

Державний вищий навчальний заклад
“Запорізький національний університет”
Міністерства освіти і науки України

О.В. Смоляков, В.В. Гіржон

ДИФРАКЦІЙНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Навчальний посібник
для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «бакалавр»
напрямів підготовки «Фізика» та «Прикладна фізика»

Затверджено
вченою радою ЗНУ
Протокол № від

Запоріжжя
2014

УДК: 535.42 (75.8)

ББК: В3+В183 я73

С 515

Смоляков О.В. Дифракційні методи дослідження: навчальний посібник для студентів освітньо - кваліфікаційного рівня «бакалавр» напрямів підготовки «Фізика» та «Прикладна фізика»./ О.В. Смоляков, В.В. Гіржон. – Запоріжжя: ЗНУ, 2014. – 90 с.

Навчальний посібник містить теоретичні основи дифракційних методів дослідження структури та деяких фізичних характеристик матеріалів. Навчальний посібник складається із п'яти змістових модулів. У перших трьох модулях розглядаються такі питання: природа рентгенівського випромінювання та його спектри; поглинання рентгенівського випромінювання речовиною; розсіювання електроном, атомом та ґраткою; вплив теплових коливань атомів на розсіювання; розсіювання полікрystalами та основні методи дослідження кристалічної речовини. У наступних двох модулях наведені основні методи дослідження структурних та фізичних характеристик речовин: дослідження структури неупорядкованої речовини; визначення характеристичної температури речовини; визначення розмірів кристалів в полікрystalах; дослідження макронапружень у речовинах; дослідження текстурованих матеріалів. Крім того, містяться відомості про використання дифракції нейтронів для визначення особливостей структури речовини.

Рецензент О.В. Приходько

Відповідальний за випуск В.В. Гіржон

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| Вступ | 4 |
| Змістовий модуль 1. Рентгенівське випромінювання та його взаємодія з речовиною | 5 |
| Тема 1 Природа рентгенівського випромінювання | 5 |
| Тема 2 Взаємодія рентгенівського випромінювання з речовиною | 12 |
| Змістовий модуль 2. Теорія розсіювання рентгенівського випромінювання кристалом | 18 |
| Тема 1 Розсіювання рентгенівських променів електронами | 18 |
| Тема 2 Розсіювання рентгенівських променів атомом. | |
| Атомний фактор | 22 |
| Тема 3. Розсіювання рентгенівського випромінювання кристалом малого розміру | 28 |
| Змістовий модуль 3. Розсіювання рентгенівського випромінювання реальними кристалами. Основні методи рентгеноструктурного аналізу | 36 |
| Тема 1 Вплив температури на дифракцію рентгенівського випромінювання. Температурний множник Дебая | 36 |
| Тема 2 Інтегральна інтенсивність відбивання від полікристала | 39 |
| Тема 3 Основні методи рентгеноструктурного аналізу | 45 |
| Змістовий модуль 4. Рентгенографічне дослідження структури рідин та аморфних тіл | 53 |
| Тема 1 Розсіювання рентгенівських променів рідиною та аморфними тілами | 53 |
| Тема 2 Одержання та аналіз рентгенограм аморфних тіл і рідин | 57 |
| Змістовий модуль 5. Визначення фізичних та структурних характеристик речовини | 61 |
| Тема 1 Визначення характеристичної температури та статичних зміщень атомів у речовинах з кубічною структурою | 61 |
| Тема 2 Визначення числа та розмірів кристалів. Формула Селякова-Шеррера | 66 |
| Тема 3 Вплив механічних напружень на дифракційну картину | 72 |
| Тема 4. Рентгенографічний аналіз переважних орієнтувань | 76 |
| Тема 5. Нейтронографічні методи дослідження структури речовини | 84 |
| Література | 89 |

Вступ

Навчальний посібник відповідає навчальній і робочій програмам з курсу «Дифракційні методи дослідження» та навчальному плану підготовки бакалаврів за напрямками підготовки «Фізика» та «Прикладна фізика».

Мета вивчення дисципліни «Дифракційні методи дослідження» полягає в тому, щоб ознайомити студентів із теорією дифракції рентгенівського випромінювання, виробити навички практичного використання теоретичних відомостей щодо дифракції рентгенівського випромінювання для визначення структурних та деяких фізичних характеристик матеріалів.

Дослідження структури металів та сплавів за допомогою сучасних дифракційних методів дають можливість покращити механічні та інші експлуатаційні характеристики матеріалу. Вимоги промислового виробництва, з одного боку, та розвиток дифракційних методів, з іншого, призводять до того, що методи аналізу структури виявляються не тільки методами досліджень, а й методами контролю якості металевих матеріалів, а також технологічних процесів їх одержування та обробки.

Основною частиною курсу є вивчення основ кінематичної теорії дифракції на тривимірній кристалічній ґратці. Викладення матеріалу відбувається за допомогою поняття про обернену ґратку, яка вводиться як фізична реальність.

У другій частині курсу розглядаються конкретні методи аналізу матеріалів. Крім того, розглядаються деякі результати, які можна одержати за допомогою методу та інтерпретувати їх на основі теорії. Це - аналіз тонкої кристалічної структури та її змін в процесі технологічної дії, вивчення кристалічної текстури, а також дослідження напруженого стану в матеріалах.

Таким чином, ця частина курсу доповнює спеціальні металофізичні та технологічні дисципліни, пов'язані з вивченням структури на різних рівнях – від атомного до мікроскопічного.

Базовими предметами для засвоєння курсу «Дифракційні методи дослідження» є: «Аналітична геометрія», «Атомна фізика», «Кристалографія» та «Фізика твердого тіла».

Змістовий модуль 1. Рентгенівське випромінювання та його взаємодія з речовиною

Тема 1 Природа рентгенівського випромінювання

План:

- 1.1 Історія відкриття рентгенівських променів
- 1.2 Формула Вульфа-Бреггів
- 1.3 Утворення рентгенівського випромінювання. Рентгенівські трубки та їх спектр
- 1.4 Основні закономірності утворення рентгенівського випромінювання в рентгенівських трубках
- 1.5 Закон Мозлі

1.1 Історія відкриття рентгенівських променів

Природа рентгенівського випромінювання залишалась невідомою до 1912 року (тобто ще 17 років після їх відкриття німецьким фізиком Вільгельмом Рентгеном). В 1912 році експериментально було встановлено, що рентгенівські промені являють собою електромагнітні коливання з дуже малою довжиною хвилі.

Рентгенівське випромінювання - це короткохвильове електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі від 10 нм до 0.01 нм. В електромагнітному спектрі діапазон частот рентгенівського випромінювання лежить між ультрафіолетовим та гамма-випромінюванням.

Тривалий час для рентгенівських променів не вдавалося виявити явища відбиття, дифракції, інтерференції тощо, які властиві світловим променям. Виявилось, що дзеркала та штучні дифракційні ґратки, які використовувались, були надто грубими для променів з короткою довжиною хвилі. Запропоноване німецьким фізиком Максом фон Лауе використання кристалічної ґратки природних кристалів у якості дифракційної ґратки, підтвердило електромагнітну природу рентгенівських променів (Рис. 1.1, 1.2).

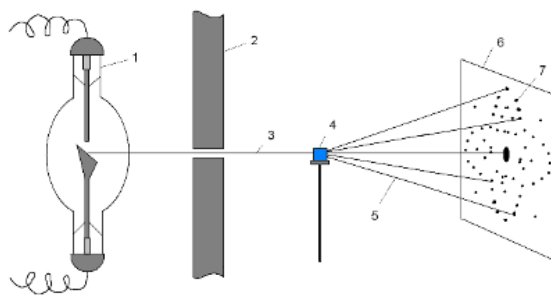


Рис. 1.1 Схема експерименту, запропонованого Лауе: 1 – рентгенівська трубка; 2 – захисний екран; 3 – первинний рентгенівський промінь; 4 – монокристал; 5 – дифраговані промені; 6 – фотоплівка; 7 – дифракційні плями

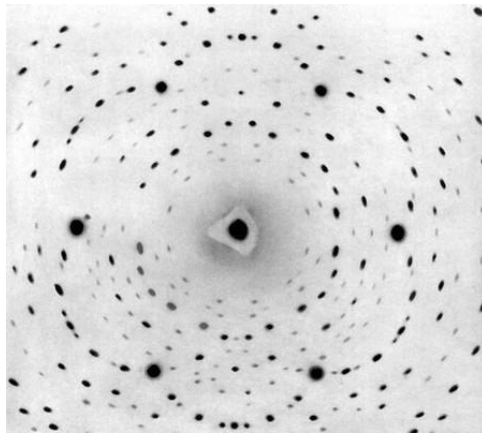


Рис. 1.2 Лауєграма від монокристалу берилу

1.2 Формула Вульфа-Бреггів

Вульф та батько й син Брегги запропонували розглядати розсіювання рентгенівських променів атомами кристала, як свого роду "відбивання" їх атомними площинами кристала. Отримане ними рівняння виявилось зручним для визначення довжини хвилі рентгенівських променів та при дослідженнях будови кристалічних тіл.

Необхідною умовою відбивання є те, щоб оптична різниця ходу нижнього та верхнього променів (Рис. 1.3) дорівнювала цілому числу довжин хвиль n , тобто $\Delta l = n\lambda$. Як видно з рисунка, оптична різниця ходу $\Delta l = 2d \sin \theta$ (d – міжплощинна відстань, θ – кут дифракції).

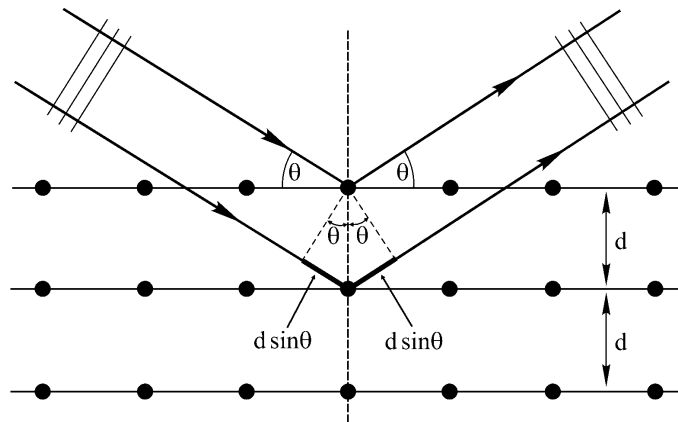


Рис. 1.3 До виведення формули Вульфа-Бреггів

Тоді умова відбивання рентгенівського випромінювання кристалом буде мати вигляд:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.1)$$

Рівняння (1.1) є основним рівнянням в дослідженні структури кристалічних тіл та називається рівнянням Вульфа-Бреггів.

1.3 Утворення рентгенівського випромінювання. Рентгенівські трубки та їх спектр

Рентгенівські промені виникають тоді, коли електрони, які швидко рухаються, різко гальмуються за рахунок встановленої на їх шляху перешкоди. Більша частина таких електронів передає енергію матеріалу у вигляді тепла та тільки 0,1-1 % електронів випромінює енергію у вигляді рентгенівських променів. Для отримання рентгенівських променів використовують так звані рентгенівські трубки. В загальному випадку рентгенівське випромінювання складається з двох компонентів: гальмівного та характеристичного.

Гальмівне випромінювання утворюється електронами, які гальмуються в речовині аноду рентгенівської трубки, та має суцільний спектр, який складається з неперервного ряду довжин хвиль. Важлива особливість цього спектра – наявність різкої границі з боку коротких довжин хвиль (Рис.1.4). Значення довжини хвилі λ_0 , що відповідає короткохвильовій границі, залежить лише від енергії електронів, які гальмуються. Зі зростанням енергії ця довжина хвилі зменшується.

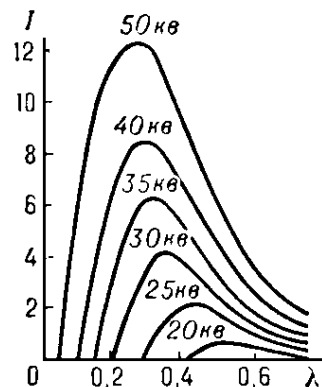


Рис. 1.4 Гальмівний спектр рентгенівської трубки при різних прискорюючих напругах

Виникнення рентгенівських променів при гальмуванні електронів відбувається таким чином. Якщо електрон зі своїм радіальним електричним полем рухається рівномірно, то перпендикулярно силовим лініям цього поля та напрямку швидкості його руху виникає магнітне поле. Це електромагнітне поле зв'язане з електроном. При зустрічі (зіткненні) з перешкодою електрон різко гальмується, тобто практично миттєво, з великим від'ємним прискоренням, втрачає свою швидкість. Таке зменшення швидкості супроводжується випромінюванням з місця зупинки електрону електромагнітного імпульсу, який розповсюджується за всіма напрямками зі

швидкістю світла у вигляді потоку електромагнітної енергії рентгенівського випромінювання.

Природу суцільності гальмівного спектра можна пояснити виходячи з квантової теорії. При гальмуванні електронів в аноді їх кінетична енергія переходить в енергію одного або декількох квантів: $E = eU - \frac{mv^2}{2}$, де $\frac{mv^2}{2}$ – енергія, яку має електрон після зіткнення з першим атомом. Величина $\frac{mv^2}{2}$ може змінюватись від 0 до eU . Якщо $\frac{mv^2}{2} = 0$, то випромінюється квант максимальної енергії $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda_0} = eU$. Звідси $\lambda_0 = \frac{hc}{eU} = \frac{12,4}{U}$. (В останньому виразі прискорююча напруга виражається у кіловольтах, а довжина хвилі в ангстремах.) При $\frac{mv^2}{2} \neq 0$ утворюються фотони з меншими енергіями, а оскільки, взаємодія електронів може відбуватись з декількома атомами, то й довжина хвилі гальмівного випромінювання може змінюватись. Максимальна спектральна інтенсивність спостерігається при $\lambda \sim 1,5\lambda_0$.

Величина інтенсивності гальмівного випромінювання визначається різницею потенціалів між катодом і анодом рентгенівської трубки, та величиною струму, який протікає крізь трубку. При підвищенні різниці потенціалів на трубці збільшується інтенсивність гальмівного випромінювання та спостерігається зсув границі довжин хвиль λ_0 у бік менших довжин хвиль.

При певній різниці потенціалів U_0 рентгенівська трубка починає випромінювати крім гальмівного ще й характеристичне випромінювання. **Характеристичне випромінювання** вже має не суцільний, а лінійчастий спектр. Мінімальну напругу, необхідну для збудження відповідного характеристичного випромінювання, називають потенціалом збудження, який є різним для різних анодів. Чим більший атомний номер елемента матеріалу анода в періодичній системі, тим жорсткіші його характеристичні промені і тим більший потенціал їх збудження.

Тому загальний вид спектра рентгенівської трубки має вигляд, наведений на рисунку 1.5.

Лінії характеристичного спектра виникають при переході електрона з однієї із зовнішніх електронних оболонок на вакантну, ближчу до атомного ядра, внутрішню оболонку. Вакансії на внутрішніх оболонках атомів анода утворюються при його бомбардуванні електронами, прискореними електричним полем. Такий спектр називають первинним. Вторинний (флуоресцентний) характеристичний спектр збуджується при опроміненні досліджуваної речовини рентгенівським або гамма-випромінюванням.

Лінії характеристичного спектра групуються в серії. Серію складають лінії, які утворюються при всіх дозволених переходах електронів із зовнішніх оболонок на одну і ту ж вакантну, ближчу до ядра K-, L-, M-, N- або O-

оболонку (Рис. 1.6). Відповідно серії позначають літерами К, L, M, N, O (у порядку зростання довжини хвилі λ). В межах кожної серії лінії позначаються

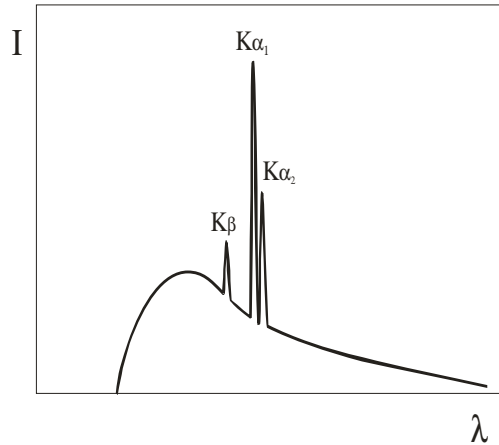


Рис. 1.5 Спектр рентгенівської трубки

грецькими літерами: α , β , γ , δ і т. д. Наприклад, при переході електрона з L-оболонки на вакансію в K-оболонці з'являється K_{α} -лінія певного елемента.

