометры оснащаются низко- или высоко температурными приставками, в которых исследуемый объект находится в нестандартных условиях. В основном данные приставки используются для исследования неустойчивых на воздухе или при комнатной температуре кристаллов, а также для исследования фазовых переходов и химических превращений в кристаллах (например, полимеризации протекающей в кристаллах некоторых органических веществ при повышении температуры или облучении). Рабочим телом в таких приставках служит азот, химически практически инертный газ. Для исследования структуры вещества при сверхнизких температурах (ниже 100 К) применяют гелиевый хладагент, однако при работе в незамкнутом цикле, это сопряжено с колоссальными затратами (ввиду экстремально высокой стоимости жидкого гелия).

Кроме того, существуют методы создания сверхвысоких давлений в специальных алмазных ячейках (см.рис. 8.14). Помещенные туда кристаллы также можно исследовать в дифрактометрах, что, конечно, сопряжено с некоторыми трудностями, обусловленные наличием слепых зон, которые возникают из-за поглощения дифрагированных лучей конструктивными элементами ячеек.

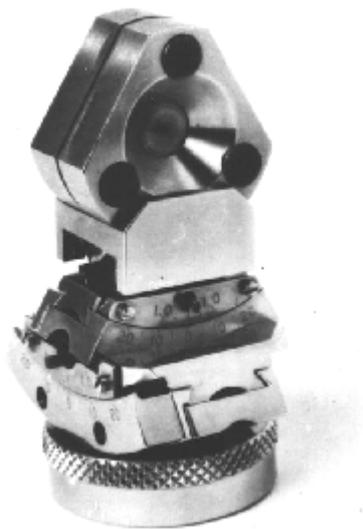


Рис. 8.14. Алмазная наковальня, установленная на гониометрическую головку.

### 8.3. Некоторые аспекты расшифровки кристаллических структур.

Для определения атомного или молекулярного строения кристаллов в принципе достаточно иметь набор экспериментальных данных полученных из рентгеноструктурного эксперимента, т.е. модули структурных амплитуд  $|F_{hkl}|$  и параметры элементарной ячейки. Однако практически всегда известен или предполагается элементный состав кристалла (хотя не всегда он оказывается верным), что значительно облегчает процесс расшифровки.

Первым этапом при установлении строения кристаллов обычно является нахождение пространственной (федоровской) группы симметрии, что можно осуществить по статистике погасаний и статистике нормированных структурных амплитуд. Иногда пространственная группа бывает определена неверно, зачастую симметрия занижается, но в ходе дальнейшего установления мотива кристаллической структуры федоровскую группу можно уточнить.

Следующим этапом является непосредственно установления координат атомов в структуре. Рассмотрим некоторые аспекты этого процесса. Распределение электронной плотности в элементарной ячейке можно представить в следующем виде:

$$\rho_H = \frac{1}{V_{UC}} \sum_H \sum_H \sum_H F_H \left[ -2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right] \quad (8.15)$$

где:  $V_{UC}$  – объем элементарной ячейки,  $a, b, c$  – ее параметры. Суммирование происходит по всем векторам обратной решетки.

В выражении (8.15) фигурирует структурная амплитуда  $F_{hkl}$ , а не ее модуль. Напомним, что в результате структурного эксперимента мы получаем только значение модулей структурных амплитуд. Таким образом, зная фазы структурных амплитуд, мы можем однозначно описать распределение электронной плотности в кристалле по имеющимся экспериментальным данным. Однако, в ходе выполнения рентгеновского исследования фазы теряются ввиду того, что излучение не когерентно, поэтому однозначное прямое решение кристаллической структуры на данный момент невозможно. Для решения фазовой проблемы было создано несколько методов, рассмотрим некоторые из них в порядке их возникновения.

Первым был метод проб и ошибок в котором структура по сути дела угадывалась. Данный метод в принципе был применим лишь к очень простым, высокосимметричным структурам, например NaCl. Зная предполагаемые координаты атомов и их факторы рассеяния можно рассчитать значения структурных амплитуд:

$$F_{H \text{ расч}} = \sum_{j=1}^N f_{jH} \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (8.16)$$

где:  $f_j$  – атомный фактор рассеяния для  $j$ -го атома,  $x_j, y_j, z_j$  – координаты этого атома. Суммирование в (8.16) проводится по всем атомам элементарной ячейки.

Проводя сравнения расчетных и экспериментальных значений  $|F_{hkl}|$  можно определить точность «угадывания» модели. Критерием степени точности модели может служить величина  $R$ -фактора, который определяется по следующим двум выражениям:

$$R_1 = \frac{\sum_H \left| |F_H|_{\text{эксн}} - |F_H|_{\text{расч}} \right|}{\sum_H \left| |F_H|_{\text{эксн}} \right|} \quad (8.17)$$

$$R_2 = \sum_H \omega_H \left( k \left| |F_H|_{\text{эксн}}^\alpha - |F_H|_{\text{расч}}^\alpha \right| \right)^\beta \quad (8.18)$$

Величина  $R_2$  является функцией обобщенного вида, обычно коэффициент  $\alpha$  равен 2, весовой множитель  $\omega$  подбирается и зависит от метода его подбора.

Когда  $R$ -фактор становится близок к 20%, то можно говорить, что модель подобрана верно. Затем, постепенно незначительно меняя координаты атомов элементарной ячейки

$x_j, y_j, z_j$  добиваются постепенного снижения фактора сходимости, учитывая рефлексии на больших углах. На сегодняшний день метод проб и ошибок не используется, так как он не позволяет в достаточно короткий промежуток времени расшифровать структуры средней и высокой сложности, являющиеся сегодня основными объектами исследования. Однако идеи оценки правильности определения модели (критерием чего является  $R$ -фактор) и постепенное уточнение структуры методом последовательных смещений координат атомов остаются актуальными.

Следующим шагом в развитии методов расшифровки структур стали методы, основанные на анализе *функции межатомных расстояний*, предложенной Паттерсоном. Данную функцию можно представить в виде ряда Фурье следующего вида:

$$P_H = 2 \sum_H \sum_H \sum_H |F_H|^2 \cos[2\pi(hx + ky + lz)] \quad (8.19)$$

В данном выражении в отличие от формулы распределения электронной плотности в кристалле (8.16) фигурирует не структурная амплитуда  $F_H$ , а ее квадрат модуля  $|F_H|^2$  который мы можем определить непосредственно при проведении рентгеноструктурного эксперимента.

К основным свойствам функции Паттерсона (8.19) можно отнести следующие:

- а) вектор, соединяющий два атома представляется в межатомной функции пиком, при этом вектор в межатомной функции будет отложен от начала координат;
- б) межатомная функция всегда имеет центр симметрии;
- в) вес пика в межатомной функции равен произведению числа электронов в атомах между которыми рассматривается взаимодействие, если расстояние между атомами повторяется, то вес пика будет кратен этому повторению;
- г) если в структуре содержится  $n$  атомов, то количество пиков в функции  $P(xyz)$  равно  $n^2$ , из которых  $n$  пиков находится в начале координат, сливаясь в нулевой пик с весом

$$\sum_j Z_j^2, \text{ оставшиеся распределены в пространстве ячейки.}$$

Вследствие большого количества генерируемых пиков расшифровка структуры непосредственно из чистого набора их координат затруднена, особенно для структур с большим числом атомов. Несколько облегчить задачу может учет симметрических особенностей кристаллов, так, например, в высоко симметричных структурах большая часть атомов обычно занимает частные позиции, набор которых ограничен.

Задачу нахождения атомной модели с помощью функции межатомных расстояний, упрощают суперпозиционные функции Бюргера:

$$M(r) = \min \{P(r), P(r-u)\} \quad (8.20)$$

и

$$P(r) = P(r)P(r-u) \quad (8.21)$$

где  $u$  – вектор сдвига.