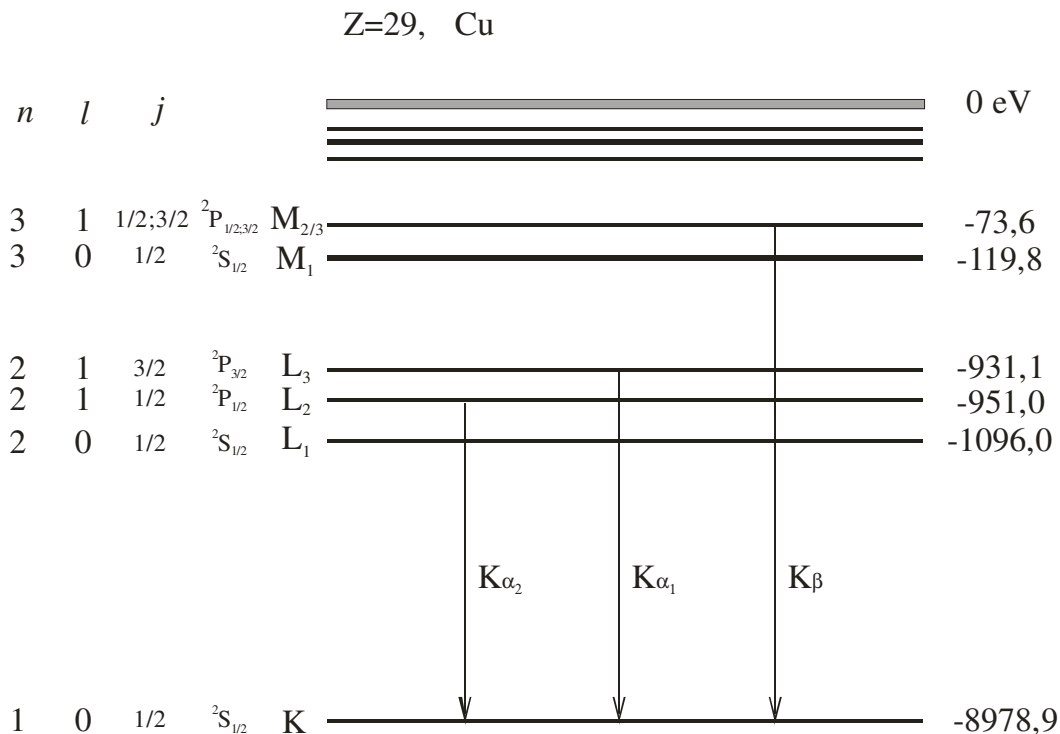


Рис. 1.6 Енергетичні рівні міді. Схема утворення K-серії

Рівень K – найближчий до ядра. Для збудження K-випромінювання необхідно, щоб електрони були видаленні з K рівня. Це може бути здійснено ударом налітаючого електрона з певною енергією. Після видалення електрона з K рівня атом стає іонізованим або збудженим і на рівні K він має одну вакансію. Звільнене місце повинно бути заповнене іншим електроном із вище

розташованого рівня. При цьому енергія атома зменшується на величину, яка дорівнює різниці енергії рівня, з якого вийшов електрон, та того, на який він перейшов:

$$\begin{aligned} h\nu_{\alpha 1} &= E_{L_3} - E_K, \\ h\nu_{\alpha 2} &= E_{L_2} - E_K, \\ h\nu_{\beta} &= E_M - E_K. \end{aligned} \quad (1.2)$$

1.4 Основні закономірності утворення рентгенівського випромінювання в рентгенівських трубках

1. Для виникнення будь-якої лінії характеристичного спектра необхідно, щоб під дією зовнішніх факторів електрон, який належить відповідній оболонці, перейшов на найближчий вільний рівень або відірвався від атома.

2. В різних атомах перехід від стану збудження до основного відбувається по-різному: в одних на вільне місце в К-оболонці переходить один з L-електронів, в інших – один з M-електронів, тому одночасно виникають всі лінії К-серії α_1 та α_2 , β_1 , β_2 і т.д., теж саме відбувається і для інших серій L, M, N.

3. Якщо атоми збуджуються під дією падаючих електронів, то їх енергія повинна перевищувати різницю енергетичних рівнів ($E_p - E_K$), де E_K – енергетичний рівень, з якого вибивається електрон; E_p – найближчий незайнятий рівень. Якщо λ_{\min} – довжина хвилі самої жорсткої лінії цієї серії, то енергія кожного електрона, що збуджує атоми, задовольняє умові $eU \geq \frac{hc}{\lambda_{\min}}$.

Збудженню L-серії може передувати вибивання електронів з будь-якого з трьох L-рівнів, наприклад для вольфраму: $U_{L_1} = 12,2$ кВ, $U_{L_2} = 11,6$ кВ, $U_{L_3} = 10,3$ кВ.

4. Промені M-серії виникають при менших, а К-серії – при більших прискорюючих напругах, ніж L-промені. L-серія може виникати без одночасного утворення К-серії, але випромінювання К-серії завжди супроводжується виникненням L-серії. Аналогічно можна сказати про пари L та M.

5. У найбільш м'якої лінії К - серії (K_{α}) довжина хвилі менша, ніж у найбільш жорсткої лінії L-серії того ж елемента, аналогічно – найбільш м'які L-промені жорсткіші, ніж найбільш жорсткі промені M-серії.

Теорія будови атома дозволяє пояснити не тільки довжини хвиль спектральних ліній, але й закони, що стосуються співвідношення між інтенсивностями ліній одного і того ж спектра, наприклад K_{α} та K_{β} . Незважаючи на те, що кожен квант K_{β} -випромінювання несе на $\sim 10\%$ більше енергії, ніж квант K_{α} -випромінювання, лінія K_{α} в 4-5 разів інтенсивніша, ніж лінія K_{β} . Це обумовлено тим, що вакансії на К-рівні в 5-6 разів частіше заповнюються електронами з L-рівня, ніж з M-рівня, тобто ймовірність переходів L→К в 5-6 разів більша, ніж ймовірність переходу M→К.

Абсолютна інтенсивність спектральних ліній залежить від струму I та від напруги U . Для променів К-серії:

$$W = \alpha I(U - U_0)^n, \quad (1.3)$$

де U_0 – потенціал збудження К-серії, n – лежить в межах від 1,6 до 2 (U не повинно перевищувати U_0 в 3-4 рази, при подальшому збільшенні U зростання W відбувається повільніше).

Характеристичні рентгенівські спектри мають багато спільного зі спектрами розжарених газів, але й мають суттєві відмінності:

а) при переході від елемента до елемента оптичні спектри змінюються за періодичним законом. При збільшенні Z довжина хвилі рентгенівського характеристичного випромінювання завжди зменшується. Це пояснюється тим, що оптичний спектр виникає у зовнішніх оболонках атомів, а рентгенівський у внутрішніх.

б) оптичні спектри молекул відрізняються від спектрів атомів. Випромінювання рентгенівських характеристичних променів завжди є процесом атомарним, незначні відмінності виявляються при дослідженнях тонкої структури ліній рентгенівських спектрів.

1.5 Закон Мозлі

У 1913 році англійський фізик Генрі Мозлі відкрив закон, який пов'язує частоту спектральних ліній характеристичного рентгенівського випромінювання з порядковим номером елемента, що випромінює.

Для найбільш «яскравої» лінії К-випромінювання, залежність частоти характеристичного випромінювання від атомного номера речовини анода він виразив формулою:

$$\nu_{K\alpha} = \frac{3}{4} cR(z-1)^2, \quad (1.4)$$

для L-випромінювання:

$$\nu_{L\alpha} = \frac{5}{36} cR(z-7,4)^2, \quad (1.5)$$

де c – швидкість світла, R – стала Рідберга, z – атомний номер елемента, що випромінює.

У формулах (1.4) та (1.5) дробові числові коефіцієнти можна представити у вигляді:

$$\frac{3}{4} = \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2};$$

$$\frac{5}{36} = \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}.$$

Тому в загальному вигляді формула залежності частоти від атомного номера може бути записана так:

$$\nu = cR(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{k_1^2} - \frac{1}{k_2^2} \right), \quad (1.6)$$

де σ - постійна екранування. При цьому для серії K: $k_1 = 1; k_2 = 2, 3, 4, \dots$ та $\sigma = 1$, для серії L: $k_1 = 2; k_2 = 3, 4, \dots$ та $\sigma = 7, 4$.

Питання для самоперевірки

- 1 Що називають рентгенівським випромінюванням?
- 2 Що називають основним рівнянням рентгеноструктурного аналізу? Які величини входять в це рівняння?
- 3 Чим гальмівне випромінювання відрізняється від характеристичного?
- 4 Як буде змінюватись спектр рентгенівської трубки при зростанні потенціалу U між катодом та анодом?
- 5 Як буде змінюватись спектр рентгенівської трубки при зростанні сили струму I між катодом та анодом?
- 6 Що називають потенціалом збудження?
- 7 При яких переходах буде виникати спектральна лінія L_α ?
- 8 Сформулюйте основні відмінності між рентгенівськими та оптичними спектрами.
- 9 Розташуйте наступні елементи у порядку зменшення довжини хвилі відповідного характеристичного K_α -випромінювання (Mo, Cu, Au, Cr, Fe, Ag, Co).

Тема 2 Взаємодія рентгенівського випромінювання з речовиною

План:

- 2.1 Закон Бугера-Ламберта
- 2.2 Розсіювання та поглинання рентгенівських променів
- 2.3 β -фільтри

2.1 Закон Бугера-Ламберта

При дослідженні металів і сплавів за допомогою рентгеноструктурного аналізу та при дефектоскопічних роботах необхідно знати, як послаблюються рентгенівські промені, та природу їх послаблення.

При проходженні паралельного пучка рентгенівських променів крізь речовину інтенсивність пучка вздовж початкового напрямку послаблюється.

Зміну інтенсивності променів dI в елементарному прошарку dx на глибині x (Рис. 2.1) можна визначити таким чином:

$$dI = -I\mu dx, \quad (2.1)$$

де μ – стала, яка характеризує зменшення інтенсивності при проходженні променів крізь одиницю довжини даної речовини і називається **лінійним коефіцієнтом послаблення**. Проінтегруємо рівняння (2.1) із урахуванням того, що при зміні x від 0 до t інтенсивність змінюється від I_0 до I_t :

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -\mu \int_0^t dx.$$

Тоді $\ln \frac{I_t}{I_0} = -\mu t$

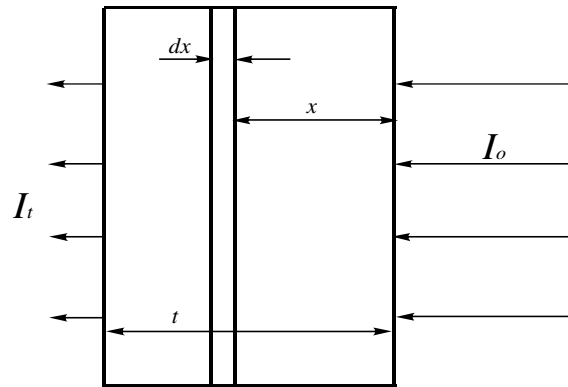


Рис. 2.1 Послаблення пучка рентгенівських променів при проходженні через речовину

З останнього рівняння закон ослаблення рентгенівських променів можна записати у вигляді:

$$I = I_0 e^{-\mu t}. \quad (2.2)$$

Вираз (2.2) у застосуванні до оптичних променів відомий як **закон Бугера-Ламберта**.

2.2 Розсіювання та поглинання рентгенівських променів

На практиці часто використовують **масовий коефіцієнт послаблення** рентгенівських променів $\frac{\mu}{\rho}$, а не лінійний μ : $\frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma}{\rho}$, де $\frac{\tau}{\rho}$ – **масовий коефіцієнт поглинання**; $\frac{\sigma}{\rho}$ – **масовий коефіцієнт розсіювання**.

Електромагнітне поле, що створюється пучком рентгенівських променів, призводить до коливальних рухів електронів атомів. Електрони, що коливаються, випромінюють рентгенівські промені з довжиною хвилі падаючого випромінювання.

Потужність S_a , розсіяна одиночним атомом елемента з порядковим номером Z , виражається формулою:

$$S_a = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^4} Z I_0 = 6,6 \cdot 10^{-25} Z I_0, \quad (2.3)$$

де e , m – заряд та маси електрона, c – швидкість світла, I_0 – інтенсивність первинних променів.

Покажемо, що один грам будь-якої речовини розсіює приблизно одну і ту ж частку рентгенівських променів, які падають на речовину. Ця частка називається масовим коефіцієнтом розсіювання $\frac{\sigma}{\rho}$. Враховуючи, що $Z \approx \frac{A}{2}$, де A – атомна маса, і те, що в одному грамі міститься $\frac{N_A}{A}$ атомів (N_A – число Авогадро), можемо записати:

$$\frac{\sigma}{\rho} = \frac{S_1}{I_0} = \frac{N_o}{A} \cdot \frac{A}{2} \cdot 6,6 \cdot 10^{-25} = \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot 6,6 \cdot 10^{-25}}{2} \approx 0,2 \quad (2.4)$$

де S_1 – потужність променів розсіяних одним грамом речовини.

Для променів з $\lambda > 0,03$ нм до уваги необхідно брати інтерференцію хвиль, розсіяних електронами одного і того ж атома.

Теоретичне значення коефіцієнта розсіювання спостерігається лише для променів з $\lambda \approx 0,02$ нм. Промені з меншою довжиною хвилі розсіюються більш слабкіше, ніж це слідує з формули (2.4).

Промені з довжинами хвиль, що перевищують 0,02 нм завдяки інтерференції розсіюються сильніше, ніж це впливає з формули (2.4). Причому інтерференція буде тим сильнішою, чим більшим буде Z . Наприклад, коефіцієнт розсіювання неону ($Z=10$) в 1,5 разів перевищує теоретичне значення, для заліза ($Z=26$) у 5 разів, для срібла ($Z=47$) у 9 разів.

Поглинання рентгенівських променів обумовлене зміною положення електронів в межах атома. Під дією кванта рентгенівського променя електрони

можуть переходити на більш високі рівні або покидати межі атома. Рентгенівські кванти більших енергій можуть призводити до утворення електронно-позитронних пар. Всі ці фактори викликають зниження енергії пучка.

Для визначення масових коефіцієнтів поглинання зручно є номограма, запропонована Бекленом та Гайлінгом, де на лівій осі (Рис. 2.2) відкладено довжини хвиль первинних променів, на середній – атомні номери поглинаючих речовин Z , а на правій – значення $\frac{\tau}{\rho}$.

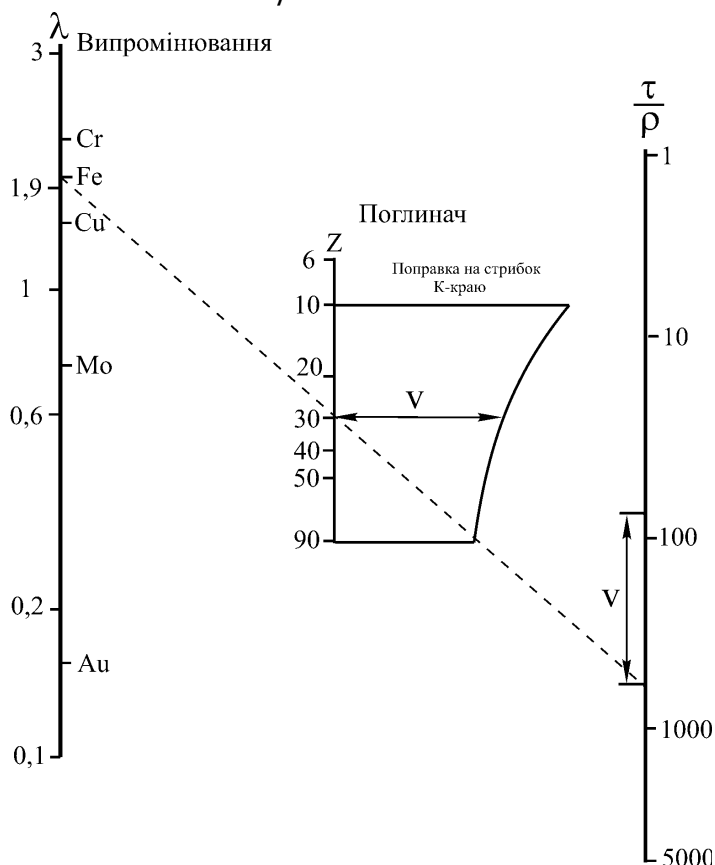


Рис. 2.2 Номограма для визначення масових коефіцієнтів поглинання

Щоб знайти $\frac{\tau}{\rho}$ накладають лінійку так, щоб вона проходила через задані значення довжин хвиль та атомного номера Z поглинаючої речовини. Від точки перетину лінійки із правою віссю відкладають відрізок довжиною V , як наведено на рисунку 2.2.

2.3 β -фільтри

Залежність масового коефіцієнта поглинання $\frac{\tau}{\rho}$ від довжини хвилі монохроматичних променів можна представити у вигляді рисунка 2.3.

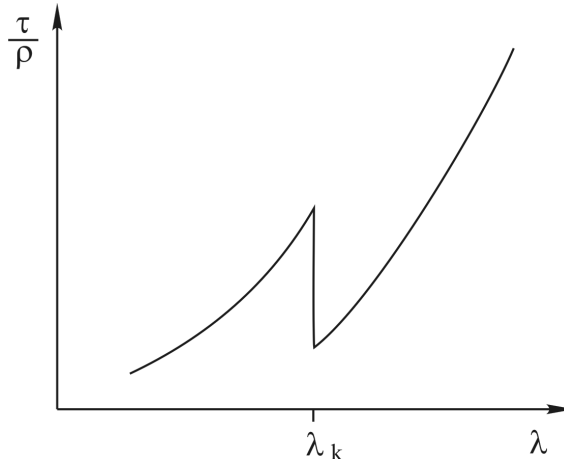


Рис. 2.3 Залежність масового коефіцієнта поглинання від довжини хвилі монохроматичних променів

З рисунка видно, що зі зростанням λ збільшується і $\frac{\tau}{\rho}$. Проте при деякому значенні довжини хвилі (λ_k) величина $\frac{\tau}{\rho}$ різко падає, а потім знов зростає.

Існування стрибка пояснюється тим, що починаючи з певної довжини хвилі (λ) енергії рентгенівського фотона вже недостатньо для вибивання електронів, які знаходяться на К-рівні в атомах поглинаючої речовини. При подальшому зростанні довжини хвилі λ зростає й значення $\frac{\tau}{\rho}$.

Аналогічні стрибки спостерігаються при збільшенні атомного номера поглинаючої речовини Z при проходженні монохроматичного випромінювання з довжиною хвилі λ ($\lambda = \text{const}$), тобто зі збільшенням Z , починаючи з певного елемента, енергії фотонів недостатньо для збудження К-електронів. Стрибок залежності $\frac{\tau}{\rho}(Z)$ використовується для послаблення K_β -складової характеристичного спектра. Для цього на шляху променів розташовують фільтр. При виборі матеріалу фільтра користуються правилом:

$$Z_F = Z_A - 1. \quad (2.5)$$

Товщина фільтра вибирається так, щоб після фільтрації K_β -лінія була приблизно в 50 раз слабкіша, ніж K_α -ліній.

Масовий коефіцієнт поглинання є приблизно пропорційним третьому ступеню довжини хвилі і третьому ступеню порядкового номера елемента:

$$\frac{\tau}{\rho} \approx 0,007\lambda^3 Z^3 \text{ при } \lambda < \lambda_k \text{ та } \frac{\tau}{\rho} \approx 0,00009\lambda^3 Z^3 \text{ при } \lambda > \lambda_k.$$

Питання для самоперевірки

- 1 Як зміниться інтенсивність паралельного пучка рентгенівських променів, якщо його пропустити через дві однакові пластини з певної речовини і якщо кожна пластина послаблює інтенсивність у три рази?
- 2 Яка розмірність масових коефіцієнтів розсіювання та поглинання?
- 3 Яка причина наявності стрибків на кривій залежності $\frac{\tau}{\rho}(Z)$?
- 4 З якого матеріалу необхідно виготовляти β -фільтр для рентгенівської трубки з мідним анодом?
- 5 Чому жорстке рентгенівське випромінювання (короткохвильове) має більшу проникну здатність, ніж м'яке (довгохвильове)?

Змістовий модуль 2. Теорія розсіювання рентгенівського випромінювання кристалом

Тема 1 Розсіювання рентгенівських променів електронами

План:

- 1.1 Інтенсивність розсіювання електромагнітної хвилі вільним електроном
- 1.2 Вплив поляризації електромагнітної хвилі на інтенсивність розсіювання вільним електроном
- 1.3 Розрахунок поляризаційного множника при використанні кристалів-монокроматорів

1.1 Інтенсивність розсіювання електромагнітної хвилі вільним електроном

Нехай плоскополяризована електромагнітна хвиля падає на вільний електрон. В результаті взаємодії електрон починає коливатися з частотою падаючої хвилі. Тоді рівняння його руху можна записати у вигляді:

$$m \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = e \bar{E} = e \bar{E}_0 e^{i\omega t} \quad \text{або} \quad \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = \frac{e \bar{E}_0}{m} e^{i\omega t}, \quad (1.1)$$

де ω – частота падаючої хвилі, E – вектор напруженості електричного поля.

Напрямок коливань електрона співпадає з напрямком діючої сили, тобто з напрямком електричного поля падаючої хвилі. Такий електрон стає джерелом сферичної хвилі, амплітуда якої визначається із співвідношення:

$$|\bar{E}| = |\bar{H}| = \frac{e \frac{d^2 x}{dt^2} \sin \varphi}{c^2 R}, \quad (1.2)$$

де φ – кут між напрямком розсіювання і напрямком вектора \bar{E} падаючої хвилі.

Середній потік розсіяної енергії на відстані R від розсіюючого центру визначається модулем вектора Умова-Пойтінга $\bar{S} = \frac{c}{4\pi} [\bar{E}, \bar{H}]$ та дорівнює:

$$\bar{I} = \frac{1}{2} |\bar{S}| = \frac{c}{8\pi} |[\bar{E}, \bar{H}]| = \frac{c}{8\pi} \cdot \frac{e^2 \sin^2 \varphi}{c^4 R^2} \cdot \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right)^2, \quad (1.3)$$

але $\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{e E_0}{m}$ в момент $t = 0$. Тоді

$$\bar{I} = \frac{c e^2 \sin^2 \varphi}{8\pi c^4 R^2} \cdot \frac{e^2 E_0^2}{m^2} = \frac{c E_0^2}{8\pi} \cdot \left(\frac{e^2}{m c^2} \right)^2 \cdot \frac{\sin^2 \varphi}{R^2}.$$

Позначивши $\frac{cE_0^2}{8\pi} = I_0$, отримаємо:

$$\bar{I} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \sin^2 \varphi \cdot \frac{1}{R^2}. \quad (1.4)$$

1.2 Вплив поляризації електромагнітної хвилі на інтенсивність розсіювання вільним електроном

Розглянемо випадок плоскополяризованої падаючої хвилі. Нехай вектори \vec{E}_\square та \vec{S} падаючої хвилі лежать в одній площині з напрямком розповсюдження \vec{R} розсіяної хвилі (Рис. 1.1). Позначимо кут між падаючим та розсіяним променями через 2θ . Тоді

$$\bar{I}_\parallel = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{\cos^2 2\theta}{R^2} \quad (1.5)$$

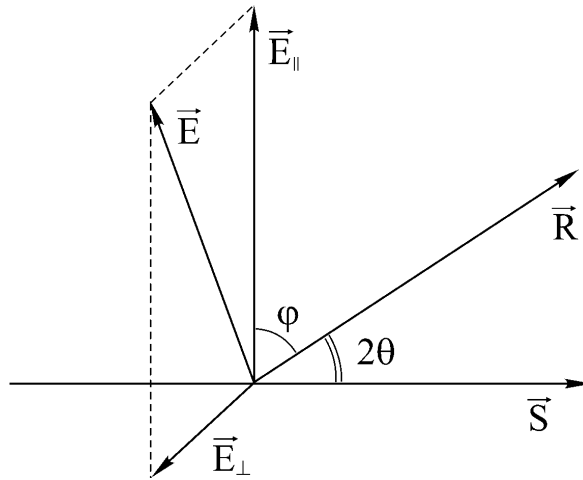


Рис. 1.1 Орієнтація векторів напруженості електричного поля та напрямку розсіювання

Якщо падаючий та розсіяний промінь лежать у площині, перпендикулярній до напрямку коливань вектора \vec{E}_\perp в падаючому промені, то $\varphi = 90^\circ$. Для цього випадку:

$$\bar{I}_\perp = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \quad (1.6)$$

В загальному випадку падаюча хвиля є неполяризованою. Розкладемо її на дві плоскополяризовані з I_\parallel (вектор E_\parallel лежить у площині, що містить падаючий та розсіяний промені) та I_\perp (E_\perp перпендикулярний до цієї площини).

Інтенсивність падаючого випромінювання для обох поляризованих променів є однаковою і дорівнює $I_{0\parallel} = I_{0\perp} = I_0/2$.

Повна інтенсивність розсіювання в заданому напрямку буде

$$\bar{I} = \frac{I_0}{2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\cos^2 2\theta}{R^2} + \frac{I_0}{2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} = \frac{I_0}{2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{R^2}$$

або

$$\bar{I} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (1.7)$$

Множник $\left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2$ – називається **множником Томсона**, а множник $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$ – **поляризаційним множителем** або фактором поляризації. З формули (1.7) видно, що в напрямку $2\theta = \pi/2$ інтенсивність, розсіяна одним електроном, буде мінімальною, а при $2\theta = 0$ або π – максимальною. Повний потік енергії W , розсіяної одним електроном за всіма напрямками у просторі, отримаємо при інтегруванні величини \bar{I} по поверхні сфери радіуса R :

$$\begin{aligned} W &= I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \iint_s \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{dS}{R^2} \\ &= I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \int_0^\pi \frac{2\pi R^2 (1 + \cos^2 2\theta) \sin 2\theta}{2R^2} d(2\theta) = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{8\pi}{3} \end{aligned}$$

Звідки **коефіцієнт розсіювання електрона**:

$$\sigma = \frac{W}{I_0} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \approx 6,65 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2 \quad (1.8)$$

Знаючи σ можна розрахувати загальну енергію, розсіяну деяким опроміненим об'ємом. Якщо опромінений об'єм становить 10^{-3} см^3 , то на нього припадає приблизно 10^{19} атомів. В кожному атомі Z електронів, причому Z може змінюватись в межах від 1 до 100. Тоді в опромінену об'ємі буде $10^{19}Z$ електронів. Повна енергія, розсіяна всіма електронами, рівна сумі енергій, розсіяних кожним електроном, та становить $\sigma \cdot 10^{19}Z$, тобто від 10^{-5} до 10^{-3} всієї енергії падаючої хвилі, що і спостерігається під час експерименту.

Протони та ядра атомів в розсіюванні рентгенівських променів практично не беруть участі. Це видно з формули (1.8). Оскільки в знаменнику цього виразу стоїть маса частинки у квадраті, то інтенсивність розсіювання ядром набагато менше інтенсивності розсіювання електроном.

1.3 Розрахунок поляризаційного множника при використанні кристалів-монохроматорів

Ми розглянули випадок, коли випромінювання неполяризоване, але в ряді випадків використовують частково поляризоване випромінювання. Це відбувається завжди при роботі з кристалом-монохроматором. Розглянемо випадок роботи з кристалом-монохроматором за умови, що нормалі до відбиваючих площин монохроматора і зразка, падаючий та розсіяний промені лежать в одній площині (Рис. 1.2).

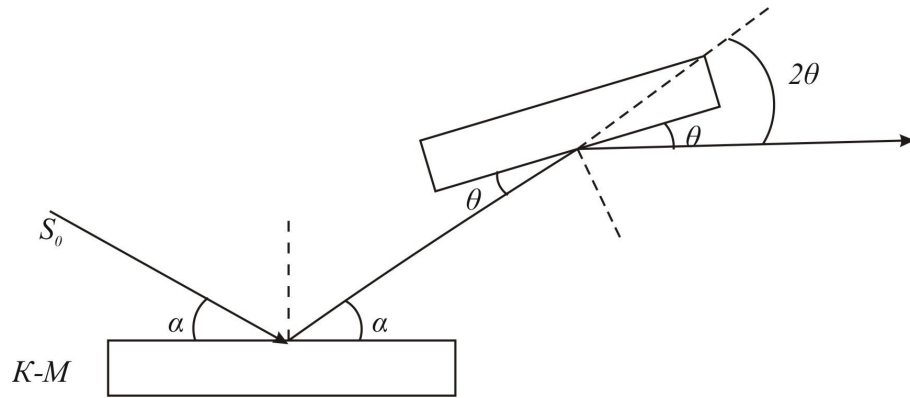


Рис. 1.2 До розрахунку поляризаційного множника при використанні кристала-монохроматора

Нехай на кристал-монохроматор падає промінь з інтенсивністю I_0 , а відбивається з інтенсивністю I'_0 , I_p – інтенсивність розсіяна зразком. Позначимо D та D_1 – відбиваючу здатність кристала-монохроматора та зразка, які не залежать від стану поляризації падаючих променів. Тоді можна записати ряд послідовних рівнянь (див. рівняння (1.5, 1.6)):

$$I'_{0\perp} = \frac{I_0}{2} D; I'_{0\parallel} = \frac{I_0}{2} D \cos^2 2\alpha; I'_0 = \frac{I_0}{2} D(1 + \cos^2 2\alpha);$$

$$I_{p\parallel} = I'_{0\parallel} D_1 \cos^2 2\theta = \frac{I_0}{2} D D_1 \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta; I_{p\perp} = I'_{0\perp} D_1 = \frac{I_0}{2} D D_1;$$

$$I_p = I_0 \frac{D D_1}{2} (1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta), \text{ звідки:}$$

$$\frac{I_p}{I_0} = D_1 \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} = D_1 P, \quad (1.9)$$

де P – фактор поляризації для означених умов зйомки.

Питання для самоперевірки

1. Як змінилась би інтенсивність розсіювання електроном рентгенівського випромінювання якби його маса була в N разів більшою?
2. Чому розсіюванням рентгенівського випромінювання ядрами атомів можна знехтувати у порівнянні з розсіюванням електронами?
3. Під яким кутом дифракції розсіяне електронами випромінювання буде повністю поляризованим?
4. При якому куті падіння α рентгенівських променів на кристал-монохроматор поляризаційний множник інтенсивності не буде залежати від кута дифракції θ ?

Тема 2 Розсіювання рентгенівських променів атомом. Атомний фактор

План:

- 2.1 Розсіювання рентгенівського випромінювання атомами ґратки
- 2.2 Розсіювання неупорядкованим скупченням атомів

2.1 Розсіювання рентгенівського випромінювання атомами ґратки

Визначимо **атомний фактор** f (або **функцію атомного розсіювання**) як відношення амплітуди хвилі, розсіяної одним атомом, до амплітуди хвилі, розсіяної одним вільним електроном.

Якби електрони атома були всі зосереджені в одній точці, то атомний фактор дорівнював би атомному номеру Z атома. Якщо в якій-небудь точці простору зосереджено Z електронів, то заряд Q цієї групи дорівнює Ze , а маса $M=Zm$. Тоді у відповідності з множником Томсона амплітуда розсіяної хвилі буде пропорційною числу електронів Z :

$$A \sim \frac{Q^2}{M} = \frac{Z^2 e^2}{Zm} = Z \frac{e^2}{m} \quad (2.1)$$

Але розміри атома співрозмірні з довжиною хвилі рентгенівських променів, тому між хвилями, розсіяними окремими електронами, виникає різниця фаз. Вона дорівнює нулю лише при $2\theta = 0$. Тому атомний фактор повинен залежати від θ та λ . Його значення зменшується зі зростанням кута θ , а при $\theta \rightarrow 0$ наближається до Z (Рис. 2.1).