В функциях Бюргера (8.20) и (8.21) при наложении друг на друга зависимостей  $P(r)$  и  $P(r-u)$  остаются только совпадающие пики, а не совпадающие уничтожаются. Модели структуры, полученные с использованием применения суперпозиционных функций, являются приближительными. Однако их можно использовать при нахождении знаков амплитуд, которые в свою очередь можно использовать при составлении карт электронной плотности. Исследуя полученные карты электронной плотности, можно выбраковать ложные пики и постепенно приблизится к правильной модели структуры.

Частным случаем метода построения функции межатомных расстояний является *метод тяжелого атома*. Если в структуре имеется один или несколько атомов с большим значением  $Z$  (т.н. тяжелые атомы), а остальные легкие (с малым  $Z$ ), то при построении функции межатомных расстояний пики, соответствующие связкам этих тяжелых атомов, будут гораздо интенсивнее пиков взаимодействия легких атомов с тяжелыми и легких с легкими. В данном случае функция  $P(r)$  показывает фрагмент структуры с тяжелым атомом в начале координат. При наличии в структуре нескольких тяжелых атомов можно, используя функцию Паттерсона, установить их положения и вычислить фазы отражений.

В настоящее время для решения большинства кристаллических структур используются так называемые *прямые методы*. В прямых методах исследуются фазовые соотношения между амплитудами, их модулями или квадратами их модулей части отражений, индексы которых являются линейной комбинацией друг друга:  $h_1k_1l_1, h_2k_2l_2, (h_1 - h_2)(k_1 - k_2)(l_1 - l_2)$ . В обратном пространстве этим комбинациям соответствуют векторы  $H_1, H_2, H_1 - H_2$ . Так как фаза зависит от выбора начала координат, то определить можно только соотношение между фазами, а не их абсолютные значения.

В теории прямых методов учитывается, что функция (8.15) положительна во всей элементарной ячейке. В точках, совпадающих с координатами атомов эта функция электронной плотности имеет явно выраженные пики.

Для того, чтобы получить фазовые соотношения из дифракционного эксперимента, в прямых методах применяются несколько подходов. Во всех походах вместо структурных

амплитуд  $F_H$  используют единичные структурные амплитуды  $\hat{F}_H$  и нормализованные амплитуды  $E_H$ , определяющиеся по следующим выражениям:

$$\hat{F}_H = \frac{F_H}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (8.22)$$

и

$$E_H = \frac{\hat{F}_H}{\langle \hat{F}_H^2 \rangle^{1/2}} \quad (8.23)$$

где  $N$  – число атомов различного сорта в элементарной ячейке.

В первом подходе используются тригонометрические формулы, неравенства Коши и детерминант связи следующего вида:

$$\begin{vmatrix} 1 & \hat{F}_{H_1} & \dots & \hat{F}_{H_n} \\ \hat{F}_{H_1} & 1 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \hat{F}_{H_n} & \hat{F}_{H_{n-1}} & \dots & 1 \end{vmatrix} \quad (8.24)$$

Данный детерминант связи всегда неотрицателен, он может включать в себя единичные структурные амплитуды  $\hat{F}_H$  с равными векторами обратной решетки  $H$ . Данный детерминант содержит в себе неравенства между  $\hat{F}_H$  и  $\hat{F}_H^2$  из которых, можно определить отношения фаз амплитуд. Однако следует учитывать, что нахождение соотношений фаз амплитуд возможно только при достаточно больших значениях  $|\hat{F}_H|$ . Существенно облегчается задача установления фазовых соотношений из детерминанта (8.24), если учитывать симметрию структуры.

Другой подход основан на анализе вероятностных значений комбинаций рядов  $|F_H|$ . В этом методе учитывается то, что неравенства, приводящие к верным знакам лишь при больших значениях единичных амплитуд, показывают достоверный результат и при применении их к  $|\hat{F}_H|$  с малыми значениями, и правильный результат получается при усреднении всей совокупности. Это правило можно записать в виде статистического равенства Захариенсена-Кокрена для центросимметричной структуры:

$$\overline{S_H S_{H+H_1}^H} \approx S_{H_1} \quad (8.25)$$

где  $S_H$  – знак амплитуды для centrosymmetricной структуры.