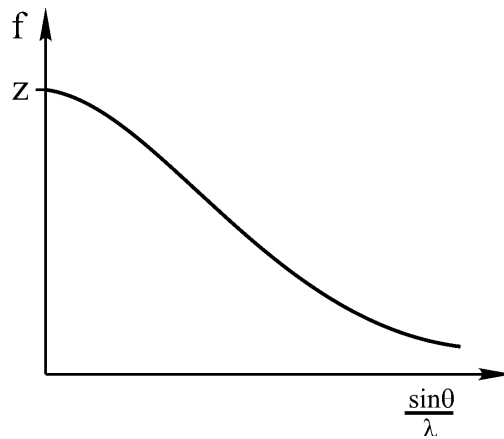


Рис. 2.1 Залежність атомного фактора від кута дифракції та довжини хвилі

При розрахунку атомного фактора класичними методами зробимо наступні припущення:

а) електрони атома розсіюють рентгенівське випромінювання як вільні електрони, це означає, що енергія зв'язку електрона із атомом набагато менша енергії рентгенівських фотонів;

б) період руху електрона по «орбіті» більший від періода коливань падаючого випромінювання, це означає, що в процесі розсіювання електрон можна вважати таким, що знаходиться у стані спокою, і знехтувати ефектом Доплера.

При розрахунку атомного фактора одержують різні результати в залежності від того, чи розглядають атом як складову частину кристалічної ґратки, чи як складову частину неупорядкованої сукупності частинок. Це пояснюється тим, що у всіх випадках f розраховується як середнє значення для багатьох атомів, а спосіб знаходження середнього залежить від умов задачі. У зв'язку з цим розглянемо окремо два випадки: перший – розсіювання рентгенівських променів атомами кристалічної ґратки, другий – розсіювання неупорядкованою сукупністю атомів.

Розсіювання у першому випадку будемо розглядати лише у напрямках структурних максимумів (напрямки, що задовольняють рівнянню Вульфа-Бреггів). Тоді центри всіх структурно-еквівалентних атомів розсіюють рентгенівські промені в одній і тій же фазі. Внаслідок цього центри всіх атомів уявно можна зосередити в одній точці. Якщо в атомі є Z електронів, та N атомів в об'ємі, що опромінюється рентгенівським випромінюванням, то це еквівалентно тому, що якби є один атом з NZ електронами, які розташовані навколо ядра, утворюючи електронну хмару.

Якщо електрон знаходиться на відстані \vec{r}_i від центру атома (Рис. 2.2), то різниця фаз хвилі, розсіяної цим електроном, з хвилею, розсіяною центром атому, є $\frac{2\pi}{\lambda}(\vec{s}, \vec{r}_i)$, де $\vec{s} = \vec{s}_1 - \vec{s}_0$ (\vec{s}_0 та \vec{s}_1 – одиничні вектори напрямків падаючої та розсіяної хвилі). Дійсно, нехай в точці A знаходиться центр атома, а в точці

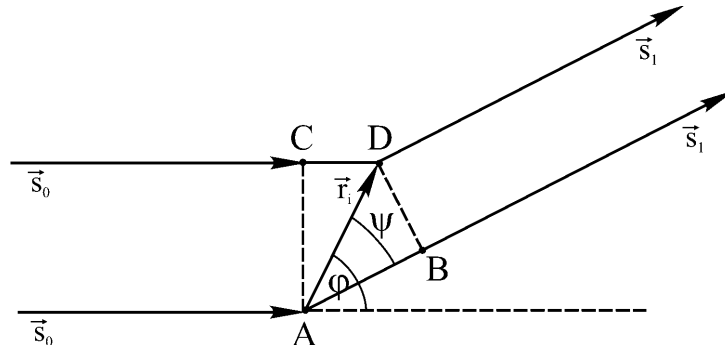


Рис. 2.2 До обчислення різниці фаз променів, розсіяних двома центрами

D – електрон. Тоді різниця ходу променів розсіяних центром атома та електроном буде $\Delta l = AB - CD$, $AB = |\vec{r}_i||\vec{s}_1| \cos \psi = (\vec{s}_1, \vec{r}_i)$, $CD = |\vec{r}_i||\vec{s}_0| \cos \varphi = (\vec{s}_0, \vec{r}_i)$, $\Delta l = (\vec{s}_1, \vec{r}_i) - (\vec{s}_0, \vec{r}_i) = (\vec{s}, \vec{r}_i)$, а різниця фаз дорівнює $\Delta l \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s}, \vec{r}_i)$. Амплітуда хвилі, розсіяної таким “синтезованим” атомом, визначається із співвідношення:

$$A = \sum_{i=1}^{NZ} A_e \exp\left[-\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s}, \vec{r}_i)\right], \quad (2.2)$$

де A_e – амплітуда хвилі, розсіяної одним електроном.

Нехай в елементі об’ємом dV міститься $\rho(\vec{r})dV$ електронів. Для синтезованого атома число електронів у тому ж об’ємі буде $N\rho(\vec{r})dV$. Тоді вираз (2.2) можна переписати у вигляді:

$$A = NA_e \int_V \rho(\vec{r}) \exp\left[-\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s}, \vec{r})\right] dV, \quad (2.3)$$

де V - об’єм атома, звідси

$$f = \frac{A}{NA_e} = \int_V \rho(\vec{r}) \exp\left[-\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s}, \vec{r})\right] dV. \quad (2.4)$$

Припустимо, що $\rho(\vec{r})$ залежить лише від модуля вектора \vec{r} . У цьому випадку за елемент об’єму dV зручно взяти об’єм сферичного поясу радіусом $r \sin \alpha$, товщиною dr та шириною $r d\alpha$ (Рис. 2.3).

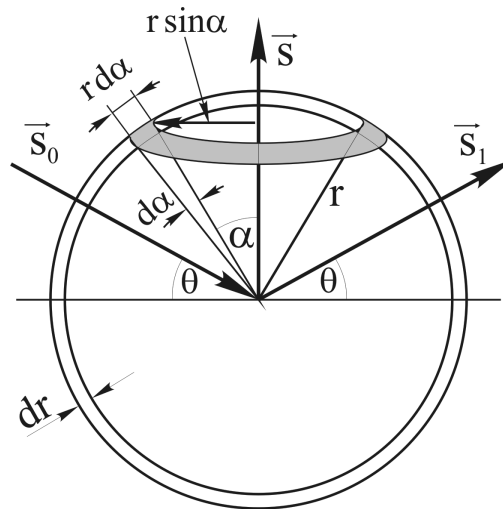


Рис. 2.3 Вибір елемента об'єму для розрахунку атомного фактора

$$dV = 2\pi r^2 \sin \alpha \, d\alpha \, dr \quad \text{тоді} \quad f = \int_0^\pi \int_0^\infty 2\pi r^2 \rho(r) \sin \alpha \, e^{-\frac{4\pi i r}{\lambda} \sin \theta \cos \alpha} \, d\alpha \, dr =$$

$$\int_0^\infty 2\pi r^2 \rho(r) dr \int_0^\pi e^{-\frac{4\pi i r}{\lambda} \sin \theta \cos \alpha} \sin \alpha \, d\alpha = \int_0^\infty \rho(r) 4\pi r^2 \frac{\sin \frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}}{4\pi r \frac{\sin \theta}{\lambda}} dr.$$

Позначимо $4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} = \mu$ та $4\pi r^2 \rho(r) = U(r)$, тоді попередній вираз можна переписати у вигляді:

$$f = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr \quad (2.5)$$

Очевидно, що $\int_0^\infty U(r) dr = Z$, тобто якщо $\theta \rightarrow 0$, то $f \rightarrow Z$. З формули (2.5) видно, що при зростанні μ значення $f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ зменшується. Взагалі, для різних електронів атома, можна записати $f = \sum_n f_n$, де f_n – функція атомного розсіювання для окремих електронів.

2.2 Розсіювання невпорядкованим скупченням атомів

В цьому випадку, як і в попередньому, при розрахунку амплітуди розсіювання одним ізольованим атомом додають амплітуди хвиль, розсіяних окремими електронами, але при підрахунку сумарної інтенсивності розсіювання всім скупченням необхідно враховувати, що відстані між атомами та їх взаємна орієнтація змінюється безперервно.

Це означає, що необхідно підраховувати інтенсивність випромінювання розсіяного одним атомом (квадрат амплітуди) та усереднювати її за всіма можливими конфігураціями електронів у атомі. Тоді інтенсивність I :

$$I = \left\langle \sum_n^Z \sum_m^Z \exp \cdot \frac{2\pi i}{\lambda} [\vec{s}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)] \right\rangle \quad (2.6)$$

де I - інтенсивність, що припадає на один атом, віднесена до інтенсивності розсіювання одним вільним електроном.

Введемо ймовірності $\rho_n(\vec{r}_n)dV_n$ та $\rho_m(\vec{r}_m)dV_m$ того, що електрони n та m знаходяться всередині елементів об'ємів dV_n та dV_m , якщо розсіювання електронів m та n незалежні. Тоді

$$I = Z + \sum_n^Z \sum_{m \neq n}^Z \int_V \rho_n(\vec{r}_n) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}\vec{r}_n)} dV_n \int_V \rho_m(\vec{r}_m) e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}\vec{r}_m)} dV_m. \quad (n \neq m) \quad (2.7)$$

Але $\int_V \rho_n(r_n) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}\vec{r}_n)} dV_n$ - функція розсіювання n -ого електрона в атомах, що утворюють кристалічну ґратку. Позначимо цей інтеграл як f_n , тоді вираз для визначення I можна записати у вигляді:

$$I = Z + \sum_n^Z \sum_{m \neq n}^Z f_n f_m, \text{ але } \sum_n^Z \sum_{m \neq n}^Z f_n f_m = \sum_n^Z \sum_m^Z f_n f_m - \sum_n^Z f_n^2,$$

$$\sum_n^Z f_n \sum_m^Z f_m = f^2 \Rightarrow I = Z + f^2 - \sum_n^Z f_n^2 = f^2 + \sum_n^Z (1 - f_n^2). \quad (2.8)$$

Наближено можна вважати, що $f_n = f/Z$ тобто, що функція розсіювання для всіх електронів є однаковою. Тоді

$$I = Z + f^2 - \frac{f^2}{Z}. \quad (2.9)$$

Отже, при розсіюванні рентгенівських променів ґраткою маємо атомний фактор f та інтенсивність $I \sim f^2$, а при розсіюванні неупорядкованим скупченням атомів $-I \sim f^2 + Z - \frac{f^2}{Z}$ (Рис 2.4).

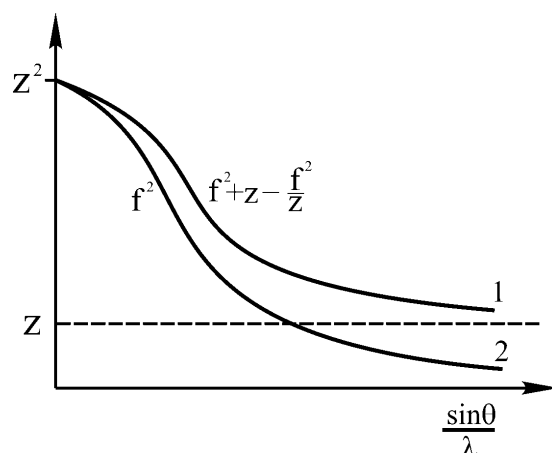


Рис. 2.4 Інтенсивність розсіювання атомом для аморфних (1) та кристалічних (2) речовин

При строгішому аналізі розсіювальної здатності атомів необхідно враховувати, що електрони в атомах не є вільними. Це враховується введенням так званих дисперсійних поправок до атомного фактора $\Delta f'$ та $\Delta f''$, значення яких наводяться в спеціальних таблицях.

Питання для самоперевірки

1. Що називають атомним фактором?
2. Чому значення атомного фактора, в загальному, менше кількості електронів в атомі?
3. Знайдіть модуль вектора $\vec{s} = \vec{s}_1 - \vec{s}_0$ вважаючи, що кут дифракції θ відомий.
4. Який фізичний зміст величини $U(r)dr$?
5. Як буде змінюватись величина f , якщо значення θ зафіксувати, а λ зменшувати?

Тема 3 Розсіювання рентгенівського випромінювання кристалом малого розміру

План:

- 3.1 Інтерференційна функція Лауе
- 3.2 Аналіз інтерференційної функції Лауе
- 3.3 Сфера Евальда
- 3.4 Структурний фактор

3.1 Інтерференційна функція Лауе

Розглянемо питання про розсіювання рентгенівських променів на просторовій ґратці. Кожний вузол ґратки стає центром вторинної сферичної хвилі. Задача полягає в тому, щоб знайти результуючу амплітуду цих розсіяних хвиль у будь-якій точці поза межами кристалу на відстані набагато більшій від його лінійних розмірів. При вирішенні задачі введемо наступні спрощення:

- електромагнітна хвиля розповсюджується зі швидкістю світла, тобто показник заломлення дорівнює 1.
- амплітуди хвиль, розсіяних всіма еквівалентними атомами в заданому напрямку, вважаємо однаковими, тобто, знехтуємо ефектами поглинання та багатократного розсіювання.
- будемо вважати, що всі центри розсіювання ідентичні та знаходяться у строго фіксованих місцях ґратки.

Розглянемо розсіювання монохроматичних рентгенівських променів з довжиною хвилі λ кристалом, що має форму паралелепіпеда, ребра якого паралельні векторам \vec{a} , \vec{b} та \vec{c} з розмірами $L_a = N_1 a$, $L_b = N_2 b$ та $L_c = N_3 c$.

Амплітуду розсіювання одиночними атомами в точці спостереження P позначимо через:

$$\Phi_0 = \frac{\Phi_1}{R} \quad (3.1)$$

де Φ_1 – амплітуда розсіяного випромінювання на одиничній відстані;

R – відстань від розсіюючого атома до точки P .

Відстань R – досить велика для того, щоб можна було вважати хвилі, які проходять через точку P , плоскими. При розгляді розсіювання променів кристалом, що має ґратку з базисом (непримітивну ґратку), величина Φ_0 є амплітудою променів, розсіяних однією елементарною коміркою.

Фазу променів, що пройшли в P від початкового вузла кристалу, позначимо через ωt . Тоді фаза променів, що пройшли в ту ж точку, від атома, сполученого вектором $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ з початковим, буде рівною

$$\omega t - \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{r}\vec{s}) = \omega t - (\vec{k}\vec{r}) \quad \text{де} \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{s} \quad (\vec{s} = \vec{s}_1 - \vec{s}_0).$$

У відповідності із цим сумарне збурення Y в результаті інтерференції променів, розсіяних всіма $N = N_1 N_2 N_3$ атомами кристала, в точці P можна розрахувати так:

$$Y = \Phi_0 e^{i\alpha} \sum_{u=0}^{N_1-1} \sum_{v=0}^{N_2-1} \sum_{w=0}^{N_3-1} e^{-i[\vec{k}(u\vec{a}+v\vec{b}+w\vec{c})]} = \Phi_0 e^{i\alpha} \sum_{u=0}^{N_1-1} e^{-iu(\vec{k}\vec{a})} \sum_{v=0}^{N_2-1} e^{-iv(\vec{k}\vec{b})} \sum_{w=0}^{N_3-1} e^{-iw(\vec{k}\vec{c})} \quad (3.2)$$

Кожна сума рівняння (3.2) є сумою N_1 , N_2 та N_3 членів геометричної прогресії, перший член якої дорівнює одиниці, а знаменник комплексному числу $e^{-i(\vec{k}\vec{a})}$, $e^{-i(\vec{k}\vec{b})}$ або $e^{-i(\vec{k}\vec{c})}$, відповідно. Отже:

$$\begin{aligned} \sum_u &= \frac{1 - e^{-iN_1(\vec{k}\vec{a})}}{1 - e^{-i(\vec{k}\vec{a})}} = \frac{1 - \cos N_1(\vec{k}\vec{a}) + i \sin N_1(\vec{k}\vec{a})}{1 - \cos(\vec{k}\vec{a}) + i \sin(\vec{k}\vec{a})} \\ \sum_v &= \frac{1 - e^{-iN_2(\vec{k}\vec{b})}}{1 - e^{-i(\vec{k}\vec{b})}} = \frac{1 - \cos N_2(\vec{k}\vec{b}) + i \sin N_2(\vec{k}\vec{b})}{1 - \cos(\vec{k}\vec{b}) + i \sin(\vec{k}\vec{b})} \\ \sum_w &= \frac{1 - e^{-iN_3(\vec{k}\vec{c})}}{1 - e^{-i(\vec{k}\vec{c})}} = \frac{1 - \cos N_3(\vec{k}\vec{c}) + i \sin N_3(\vec{k}\vec{c})}{1 - \cos(\vec{k}\vec{c}) + i \sin(\vec{k}\vec{c})} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Інтенсивність випромінювання I в точці спостереження:

$$\begin{aligned} I = YY^* &= \Phi_0^2 \sum_u \sum_u^* \sum_v \sum_v^* \sum_w \sum_w^* = \Phi_0^2 \cdot \frac{2 - 2\cos N_1(\vec{a}\vec{k})}{2 - 2\cos(\vec{a}\vec{k})} \times \frac{2 - 2\cos N_2(\vec{b}\vec{k})}{2 - 2\cos(\vec{b}\vec{k})} \times \\ &\times \frac{2 - 2\cos N_3(\vec{c}\vec{k})}{2 - 2\cos(\vec{c}\vec{k})} = \Phi_0^2 \cdot \frac{\sin^2 N_1\left(\frac{\vec{a}\vec{k}}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\vec{a}\vec{k}}{2}\right)} \cdot \frac{\sin^2 N_2\left(\frac{\vec{b}\vec{k}}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\vec{b}\vec{k}}{2}\right)} \cdot \frac{\sin^2 N_3\left(\frac{\vec{c}\vec{k}}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\vec{c}\vec{k}}{2}\right)} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Позначимо величину $\frac{(\vec{k}\vec{a})}{2} = \frac{\pi}{2} a \cos \alpha$ (α - кут між \vec{a} та \vec{s}) через Ψ_1 , $\frac{(\vec{k}\vec{b})}{2}$ - через Ψ_2 , та $\frac{(\vec{k}\vec{c})}{2}$ через Ψ_3 , тоді рівняння (3.4) перепишемо так:

$$I = \Phi_0^2 \frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2\Psi_1} \cdot \frac{\sin^2(N_2\Psi_2)}{\sin^2\Psi_2} \cdot \frac{\sin^2(N_3\Psi_3)}{\sin^2\Psi_3} = \Phi_0^2 L(\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3) \quad (3.5)$$

Функція $L(\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3)$ характеризує розподіл розсіяного випромінювання в залежності від напрямку і називається **інтерференційною функцією Лауе**.

3.2 Аналіз інтерференційної функції Лауе

Щоб проаналізувати функцію Лауе, розглянемо один із співмножників. Дріб $\frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2\Psi_1}$ є двократно-періодичною функцією змінної Ψ_1 (Рис. 3.1). Її головним максимумам відповідають значення Ψ_1 , кратні π , тобто виконується умова $\Psi_1 = H\pi$, де H - ціле число. При виконанні цієї умови $\frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2\Psi_1} = N_1^2$.

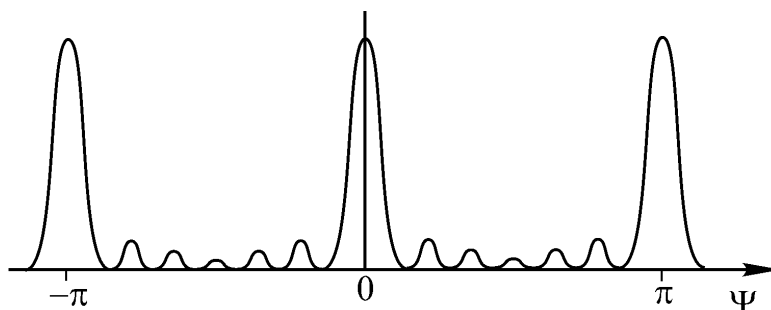


Рис. 3.1 Залежність інтенсивності інтерференційних максимумів від Ψ

При безперервній зміні величини Ψ_1 від $H\pi$ до $(H+1)\pi$ дріб $\frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2\Psi_1}$ перетворюватиметься в нуль кожного разу коли Ψ_1 набуває значення $\pi\left(H + \frac{P}{N_1}\right)$ (P - деяке ціле число $0 < P < N_1$), оскільки чисельник дорівнює нулю, а знаменник нерівний нулю. В інтервалі значень Ψ_1 , що лежать між $H\pi$ та $(H+1)\pi$ є $N_1 - 1$ таких значень дробу $\frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2\Psi_1}$. Між кожною парою нульових значень величини $\frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2\Psi_1}$ розташовується побічний максимум цієї функції, який є тим меншим, чим ближчим буде значення Ψ_1 до середини інтервалу $H\pi$ та $(H+1)\pi$. Між парою головних максимумів знаходиться $N_1 - 2$ побічних максимумів. Висота побічних максимумів (як і висота головних максимумів) пропорційна N_1^2 . Оскільки ширина головних максимумів пропорційна $\frac{2\pi}{N_1}$, а побічних $\frac{\pi}{N_1}$, то площа як головних, так і побічних максимумів пропорційна N_1 . Аналогічно, максимальні значення дробів $\frac{\sin^2(N_2\Psi_2)}{\sin^2\Psi_2}$ та $\frac{\sin^2(N_3\Psi_3)}{\sin^2\Psi_3}$ досягаються при значеннях $\Psi_2 = \pi K$ та $\Psi_3 = \pi L$, де K, L - цілі числа. Оскільки

$\Psi_1 = \frac{\bar{k}\bar{a}}{2}$, $\Psi_2 = \frac{\bar{k}\bar{b}}{2}$, $\Psi_3 = \frac{\bar{k}\bar{c}}{2}$; $\bar{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\bar{s}$, то умову максимальних значень рівняння (3.5) можна записати так:

$$(\bar{s}\bar{a}) = H\lambda, \quad (\bar{s}\bar{b}) = K\lambda, \quad (\bar{s}\bar{c}) = L\lambda. \quad (3.6)$$

При одночасному виконанні умов (3.6), які називають **умовами Лауе**: $I_{\max} = |\Phi_0|^2 N_1^2 N_2^2 N_3^2 = |\Phi_0|^2 N^2$. Площа головних максимумів пропорційна N .

Виразимо вектор $\frac{\bar{s}}{\lambda}$ в координатах оберненого простору:

$$\frac{\bar{s}}{\lambda} = \delta\bar{a}^* + \eta\bar{b}^* + \varphi\bar{c}^*, \quad \text{тоді} \quad \Psi_1 = \frac{(\bar{k}\bar{a})}{\lambda} = \pi \left(\frac{\bar{s}\bar{a}}{\lambda} \right) = \pi \left[\bar{a} \left(\delta\bar{a}^* + \eta\bar{b}^* + \varphi\bar{c}^* \right) \right] = \pi\delta, \quad \text{відповідно}$$

$$\Psi_2 = \pi\eta, \quad \Psi_3 = \pi\varphi. \quad \text{Після заміни змінних в рівнянні (3.5), одержимо:}$$

$$I = |\Phi_0|^2 \frac{\sin^2(\pi N_1 \delta)}{\sin^2(\pi \delta)} \frac{\sin^2(\pi N_2 \eta)}{\sin^2(\pi \eta)} \frac{\sin^2(\pi N_3 \varphi)}{\sin^2(\pi \varphi)} \quad (3.7)$$

Виражені в координатах оберненого простору умови максимуму інтерференційної функції визначаються співвідношеннями: $\delta = H$, $\eta = K$, $\varphi = L$.

З цих співвідношень випливає **рівняння Лауе**, яке характеризує напрямок найбільш інтенсивного розсіювання в оберненому просторі :

$$\frac{\bar{s}}{\lambda} = H\bar{a}^* + K\bar{b}^* + L\bar{c}^* \quad (3.8)$$

Якщо позначити, $H\bar{a}^* + K\bar{b}^* + L\bar{c}^* = \bar{g}_{HKL}$ - вектор оберненої ґратки, модуль якого $|\bar{g}_{HKL}| = \frac{n}{d_{hkl}}$, де n – загальний цілий множник, ($H=nh$, $K=nk$, $L=nl$ – цілі числа), то можна записати рівняння (3.8) у скалярній формі:

$$|\bar{s}| = |\bar{s}_1 - \bar{s}_0| = 2 \sin \theta \Rightarrow \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{n}{d_{hkl}} \Rightarrow$$

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (3.9)$$

тобто, отримаємо рівняння Вульфа-Бреггів.

5.3 Сфера Евальда

Евальдом було запропоновано просту побудову для графічного зображення рівняння Лауе. Нехай в точці P знаходиться кристал (Рис. 3.2), відкладемо від точки P вздовж напрямку падаючих променів (\bar{s}_0) відрізок довжиною $1/\lambda$ і одержимо точку O , з якої як із початку координат побудуємо обернену ґратку кристалу, що знаходиться в точці P .

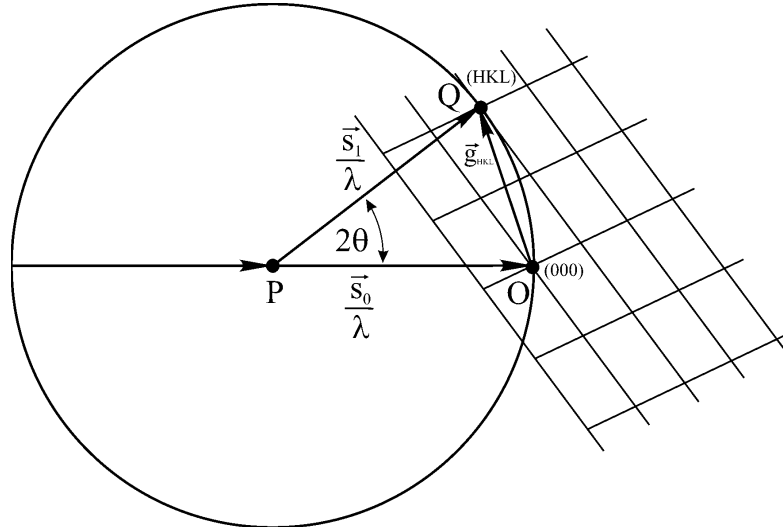


Рис. 3.2 Побудова сфери Евальда

Вектор \overline{PO} дорівнює вектору $\frac{\vec{s}_0}{\lambda}$ і дає напрямок падаючої хвилі. Опишемо сферу радіуса $1/\lambda$ з центром в точці P . Якщо який-небудь вузол оберненої ґратки HKL потрапляє на цю сферу, яку називають **сферою відбивання** або **сферою Евальда**, то для сімейства площин (hkl) кристалічної ґратки виконується умова Лауе $\frac{\vec{s}_1 - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{g}_{hkl}$. При цьому вектор $\overline{PQ} = \frac{\vec{s}_1}{\lambda}$ вказує напрямок променів, які дають при інтерференції максимум інтенсивності розсіяного випромінювання в точці спостереження.

3.4 Структурний фактор

В рівнянні (3.7) замість величини $|\Phi_0|^2$ повинна стояти величина $\frac{I_0}{R^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$. Якщо ж ґратка не примітивна, тобто має складний базис, то $|\Phi_0|^2 = \frac{I_0}{R^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 |S|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$, де $|S|^2$ – **структурний множник інтенсивності**. Розглянемо розсіювання від непримітивної елементарної комірки з базисом $[[m_j p_j q_j]]$, де m_j p_j q_j – координати j -того вузла з розсіювальною здатністю f_j , в комірниці, що містить t – вузлів. Тоді, з урахуванням того, що сумарна амплітуда t розсіюючих центрів:

$$A_s = A_e \sum_{j=1}^t f_j \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} \vec{r}_j) \right], \quad (3.10)$$

визначимо структурну амплітуду S (структурний фактор), як $S = \frac{A_s}{A_e}$.

Структурна амплітуда показує у скільки разів амплітуда променів, розсіяних коміркою в напрямку інтерференційного максимуму більша, ніж амплітуда розсіювання одного електрона. Запишемо вираз для структурного фактора:

$$S = \frac{A_s}{A_e} = \sum_{j=1}^t f_j \exp\left[\frac{2\pi}{\lambda} i(\vec{s} \cdot \vec{r}_j)\right] = \sum_{j=1}^t f_j \exp\left[2\pi i(\vec{g}_{HKL} \cdot \vec{r}_j)\right] = \sum_{j=1}^t f_j \exp\left[2\pi i(Hm_j + Kp_j + Lq_j)\right] \quad (3.11)$$

Цей вираз можна записати у вигляді:

$$S = \sum_{j=1}^t f_j \cos\left[2\pi(m_j H + p_j K + q_j L)\right] + i \sum_{j=1}^t f_j \sin\left[2\pi(m_j H + p_j K + q_j L)\right] \quad (3.12)$$

Чисельну величину структурного множника інтенсивності визначають за формулою:

$$|S|^2 = \left\{ \sum_{j=1}^t f_j \cos\left[2\pi(m_j H + p_j K + q_j L)\right] \right\}^2 + \left\{ \sum_{j=1}^t f_j \sin\left[2\pi(m_j H + p_j K + q_j L)\right] \right\}^2 \quad (3.13)$$

Якщо кристал складається з атомів тільки одного елемента, то множник f_j у всіх сумах буде одним і тим же і його можна винести за знак суми. Як правило, у виразах, що описують структурний множник для ґраток чистих елементів, цей множник опускають.

Розрахуємо значення структурного множника для деяких найпростіших ґраток:

1) ОЦК ґратка з базисом $[[000]]$, $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$, $t = 2$;

$$S = f \left\{ \exp\left[2\pi i(H \cdot 0 + K \cdot 0 + L \cdot 0)\right] + \exp\left[2\pi i\left(\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}K + \frac{1}{2}L\right)\right] \right\} \\ = f \left\{ 1 + \exp\left[\pi i(H + K + L)\right] \right\} \Rightarrow |S|^2 = f^2 \left\{ 1 + \cos\left[\pi(H + K + L)\right] \right\}^2$$

З останнього виразу видно, що величина структурного множника не дорівнює нулю у випадку коли $H + K + L = 2n$, тобто коли сума індексів є парним числом. У випадку якщо сума індексів непарне число структурний множник дорівнює

нулю, а, отже, і результуюча інтенсивність буде дорівнювати нулю. Виходячи із цього, можна сформулювати правило загасання для ОЦК ґратки:

На дифракційній картині, одержаній від речовини з ОЦК ґраткою, будуть відсутні відбивання від площин, сума індексів яких є непарним числом.

2) ГЦК ґратка з базисом $[[000]]$, $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$, $[[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]]$, $[[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$, $t = 4$;

$$S = f \{1 + \exp[\pi i(H + K)] + \exp[\pi i(H + L)] + \exp[\pi i(K + L)]\}$$

$$\Rightarrow |S|^2 = f^2 \{1 + \cos[\pi(H + K)] + \cos[\pi(H + L)] + \cos[\pi(K + L)]\}^2$$

З виразу видно, що структурний множник не дорівнює нулю лише у випадках, коли індекси (HKL) або числа парні або непарні, якщо ж ці індекси різної парності, то $|S|^2 = 0$ (необхідно пам'ятати, що нуль вважається парним числом).

Виходячи із цього, формулюється правило загасання для ГЦК ґратки:

На дифракційній картині, одержаній від речовини з ГЦК ґраткою, будуть відсутні відбивання від площин, індекси яких є числами різної парності.

Необхідно зазначити, що на рентгенограмі від речовини з примітивною кубічною ґраткою будуть наявні відбивання з будь-якими індексами.

Проаналізуємо одержані результати. Відомо, що зв'язок з величиною міжплощинної відстані та індексами в кубічній ґратці виражається наступним співвідношенням (квадратична форма для кубічної ґратки):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2}, \quad (3.14)$$

де a – період ґратки. Підставимо значення d з квадратичної форми у формулу Вульфа Бреґґів, перепишемо її так:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2a} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}. \quad (3.15)$$

З (3.15) видно, що кут дифракції θ зростає зі збільшенням суми квадратів індексів. Виходячи з цього, можна записати індекси всіх відбивань у порядку зростання кута дифракції (таблиця 3.1).

Досить часто тип кубічної ґратки можна встановити за взаємним розташуванням дифракційних максимумів. Виходячи з рівняння (3.15) та згідно з наведеною таблицею для примітивної кубічної та ОЦК ґратки максимуми розташовуються через приблизно однакові інтервали. На дифракційній картині від речовини з ГЦК ґраткою максимуми розташовуються зі збільшенням кута дифракції чергуючись: пара ліній - одна лінія.