Данное выражение означает, что если взять все пары  $\hat{F}_H$ , отличающиеся друг от друга на вектор  $H_1$ , то знак большинства произведений определит знак амплитуды для  $\hat{F}_{H_1}$ . Данное условие также может быть записано в следующем виде:

$$\hat{F}_{H_1} \hat{F}_{H_2} \hat{F}_{H_1-H_2} > 0 \quad (8.26)$$

Это неравенство выполняется с вероятностью  $P^+$ , вычисляемой следующим образом:

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} th \left\{ \left[ \frac{\sum_{j=1}^N n_j^3}{\left( \sum_{j=1}^N n_j^2 \right)^{\frac{3}{2}}} \left( \left| \hat{F}_{H_1} \hat{F}_{H_2} \hat{F}_{H_1-H_2} \right| \right) \right] \right\} \quad (8.27)$$

В общем случае фаза данной амплитуды может быть выражена с помощью приближенного равенства:

$$tg \alpha_{H_1} \approx \frac{\sum_H |E_H E_{H_1-H}| \sin(\alpha_H + \alpha_{H_1-H})}{\sum_H |E_H E_{H_1-H}| \cos(\alpha_H + \alpha_{H_1-H})} \quad (8.28)$$

Величина  $\alpha_H$  в основном зависит от сильных пар нормализованных амплитуд  $E_H E_{H_1-H}$ .

В настоящее время прямые методы реализованы в компьютерном многовариантном методе, когда производится прямой перебор групп опорных рефлексов (порядка десяти сильных рефлексов), входящих в большое количество троек имеющих большую вероятность  $P^+$ .

Затем производится прямой перебор возможных фаз у данных опорных отражений, в каждом случае вычисляются фазы нескольких сильнейших амплитуд (до нескольких сотен) и по определенным критериям выбирается несколько наиболее вероятных вариантов. Для этих вариантов с использованием полученных фаз строится распределение электронной плотности, наиболее интенсивные пики электронной плотности обозначаются как атомы, в соответствии с их весом. Пользуясь кристаллохимическими критериями (длины связей, плотность упаковки) выбирается один вариант.

Дальнейшие действия сводятся к нахождению окончательной модели структуры и ее уточнению. Для нахождения положения атомов, которые не удалось локализовать прямыми или паттерсоновскими методами, используют так называемые *разностные синтезы* электронной плотности.

Для построения карты разностного синтеза производят вычитание расчетной электронной плотности из плотности экспериментальной. В математической форме это можно выразить следующим образом:

$$\rho_{разн} = \frac{1}{V} \sum \sum_H \sum (F_{H_{эксп}} - F_{H_{расч}}) \exp[-2\pi i(rH)] \quad (8.29)$$

С использованием разностного синтеза обычно определяют позиции атомов легче кремния в неорганических кристаллах, а также не определившиеся из прямых методов атомы в молекулах органических соединений.

Уточнение окончательной модели проводят с использованием метода наименьших квадратов, при этом находится глобальный минимум факторов  $R_1$  и  $R_2$ . Для этого производятся небольшие смещения координат центров атомов и изменение их тепловых параметров. Обычно тепловые параметры в анизотропном приближении рассматриваются в форме эллипсоидов, однако, в более прецизионных исследованиях электронной плотности в кристаллах, тепловые колебания могут рассматриваться в большем количестве измерений, т.е. результирующие трехмерные поверхности этих колебаний могут иметь более сложную и тонкую структуру.

Одним из важных аспектов уточнения кристаллических структур является учет поглощения кристаллом рентгеновского излучения, что особенно актуально для кристаллов с большим поглощением (большинство неорганических и металлоорганических фаз). Поглощение может быть учтено как эмпирически (т.е. только с использованием результатов эксперимента), так и аналитически с учетом формы и размеров кристалла. В наиболее простых случаях аналитического учета поглощения, рассматриваются сферические, цилиндрические или параллелепипедные формы кристаллов. В более сложных случаях, когда кристалл невозможно обкатать в шар, или произвести иную обработку, поглощение учитывают с использованием реальной огранки кристалла и знанием расстояний от каждой грани до центра кристалла.