Таблиця 3.1 Індекси відбивань для кубічних ґраток

| № | $H^2+K^2+L^2$ | Примітивна (HKL) | ОЦК (HKL) | ГЦК (HKL) |
|----|---------------|---------------------|--------------|--------------|
| 1 | 1 | (100) | - | - |
| 2 | 2 | (110) | (110) | - |
| 3 | 3 | (111) | - | (111) |
| 4 | 4 | (200) | (110) | (200) |
| 5 | 5 | (210) | - | - |
| 6 | 6 | (211) | (211) | - |
| 7 | 8 | (220) | (220) | (220) |
| 8 | 9 | (221) (300) | - | - |
| 9 | 10 | (310) | (310) | - |
| 10 | 11 | (311) | - | (311) |
| 11 | 12 | (222) | (222) | (222) |
| 12 | 13 | (320) | - | - |
| 13 | 14 | (321) | (321) | - |
| 14 | 16 | (400) | (400) | (400) |

Питання для самоперевірки

1. Що називають інтерференційною функцією Лауе? Який її фізичний зміст?
2. Сформулюйте умови Лауе.
3. Який фізичний зміст рівняння Лауе?
4. Яке рівняння можна одержати, якщо взяти по модулю праву та ліву частину рівняння Лауе.
5. Що називають сферою Евальда?
6. Що називають структурним фактором?
7. Сформулюйте правила загасання для ОЦК та ГЦК ґраток.

Змістовий модуль 3. Розсіювання рентгенівського випромінювання реальними кристалами. Основні методи рентгеноструктурного аналізу

Тема 1 Вплив температури на дифракцію рентгенівського випромінювання. Температурний множник Дебая

План:

- 1.1 Інтенсивність розсіювання кристалом з урахуванням теплових коливань
- 1.2. Фактор Дебая. Температурний множник інтенсивності

1.1 Інтенсивність розсіювання кристалом з урахуванням теплових коливань

Теплові коливання призводять до зміщення атомів з вузлів ідеальної кристалічної ґратки. Внаслідок цього з'являється додаткова різниця фаз між променями розсіяними різними атомами, що в загальному випадку призводить до зменшення амплітуди та інтенсивності дифракційних максимумів.

При розрахунку цього послаблення необхідно враховувати наступні фактори:

1. Частота теплових коливань атомів на декілька порядків менша від частоти випромінювання, що розсіюється (10^{12} та 10^{18} с⁻¹), тому атоми можна вважати нерухомими.

2. Час спостереження набагато перевищує період коливань атомів. Тому необхідно усереднювати інтенсивність за різними конфігураціями атомів.

Амплітуду розсіяних від малого кристала хвиль можна записати так:

$$A_k = A_e \sum_{m=0}^{N-1} f_m \exp[-i(\vec{k}, \vec{r}_m)],$$

тут $\vec{k} = 2\pi\vec{s} / \lambda = 2\pi(\vec{s}_1 - \vec{s}_0) / \lambda$, (\vec{s}_0 , \vec{s}_1 – одиничні вектори напрямків падаючого та розсіяного променів). Для кристала, що складається з атомів одного сорту $f_m = f$. З урахуванням теплових коливань, цей вираз можна переписати так:

$$A_k = A_e f \sum_{m=0}^{N-1} \exp[-i(\vec{k}, \vec{r}_m + \vec{u}_m)],$$

де \vec{u}_m – миттєве зміщення m -го атома із свого вузла, а \vec{r}_m – задає положення вузла кристалічної ґратки.

Інтенсивність розсіяних променів знайдемо, домноживши амплітуду $A_{кр}$ на комплексно спряжену величину $A_{кр}^*$:

$$\begin{aligned}
I_k &= A_k A_k^* = I_e |f|^2 \sum_m \sum_n \exp[-i\vec{k}(\vec{r}_m + \vec{u}_m - \vec{r}_n - \vec{u}_n)] = \\
&= I_e |f|^2 \sum_m \sum_n \exp[-i\vec{k}(\vec{r}_m - \vec{r}_n)] \exp[-i\vec{k}(\vec{u}_m - \vec{u}_n)].
\end{aligned} \tag{1.1}$$

Кожний з N членів цієї подвійної суми, для яких $n = m$, буде дорівнювати 1. Позначивши цю подвійну суму без цих доданків через $\sum_m \sum_{n \neq m}$, можна записати:

$$I_k = I_e |f|^2 \{N + \sum_m \sum_{n \neq m} \exp[-i\vec{k}(\vec{r}_m - \vec{r}_n)] \exp[-i\vec{k}(\vec{u}_m - \vec{u}_n)]\}. \tag{1.2}$$

Множник $\exp[-i\vec{k}(\vec{r}_m - \vec{r}_n)]$ не залежить від часу. Тоді щоб розрахувати вираз (1.2), необхідно знайти середнє за часом значення величини $\exp[-i\vec{k}(\vec{u}_m - \vec{u}_n)]$.

1.2 Фактор Дебая. Температурний множник інтенсивності

Введемо позначення $\vec{k}(\vec{u}_m - \vec{u}_n) = P_{mn}$ і розкладемо одну з усереднених за часом комплексних величин в ряд:

$$\langle \exp[-iP] \rangle = 1 - i\langle P \rangle - \frac{\langle P^2 \rangle}{2} + \frac{i\langle P^3 \rangle}{6} + \frac{\langle P^4 \rangle}{24} + \dots \tag{1.3}$$

Проаналізуємо цю формулу.

Оскільки протилежні за напрямком зміщення атомів рівноймовірні, то рівноймовірними будуть протилежні за напрямком різниці $\vec{u}_m - \vec{u}_n$. Тому усереднені значення непарних ступенів величини P_{mn} дорівнюють нулю. Отже, величина $\langle \exp[-iP] \rangle$ є дійсною. Оскільки теплові зміщення атомів досить малі, то п'ятим і наступними членами ряду можна знехтувати. Тоді можна записати:

$$\langle \exp[-iP] \rangle \approx 1 - \frac{\langle P^2 \rangle}{2} \approx \exp\left[-\frac{\langle P^2 \rangle}{2}\right].$$

При усереднюванні подвійної суми (1.2) слід враховувати також те, що $P_{mn} = \vec{k}(\vec{u}_m - \vec{u}_n) = 4\pi \sin \theta (u_{mk} - u_{nk}) \lambda^{-1}$, де u_{mk} та u_{nk} – проекції зміщень m -го та n -го атомів на напрямок \vec{k} . Тоді

$$\langle P^2 \rangle = 16\pi^2 \sin^2 \theta \langle (u_{mk} - u_{nk})^2 \rangle \lambda^{-2} = 16\pi^2 \sin^2 \theta \left(\langle u_{mk}^2 \rangle + \langle u_{nk}^2 \rangle - 2\langle u_{mk} u_{nk} \rangle \right) \lambda^{-2}.$$

Оскільки ми вважаємо, що коливання атомів взаємно незалежні, то $\langle u_{mk} u_{nk} \rangle = 0$. Окрім того, усереднені за часом значення енергій коливання всіх атомів ґратки

рівні, отже, $\langle u_{mk}^2 \rangle = \langle u_{nk}^2 \rangle = \langle u_k^2 \rangle$. З урахуванням всього вищесказаного, запишемо (1.2) у вигляді:

$$I_k = I_e |f|^2 \{N + \exp[-16\pi^2 \langle u_k^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}] \sum_m \sum_{n \neq m} \exp[-i\vec{k}(\vec{r}_m - \vec{r}_n)]\} =$$

$$I_e |f|^2 \{N + e^{-2M} \sum_m \sum_{n \neq m} \exp[-i\vec{k}(\vec{r}_m - \vec{r}_n)]\},$$

де $M = 8\pi^2 \langle u_k^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ – **фактор Дебая**. Але $\sum_m \sum_{n \neq m} \exp[-i\vec{k}(\vec{r}_m - \vec{r}_n)] = L - N$, де L – інтерференційна функція Лауе для ідеальної ґратки. Тому

$$I_k = I_e |f|^2 \{Le^{-2M} + N(1 - e^{-2M})\}. \quad (1.4)$$

Вираз (1.4) складається з двох частин, що по-різному залежать від відношення $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$. Перша частина $I_e |f|^2 Le^{-2M}$ характеризує інтенсивність структурних ліній. Теплові коливання, що порушують співпадання фаз променів, розсіяних різними атомами, послаблюють інтенсивність ліній (величину e^{-2M} називають **температурним множником інтенсивності**, або **множником Дебая**, $e^{-2M} < 1$). Другий доданок $I_e |f|^2 N(1 - e^{-2M})$, що монотонно зростає зі збільшенням $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$, описує інтенсивність дифузійного фону, який виникає внаслідок зміщення атомів з вузлів кристалічної ґратки.

Величину e^{-2M} можна внести у вираз для структурного фактора $|S|^2$, замінивши атомну функцію розсіювання f на $f \cdot e^{-M}$. Таким чином, теплові коливання зменшують атомну функцію розсіювання у e^M разів. Для непримітивних ґраток слід розраховувати структурну амплітуду за формулою:

$$S = \sum_{j=1}^l f_j e^{-M_j} \exp[-2\pi i(Hm_j + Kp_j + Lq_j)]. \quad (1.5)$$

Розглянемо більш детально величину $M = 8\pi^2 \langle u_k^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$. Будемо вважати, що кожний атом коливається у наближенні Дебая (незалежно від інших та ізотропно), тоді для будь-яких індексів площин кристалів кубічної сингонії $\langle u_k^2 \rangle = \frac{\langle u^2 \rangle}{3}$, де $\langle u^2 \rangle$ – середній квадрат повного зміщення атома з положення рівноваги. Для таких кристалів $M = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{3\lambda^2}$. У наближенні Дебая

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9}{4\pi^2} \frac{h^2}{mk\Theta^2} T \left(\frac{x}{4} + \Phi(x) \right), \text{ тут } x = \frac{\Theta}{T}, \text{ і}$$

$$M = \frac{6h^2}{mk\Theta} \left(\frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)}{x} \right) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad (1.6)$$

де m – маса атома, Θ – характеристична температура (температура Дебая), яка пов'язана з максимальною частотою спектра Дебая виразом $\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}$, де $\Phi(x)$ – протабульована функція Дебая.

Рентгенівську характеристичну температуру можна визначити вимірюючи інтегральну інтенсивність розсіювання при двох різних температурах зйомки.

З (1.4) та (1.6) випливає, що чим нижча характеристична температура або вища температура зйомки та чим більша величина $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, то тим сильніше теплові коливання послаблюють інтенсивність дифракційних максимумів.

Питання для самоперевірки

1. Чому теплові коливання атомів призводять до зменшення інтенсивності дифракційних максимумів?
2. Що називають фактором Дебая?
3. Що називають температурним множником інтенсивності?
4. На інтенсивність яких дифракційних максимумів (за кутами θ) теплові коливання сильніше впливають?
5. Охарактеризуйте зміни дифракційної картини при підвищенні температури.

Тема 2 Інтегральна інтенсивність відбивання від полікристала

План:

- 2.1 Вплив поглинання на інтенсивність дифракційних максимумів
- 2.2 Зміщення дифракційних максимумів внаслідок поглинання
- 2.3 Фактор Лоренца
- 2.4 Множник повторюваності. Інтегральна інтенсивність відбивання від полікристала

2.1 Вплив поглинання на інтенсивність дифракційних максимумів

Поглинання променів, як падаючих так і розсіяних, зменшує величину інтегральної інтенсивності. Тому у формулу для інтенсивності дифракційних максимумів необхідно ввести **абсорбційний множник** $A(\theta) < 1$. Одержимо вираз для цього множника при зйомці плоских зразків достатньо великої товщини.

У цьому випадку первинний пучок, що дійшов до відбиваючого прошарку шлях t , вже буде ослаблений, його інтенсивність зменшиться до $I_0 e^{-\mu t}$ (Рис. 2.1).

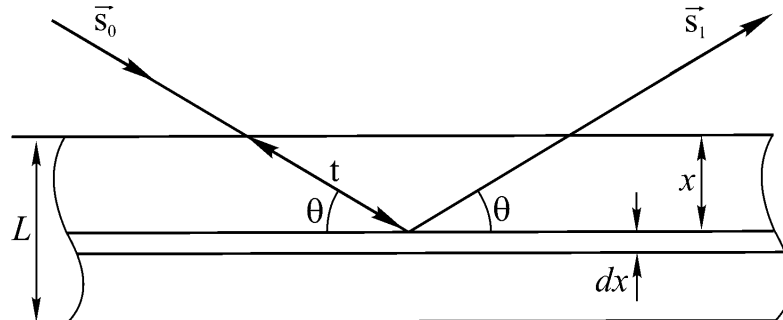


Рис. 2.1 Поглинання падаючого та відбитого променів в плоских зразках

Точно так же й інтенсивність розсіяних променів зменшиться у $e^{-\mu t}$ разів (Змістовий модуль 1). Тоді для об'єму товщиною dx можна записати: $dI = QI_0 e^{-\mu t} dt e^{-\mu x} = QI_0 e^{-\frac{2\mu x}{\sin\theta}} \frac{dx}{\sin\theta}$, де Q – відбиваюча здатність одиниці об'єму кристалу. Проінтегруємо цей вираз у межах від 0 до L : $I = \frac{QI_0}{\sin\theta} \int_0^L e^{-\frac{2\mu x}{\sin\theta}} dx = \frac{QI_0}{2\mu} (1 - e^{-\frac{2\mu L}{\sin\theta}})$. Для граничного випадку, коли $L \rightarrow \infty$ (практично, коли L перевищує декілька десятків мікрометрів) $I = \frac{QI_0}{2\mu}$, тобто

$$A(\theta) = \frac{1}{2\mu}. \quad (2.1)$$

2.2 Зміщення дифракційних максимумів внаслідок поглинання

При зйомці циліндричних зразків (наприклад в камерах Дебая) вплив поглинання залежить від кута ковзання θ та від добутку μr , де r – радіус зразка. Абсорбційний множник для циліндричних зразків зменшується зі зменшенням θ та зростанням μr .

Розглянемо розсіювання рентгенівських променів у камері Дебая. Коли пучок рентгенівських променів потрапляє на стовпчик діаметром $2r$, то розсіювання відбувається у всьому об'ємі стовпчика. Очевидно, що промені відбиті від якої-небудь площини під кутом 2θ підуть широким пучком, обмеженим дотичними AA' та BB' (Рис. 2.2). На фотоплівці промені розсіяні всім стовпчиком дадуть дві симетричні смуги шириною $2r$ (на рисунку розглядається одна з них). Внутрішній край смуги (AA') зміщений відносно розрахованого теоретично положення на $+r$ мм.

На практиці більш-менш чітко вирізняється зовнішній край, помітне ж оком положення внутрішнього краю не співпадає з положенням AA' . Це

обумовлено поглинанням рентгенівських променів в речовині стовпчика, оскільки фактично розсіювання відбувається лише в тонкому поверхневому шарі. Якби коефіцієнт поглинання наближався до нескінченності, то відбитий промінь йшов би від ділянки поверхні BB_1 і був би обмежений променями BB' та B_1C' . Ширина лінії при цьому β_0 дорівнює відрізку BC :

$$\beta_0 = r - r \cos 2\theta = r(1 - \cos 2\theta) \quad (2.2)$$

Внутрішній край лінії при відбиванні від поверхні стовпчика повинен зміщуватись відносно теоретичного положення на $r \cos 2\theta$, а середина ліній на $(r + r \cos 2\theta) / 2 = \frac{r}{2}(1 + \cos 2\theta)$.

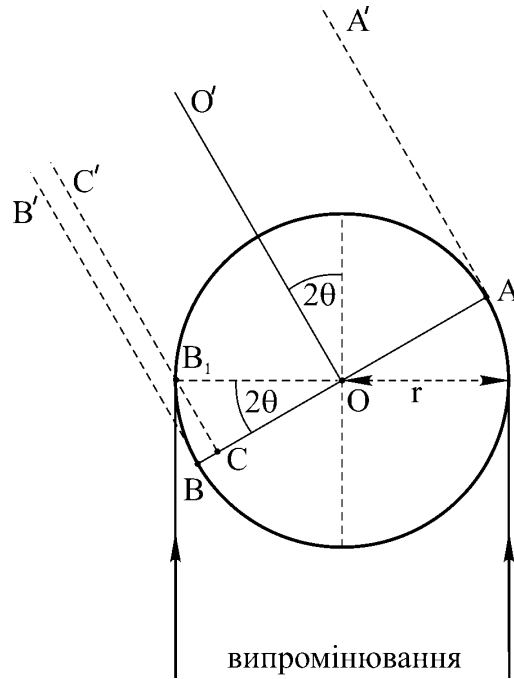


Рис.2.2 Зміщення відбитих променів внаслідок поглинання

Тоді відстані між зовнішніми краями симетричних смуг $2l_{зовн}$, їх внутрішніми краями $2l_{внутр}$ та їх серединами $2l_{ср}$ зв'язані з одержаними теоретично відстанями $2l_0$ співвідношеннями:

$$2l_{зовн} = 2l_0 + 2r; \quad 2l_{внутр} = 2l_0 + 2r \cos 2\theta; \quad 2l_{ср} = 2l_0 + r(1 + \cos 2\theta). \quad (2.3)$$

Перше співвідношення справедливе при будь-яких коефіцієнтах поглинання. Якщо коефіцієнт поглинання не дуже великий і розсіювання відбувається не лише на поверхні зразка, то лінії виявляються ширшими, і другим співвідношенням не користуються. Як показує досвід третє співвідношення задовольняється з достатньою точністю.

2.3 Фактор Лоренца

Слід зауважити, що отриманий раніше вираз для інтенсивності розсіювання кристалом, відноситься до ідеального випадку плоскої хвилі, тобто до пучка абсолютно паралельних променів, і до ідеального кристалу без дефектів. На жаль, на практиці такого не зустрічається. Падаючий на кристал пучок дещо розходиться.

Реальні кристали містять точкові, лінійні та плоскі дефекти кристалічної ґратки, розподілені за об'ємом. Такий кристал можна розглядати, як сукупність ідеально впорядкованих областей (віддалених від дефектів) та сильно спотворених областей (розташованих у безпосередній близькості до дефектів).

Ч. Дарвін на початку 20-х років минулого сторіччя запропонував для опису процесів дифракції розглядати реальні кристали, як сукупність блоків мозаїки, які дещо розорієнтовані один відносно одного. Розмір блоків мозаїки залежить від розміру ідеальних областей в реальному кристалі, тобто від середньої відстані між дефектами, а кути розорієнтації блоків залежать від типів і концентрації дефектів, що містяться в кристалі. Така будова реального кристала призводить до того, що відбиваюча кристалографічна площина (hkl) складається з розорієнтованих ділянок.

Внаслідок такої будови відбиваючої площини умова Вульфа - Бреґґів для падаючого на кристал променя може виконуватися не при єдиному куті θ , а в деякому діапазоні кутів $\Delta\theta$, залежно від кута розорієнтації блоків мозаїки. Це означає, що для вимірювання повної інтенсивності відбивання площиною (hkl) усіх елементарних комірок кристалу необхідно виміряти цю інтенсивність на всіх кутах з інтервалу $\Delta\theta$, тобто провести інтегрування інтенсивності відбивання в інтервалі $\Delta\theta$. Звідси і виникає поняття інтегральної інтенсивності.

Інтегрування відбивання за інтервалом $\Delta\theta$ досягається поворотом (скануванням) досліджуваного кристала поблизу положення $\Delta\theta_{hkl}$. Оскільки при скануванні реєструється відбивання від однієї і тієї ж системи площин (hkl), то абсолютна величина відповідного вектора оберненої ґратки \bar{g} залишається однією і тією ж. При зображенні процесу дифракції за допомогою сфери Евальда сканування можна зобразити як поворот кінця вектора \bar{g} навколо нульового вузла оберненої ґратки на кут $\Delta\theta$. Кінець вектора \bar{g} при цьому буде перетинати сферу Евальда. Якщо розглядати сферу одиничного радіуса (тобто задати радіус сфери Евальда $R = 1$), то вузол оберненої ґратки досліджуваного кристала буде займати об'єм оберненого простору, рівний λ^3/V (тобто об'єм вузла обернено пропорційний об'єму V елементарної комірки кристала). Отже, поворот вектора \bar{g} при описаному скануванні призведе до того, що разом з його кінцем сфера Евальда буде перетинатися вузлом оберненої ґратки, яка має деякий об'єм. Природно, щоб отримати повну інтенсивність відбивання, необхідно щоб весь об'єм вузла оберненої ґратки побував на поверхні сфери. Ця умова означає, що для вимірювання інтегральної інтенсивності відбивання навіть для ідеального немозаїчного кристала необхідно виконати сканування, щоб у відбиваючому положенні, тобто на поверхні сфери Евальда, побувала

кожна точка об'єму вузла hkl . Якщо всі вузли мають однакові розміри, то із Рис. 2.3 ясно, що кут сканування $\Delta\theta$ для інтегрального відбивання вузлом буде залежати від довжини вектора \vec{g} і від місця сфери Евальда, в якому буде відбуватись перетин при скануванні. Наприклад, вузли, що знаходяться поблизу нульового вузла перетинатимуть сферу швидко і майже перпендикулярно до її поверхні. Вузли, віддалені від нульового, перетнуть сферу майже по дотичній і можуть при скануванні дуже довго знаходитися на поверхні сфери. Таким чином, реєстрована інтегральна інтенсивність залежить не тільки від відбивальної здатності площини (hkl) або величини структурного фактора $|S|^2$, а й від місця перетину вузла зі сферою Евальда. Цей факт враховується введенням у вираз для інтегральної інтенсивності геометричного множника, що називають фактором Лоренца. Розглянемо залежність фактора Лоренца від кута розсіювання $\Delta\theta$. Нехай обернена ґратка обертається з кутовою швидкістю ω навколо вертикальної осі, перпендикулярної до площини дифракції (площина, в якій лежать первинний і діфрагований промені) і проходить через точку O (Рис. 2.3).

При такому обертанні в певний момент вузол оберненої ґратки P' перетне сферу Евальда в точці P . З'єднаємо точку P з кінцями діаметра екваторіального перерізу сфери Евальда – точками N і O . Звернемо увагу на те, що OP – вектор оберненої ґратки рівний $1/d_{hkl}$. Вектор лінійної швидкості вузла P' в точці P , рівний $\omega|\vec{g}|$ та спрямований по дотичній до кола радіуса OP' і збігається за напрямком з відрізком NP . Тоді v_n – компонента швидкості $v_{лин}$ вздовж AP (радіус сфери Евальда) дорівнює $\omega|\vec{g}|\cos\theta = \omega\cos\theta \cdot 1/d_{hkl}$. Перетворимо далі це рівняння, враховуючи, що $1/d_{hkl} = 2\sin\theta/\lambda$: $v_n = (\omega/\lambda)2\sin\theta\cos\theta = (\omega/\lambda)\sin 2\theta$.

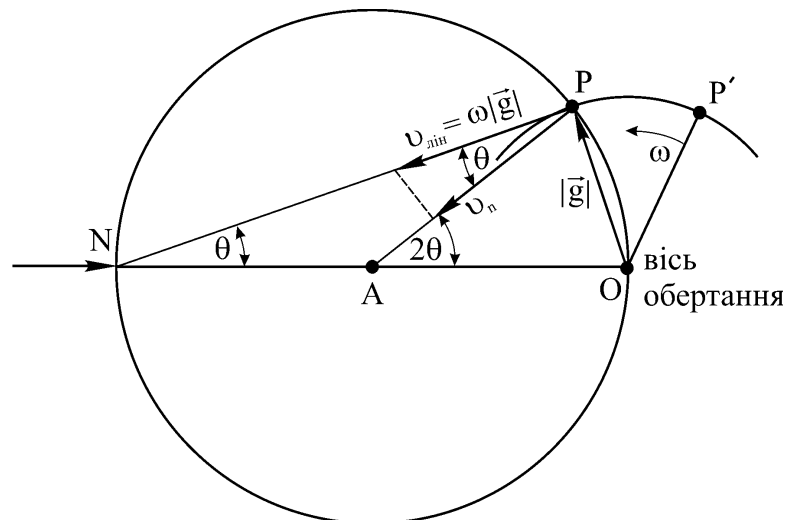


Рис. 2.3 Схема до виведення фактора Лоренца

Час знаходження вузла оберненої ґратки у відбиваючому положенні обернено пропорційний лінійним розмірам вузла оберненої ґратки, швидкості

$v_{\text{лин}}$ і, відповідно, v_n . Таким чином, вся інтенсивність I , пов'язана з вузлом оберненої ґратки, який проходить через сферу відбивання, буде пропорційною величині: $\lambda^3/(V \omega \sin 2\theta)$. Кутова частина цієї величини, що дорівнює $1/\sin 2\theta$, називається **фактором Лоренца**.

2.4 Множник повторюваності. Інтегральна інтенсивність відбивання від полікристала

Інтенсивність відбитих променів при зйомці полікристалів пропорційна відношенню числа кристаликів, що беруть участь у відбиванні, до загальної кількості кристаликів. Це відношення залежить від кута θ , що враховується **кутовим множителем інтенсивності** (кутовий множник включає в себе поляризаційний множник, фактор Лоренца та враховує геометрію зйомки). Але крім цієї загальної закономірності, що не залежить від структури кристала, слід враховувати множник повторюваності, який має певні цілочислові значення для кожної атомної площини даного сорту кристалів і не залежить від θ .

Розглянемо аналогію з металографією. Якщо на шліфі металу з кубічною ґраткою визначити будь-яким методом орієнтування великої кількості кристалів, то виявиться, що при відсутності текстури майже половина загальної їх кількості співпадає своєю площиною (110) з поверхнею шліфа. Орієнтування (111) зустрічається рідше, а площина (100) ще рідше. Відношення різного орієнтування N_{hkl} таке: $N_{110} : N_{111} : N_{100} = 12 : 8 : 6$. Це пояснюється тим, що в кубічній ґратці сукупність {100} – утворює куб (6 граней); {111} – правильний восьмигранник – октаедр; {110} – правильний дванадцятигранник – додекаедр, іншими словами існує 12 положень кубічного кристала у просторі, які відповідають співпадинню площини шліфа та однієї з його граней (110).

Для кубічних кристалів множник повторюваності P виражається так: {hkl} $P=48$, {hk0} $P=24$, {hhl} $P=24$, {hh0} $P=12$, {h00} $P=6$, {hhh} $P=8$. Очевидно, число P увійде множителем у вираз інтенсивності відбивання при зйомці полікристалів.

Таким чином, загальну формулу інтегральної інтенсивності розсіювання на рентгенограмі полікристала можна записати так:

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{V} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} |S|^2 e^{-2M} A(\theta) P \cdot N_1 N_2 N_3. \quad (2.4)$$

Оскільки $N_1 N_2 N_3 = \frac{V_k}{V}$, то

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{V^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} |S|^2 e^{-2M} A(\theta) P \cdot V_k, \quad (2.5)$$

де V_k - об'єм кристалу.

Значимо, що для інтенсивності одиниці довжини дебаєвського кільця кутовий множник інтенсивності має наступний вигляд: $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta}$.

Питання для самоперевірки

1. Як залежить абсорбційний множник від кута дифракції при зйомці плоских зразків?
2. До яких змін дифракційної картини призводить поглинання при зйомці в камерах Дебая?
3. Запишіть індекси всіх кристалографічних площин із сукупності {100} та проаналізуйте до яких змін призведе спотворення кубічної комірки у тетрагональну.
4. Яка причина виникнення фактора Лоренца?
5. Які величини входять у вираз (2.4) та, який їх фізичний зміст?

Тема 3 Основні методи рентгеноструктурного аналізу

План:

- 3.1 Метод Лауе
- 3.2 Метод обертання монокристала
- 3.3 Метод Дебая-Шеррера
- 3.4 Юстування за Бреггом-Брентано

3.1. Метод Лауе

Для того, щоб відбувалась дифракція рентгенівських променів від якого-небудь сімейства атомних площин (HKL) сфера Евальда (**сфера відбивання або сфера розповсюдження**), крім початку координат, повинна проходити через вузол оберненої ґратки Q (Рис. 3.1) сполучений з початком координат вектором $\vec{g}_{HKL} = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^*$, в цьому випадку буде виконуватися рівняння Лауе:

$$\vec{g}_{HKL} = \frac{\vec{s}}{\lambda}.$$

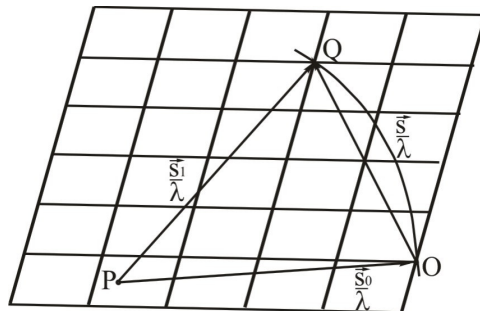


Рис.3.1 Схема сфери відбивання

Якщо на нерухомий кристал направлено пучок монохроматичних рентгенівських променів, то в загальному випадку ні один з вузлів оберненої ґратки може не потрапити на сферу відбивання – ніякого відбивання не буде.

Для того щоб відбулося відбивання використовують пучок променів із суцільним спектром, або, використовуючи монохроматичне випромінювання змінюють орієнтування кристала по відношенню до пучка. Методи одержання дифракційних рентгенограм розрізняються за способами виведення вузлів оберненої ґратки на поверхню сфери відбивання.

В методі Лауе монокристал опромінюють пучком променів із суцільним спектром. Для цього випадку побудова Евальда наведена на рисунку 3.2.

Для одержання відбивання від площин (hkl) достатньо щоб кінець вектора \vec{g}_{hkl} потрапив між сферами розповсюдження з радіусами $\frac{1}{\lambda} \sim \frac{1}{\lambda_0}$ і $\frac{1}{\lambda_{\max}}$, де λ_0 – довжина хвилі, що відповідає краю суцільного спектра λ_{\max} , λ_{\min} – найбільша довжина хвиль суцільного спектру, при яких інтенсивності ще достатньо для фіксування лінії на фотоплівці. Промені, відбиті згідно із схемою, зображеною на рисунку 3.2, дають на рентгенограмі сукупність закономірного розташування плям. Плями розташовуються вздовж еліпсів або гіпербол, що проходять через центр рентгенограм. Всі плями, що лежать на еліпсі або гіперболі, одержуються в результаті відбивання від площин однієї кристалографічної зони.

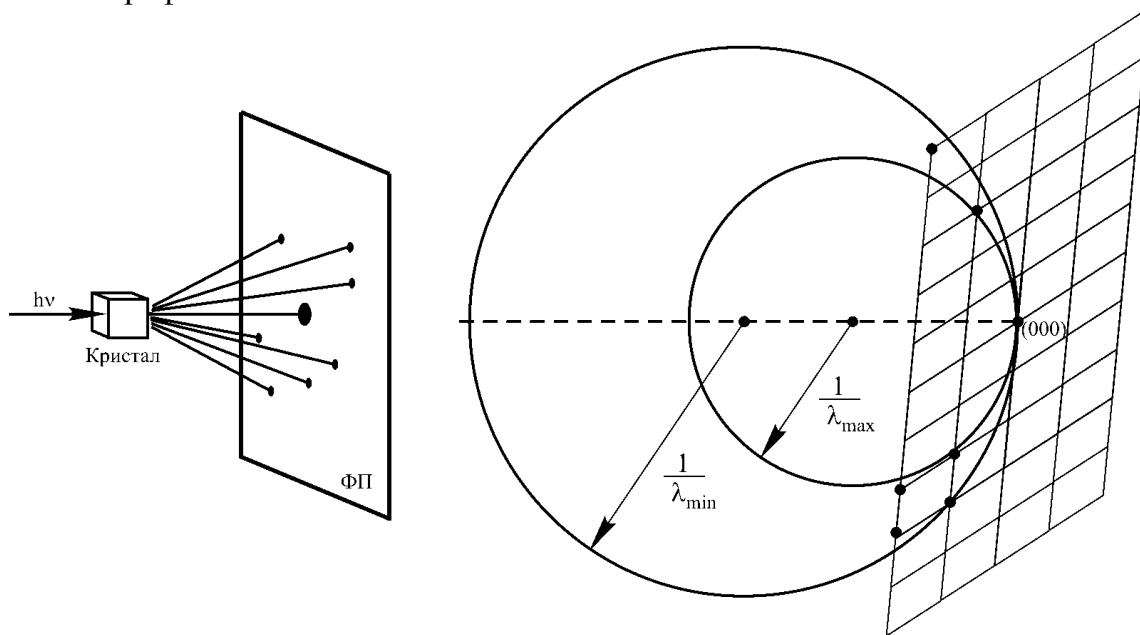


Рис. 3.2 Формування дифракційної картини за методом Лауе (ФП – фотоплівка)

Метод Лауе застосовують для встановлення орієнтування кристала або для встановлення симетрії кристала. Але у всіх випадках симетрія дифракційної картини виявляється підвищеною у порівнянні із симетрією кристала, оскільки дифракція рентгенівських променів з двох боків однієї і тієї ж площини HKL однакова. Лауєграми мають десять типів симетрії (Рис. 3.3):

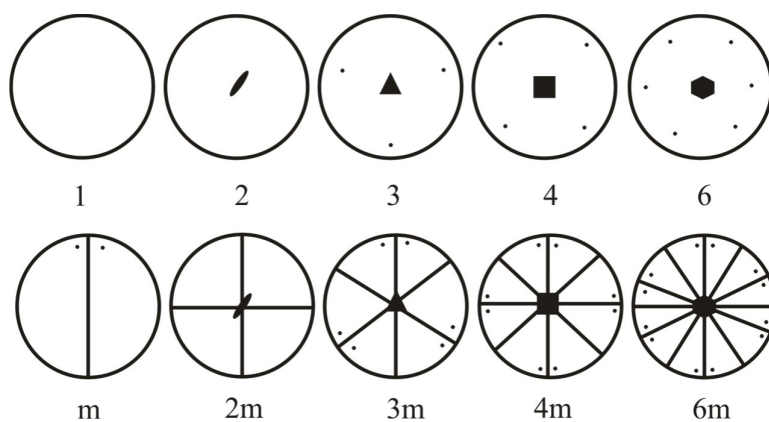


Рис. 3.3 Типи симетрії лауеграм

Якщо в напрямку первинного пучка симетрії немає, то картина виявляється асиметричною (1). Якщо в напрямку пучка лежить площина симетрії, то лауеграма симетрична відносно лінії в площині плівки. Наявність осей симетрії певного порядку в напрямку первинного променя призводить до появи осей симетрії на рентгенограмі відносно нормалі до неї (2,3,4,6). Знімаючи три лауеграми в напрямках осьових трансляцій (а іноді в діагональних напрямках), одержують одинадцять дифракційних класів симетрії, характерних для кристалів різних сингоній (Табл. 3.1).