В результате выполнения рентгеноструктурного исследования устанавливаются пространственная (федоровская) группа симметрии кристалла, координаты атомов и

межатомные расстояния в элементарной ячейке. В прецизионных исследованиях могут быть получены реальные карты распределения электронной плотности, рассчитано количество электронов в химических связях, рассмотрены процессы электронных фазовых переходов.

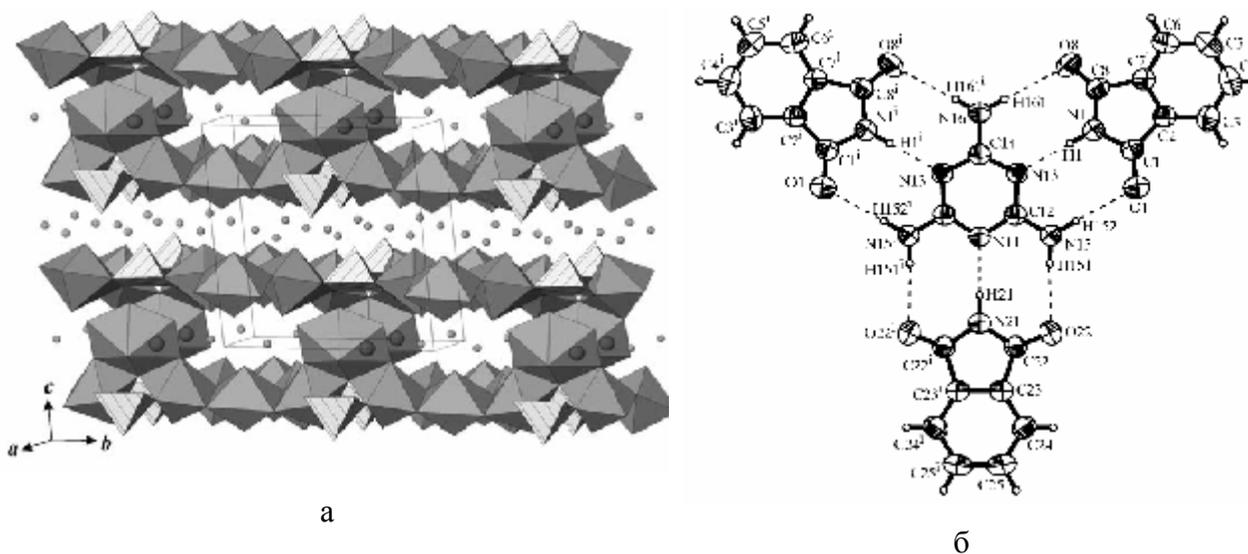


Рис. 8.16. Изображение кристаллических структур: а) фрагмент структуры неорганического соединения (на примере  $\text{Na}_2\text{Li}_8[(\text{UO}_2)_{11}\text{O}_{12}(\text{WO}_5)_2]$ ); б) фрагмент кристаллической структуры органического соединения (на примере  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 \cdot 3\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$ )

Графически результаты структурных исследований представляют в виде фрагментов структур или некоторых особенно важных группировок. В случае неорганических фаз обычно используется полиэдрический метод описания (см.рис.8.16.а). Структуру органических кристаллов обычно изображают в виде молекулярных фрагментов или упаковок (см.рис. 8.16.б).

Расшифрованные структуры направляются в банки структурных данных, разделенных на банк неорганических структур (ICSD) и банк структур органических и металлоорганических фаз (CSD).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1972. 277с.
2. Пинскер З. Г.. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука. 1982. 392с.
3. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: ИЛ. 1950. 572с.
4. Китель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука. 1978, 792с.
5. Зайцева Е.В., Фаддеев М.А., Чупрунов Е.В. Динамическая теория дифракции рентгеновских лучей в кристаллах. Н.Новгород. Изд-во ННГУ. 1999. 132с.
6. Вольдсет Р. Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения. М.: Атомиздат. 1977. 192с.
7. Коляда В.М., Зайченко А.К., Дмитриенко Р.В. Рентгено-спектральный анализ с ионным возбуждением. М.: Атомиздат. 1978. 248с.
8. Калашникова В.И., Козодаев М.С. Детекторы элементарных частиц. М.: Наука. 1966. 408с.
9. Жданов Г.С., Илюшин А.С., Никитина С.В. Дифракционный и резонансный структурный анализ. М.: Наука. 1966. 256с.
10. Бюргер М. Структура кристаллов и векторное пространство. М.: ИЛ. 1961. 384с.
11. Асланов Л.А.. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. Изд-во МГУ. 1983. 288с.
12. Хейкер Д.М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. Л.: Машиностроение. 1973. 256с.
13. Современная кристаллография. Под ред. Вайнштейна Б.К., Чернова А.А., Шувалова Л.А. Т.1 – 4. М.: Наука. 1979.
14. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. Основы кристаллографии. М.: ФМ. 2001. 500с.
15. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W., Malcherek T., Suleimanov E.V., Chuprunov E.V. *Angewandte Chemie*. 2006. 7391-7393.
16. G.J. Perpétuo and J. Janczak. *Acta Cryst*. 2007. C63, 301-302.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. ПРИРОДА И ГЕНЕРИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ.....	4
1.1. Рентгеновская трубка и тормозное излучение.	
1.2. Характеристическое рентгеновское излучение.	
1.3. Тонкая структура характеристического рентгеновского излучения.	
1.4. Возбуждение рентгеновских лучей ускоренными ионами.	
1.5. Рентгеновская флуоресценция	
1.6. Эффект Оже.	
1.7. Синхротронный механизм рентгеновского излучения.	
Глава 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ С АТОМАМИ.....	34
2.1. Рассеяние рентгеновских лучей на электроны.	
2.2. Упругое рассеяние рентгеновских лучей на атоме.	
2.3. Неупругое (комптоновское) рассеяние рентгеновских лучей.	
2.4. Фотоэффект на атоме.	
2.5. Образование электрон-позитронных пар.	
2.6. Интегральный закон ослабления рентгеновских лучей в веществе.	
Глава 3. РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В АМОРФНЫХ СРЕДАХ.....	55
3.1. Особенности геометрии регистрации рассеянных рентгеновских лучей	
3.2. Рассеяние рентгеновских лучей в газе.	
3.3. Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях.	
3.4. Внутримолекулярная дифракция.	
Глава 4. ОСНОВЫ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В КРИСТАЛЛАХ.....	71
4.1. Приближения и идеализации кинематической теории.	
4.2. Интерференционная функция и уравнения Лауэ.	
4.3. Построение Эвальда.	
4.4. Структурная амплитуда.	
4.5. Интегральная интенсивность рентгеновских рефлексов	
Глава 5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИФРАКЦИЮ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ..	90
5.1. Влияние теплового движения атомов на интенсивность рентгеновских рефлексов.	
5.2. Влияние теплового движения атомов на интенсивность диффузного рассеяния рентгеновского излучения.	

Глава 6. ОСНОВЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ.....	110
6.1. Постулаты динамической теории.	
6.2. Уравнение электромагнитного поля в кристалле при распространении рентгеновской волны.	
6.3. Дисперсионные уравнения.	
6.4. Одноволновой случай.	
6.5. Двухволновой случай.	
6.6. Коэффициент отражения рентгеновского излучения в геометрии Лауэ.	
6.7. Коэффициент отражения рентгеновского излучения в геометрии Брэгга.	
Глава 7. МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ.....	139
7.1. Геометрические схемы регистрации рассеянного рентгеновского излучения.	
7.2. Фотографический метод регистрации рентгеновских лучей.	
7.3. Ионизационный метод регистрации рентгеновских лучей.	
7.4. Сцинтилляционные детекторы рентгеновских лучей.	
7.5. Полупроводниковые детекторы рентгеновских лучей.	
7.6. Детекторы рентгеновских лучей различной размерности.	
Глава 8. ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ.....	163
8.1. Основные методики рентгеновских исследований поликристаллических материалов	
8.2. Задачи и методы рентгенографии монокристаллов	
8.3. Некоторые аспекты расшифровки кристаллических структур.	
Литература.....	191