Таблиця 3.1 Дифракційні класи симетрії

| Дифракційний клас | Сингонія | Осі орієнтації | | | Діагоналі орієнтації | |
|-------------------|---------------|----------------|-------|-------|----------------------|-------|
| | | [001] | [100] | [010] | [110] | [111] |
| 1 | Триклінна | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\frac{2}{m}$ | Моноклінна | m | 2 | m | m | 1 |
| mmm | Ромбічна | $2m$ | $2m$ | $2m$ | m | 1 |
| 3 | Тригональна | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $3m$ | Тригональна | $3m$ | 2 | 2 | m | 1 |
| 4 | Тетрагональна | 4 | m | m | m | 1 |
| $4m$ | Тетрагональна | $4m$ | $2m$ | $2m$ | $2m$ | 1 |
| 6 | Гексагональна | 6 | m | m | m | 1 |
| $6m$ | Гексагональна | $6m$ | m | m | $2m$ | 1 |
| $m\bar{3}$ | Кубічна | $4m$ | $4m$ | $4m$ | $2m$ | 3 |
| $m\bar{3}m$ | Кубічна | $4m$ | $4m$ | $4m$ | $2m$ | $3m$ |

3.2 Метод обертання монокристала

Один з найбільш розповсюджених методів одержання рентгенограм – метод обертання монокристала навколо осі, що співпадає з кристалографічним напрямком з невисокими цілочисловими індексами $[uvw]$. При обертанні кристалу навколо $[uvw]$ обертається і обернена ґратка.

Очевидно, що геометричним місцем виходу вузлів оберненої ґратки на поверхню сфери розповсюдження є сукупність кіл, за якими сфера перетинається з точками оберненої ґратки, що лежать в площинах, перпендикулярних до осі $[uvw]$. З рисунка 3.4 видно, що для n -тої шарової лінії (лінія, вздовж якої розташовані рефлекси) $\sin \mu_n = \frac{nd_{uvw}^*}{1/\lambda}$, де d_{uvw}^* – відстань між

двома сусідніми вузловими площинами оберненої, ґратки перпендикулярних до осі обертання.

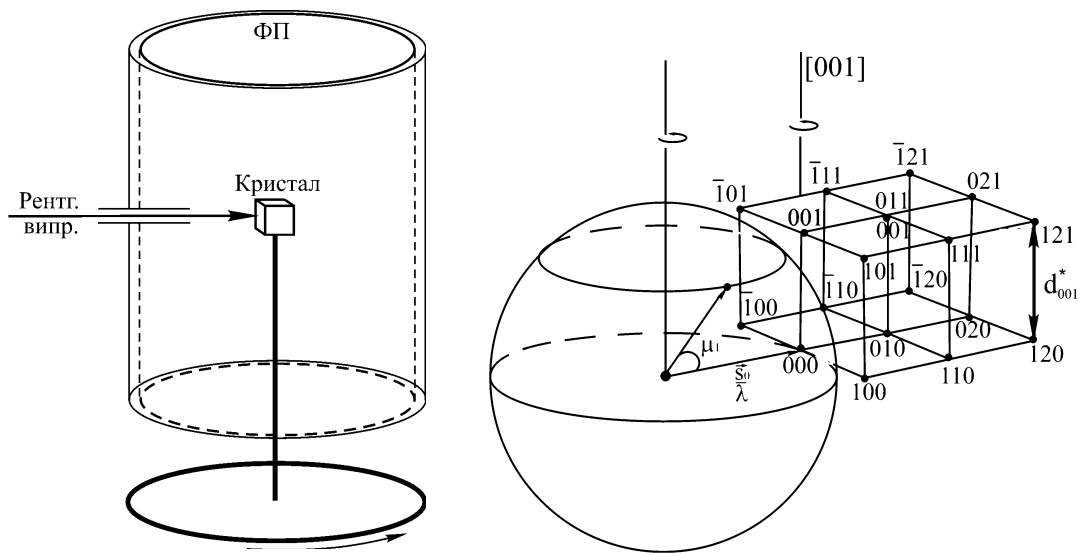


Рис. 3.4 Метод обертання монокристала та відповідна побудова Евальда (ФП – фотоплівка)

З властивостей оберненої ґратки відомо, що $d_{uvw}^* = \frac{1}{J_{uvw}}$, де J_{uvw} – період ідентичності (період повторюваності) ґратки (прямої). Отже $\sin \mu_n = \frac{n\lambda}{J_{uvw}}$, звідси $J_{uvw} = \frac{n\lambda}{\sin \mu_n}$. Якщо $2l_n$ – відстань між симетричними шаровими лініями (Рис. 3.5), то $\text{tg} \mu_n = \frac{l_n}{R}$, де R – радіус циліндричної камери.

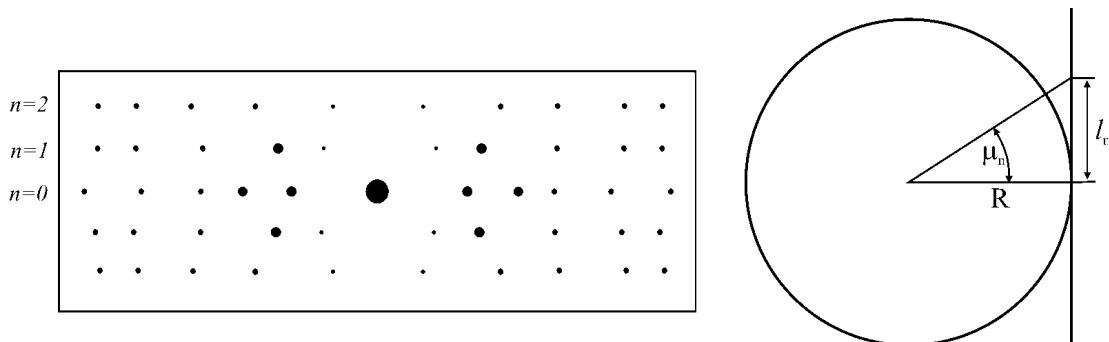


Рис. 3.5 Схема рентгенограми обертання та визначення кута μ , що відповідає певній шаровій лінії

Метод обертання є основним методом, за допомогою якого вивчають форму та розмір комірок. Кристал орієнтують вздовж однієї з кристалографічних осей у відповідності з даними лауеграм. За допомогою трьох зйомок вздовж основних осей знаходять розміри елементарної комірки a , b , c . Кути α , β , γ , визначають з лауеграм, як кут повороту з одного положення кристала, що дає симетричну картину, до іншого.

У подальшому встановлюють чи комірка є центрованою. Для цього суміщають з віссю обертання діагональ грані, наприклад ab . Якщо період виявився рівним $\sqrt{a^2 + b^2}$, то грань не центрована, якщо ж центрована, то період буде $\frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2}$. Аналогічно, обертання навколо просторової діагоналі повинне дати $\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$ (не центрована) або $\frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$ (центрована). Знаючи розмір комірки та густину речовини, можна визначити число атомів в комірці з формули $\rho = \frac{NmA}{V}$, де ρ – густина, N – число молекул в комірці, $m = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг, A – відносна атомна маса, V – об'єм комірки.

Повний розрахунок рентгенограм обертання включає індиціювання всіх інтерференційних максимумів. Індиціювання рентгенограми обертання, знятої на циліндричну плівку, виконують за допомогою побудови зональних сіток оберненої ґратки.

3.3 Метод Дебая-Шеррера

Замість того щоб змінювати шляхом обертання орієнтування монокристалу по відношенню до первинного пучка, можна направити монохроматичний промінь на нерухомий полікристалічний зразок. Якщо кристалики, з яких складається зразок, досить малі 0,5 – 2 мкм, то в опромінену об'єм зразка їх виявляється десятки мільйонів. Отже, завжди є будь-яка орієнтація по відношенню до променя. Дифракцію в цьому випадку характеризує побудова наведена, на рисунку 1.6.

Розглянемо умови відбивання монохроматичних рентгенівських променів з довжиною хвиль λ від площин (HKL) різних кристалів цього зразка. Кінці векторів оберненої ґратки $\vec{g}_{HKL} = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^*$, зв'язані з різними кристаликами зразка, виходять на сферичну поверхню радіуса $|\vec{g}_{HKL}|$ (тобто вузол оберненої ґратки полікристала – це сфера радіусом $\frac{1}{d_{hkl}}$). Ця сферична поверхня перетне сферу розповсюдження по колу, що лежить в площині, перпендикулярній первинному променю. Сукупність відбитих променів утворює інтерференційний конус, вісь якого співпадає з напрямком перинного пучка. Кут при вершині конуса дорівнює 2θ . На плоскій фотоплівці дебаєвський конус утворює кільця. Очевидно в утворенні інтерференційного конусу бере участь мала частина кристаликів – тільки ті, для яких виконується умова $\vec{g}_{HKL} = \frac{\vec{s}}{\lambda}$, інша група кристаликів, орієнтування яких задовольняє умові $\vec{g}_{H^*K^*L^*} = \frac{\vec{s}^*}{\lambda}$, дає інший інтерференційний конус. Для виникнення інтерференційного конуса $(H_iK_iL_i)$ необхідно щоб сфера розповсюдження перетиналася зі сферою радіуса $\vec{g}_{H_iK_iL_i}$, тобто $\vec{g}_{H_iK_iL_i} \leq \frac{2}{\lambda}$. Сфера в оберненому просторі, що має радіус $\frac{2}{\lambda}$ називається сферою обмеження.

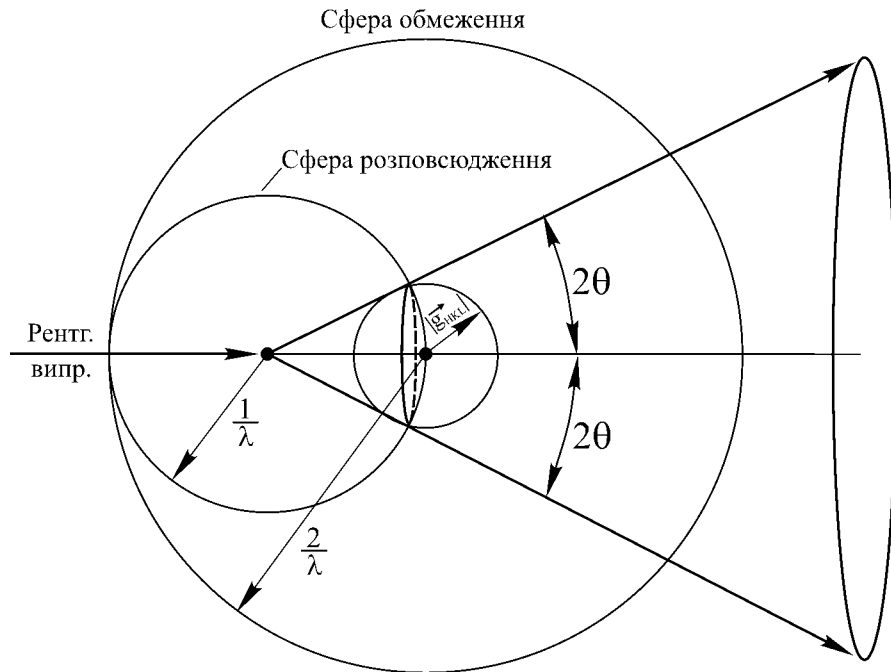


Рис. 3.6 Побудова Евальда для метода Дебая-Шеррера

Очевидно, що на рентгенограмі полікристала будуть лише ті інтерференційні лінії, які відповідають вузлам оберненої ґратки, що лежать у сфері обмеження.

Об'єм сфери $Q = \frac{32\pi}{3\lambda^3}$. Тоді число вузлів оберненої ґратки у сфері буде приблизно обернено пропорційне кубу довжині хвилі, а, значить, максимальне число інтерференційних ліній буде пропорційним $\frac{1}{\lambda^3}$.

3.4 Юстування за Бреггом-Брентано

Останнім часом застосовують рентгенівські дифрактометри – прилади для реєстрації рентгенівської дифракційної картини за допомогою лічильників. Застосування дифрактометрів скорочує тривалість досліджень, підвищує чутливість та точність вимірювання, дає можливість виключити фотографування та фотографічну обробку плівки. В дифрактометрах частіше за все використовують фокусування за Бреггом-Брентано ($\theta-\theta$ – юстування).

В гоніометрі, що працює з фокусуванням за Бреггом-Брентано (Рис. 3.7), джерело випромінювання F та щілина S лічильника розташовується на колі радіуса R_r , у центрі якого знаходиться плоский зразок P . Радіус кола фокусування $r = \frac{R_r}{2\sin\theta}$ змінюється при зміні кута відбивання θ . Для виконання

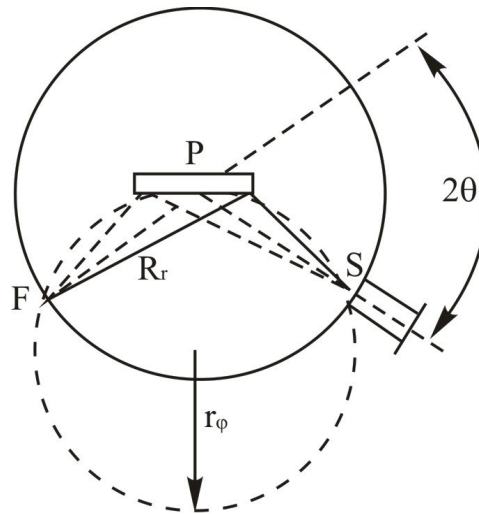


Рис. 3.7 Схема юстування за Бреггом – Брентано

умов фокусування поверхня зразка повинна мати кривизну, яка залежить від θ (це здійснити неможливо). Насправді умова фокусування виконується приблизно: площина зразка дотикається до кола фокусування. Для того, щоб виконувалася ця умова, досить встановити площину зразка при $\theta=0$ вздовж первинного пучка, а при зміні положення лічильника повертати зразок на кут θ , у два рази менший кута повороту лічильника. На гоніометрі встановлюють

змінні щілини, що обмежують розбіжність пучка (вертикально та горизонтально). Також можна використовувати щілини Соллера – стопка тонких металевих пластинок, розташованих на малих відстанях одна від одної. Радіус гоніометра вибирають таким чином, щоб одержати достатню розподільну здатність, але радіус більше 200 мм використовують рідко внаслідок значного поглинання рентгенівських променів повітрям.

Трубка та гоніометр повинні утворювати жорстку систему. З цією метою трубку часто закріплюють безпосередньо на гоніометрі. Тримач зразка та лічильник обертаються синхронно, за допомогою двигуна. Гоніометр обладнаний пристроєм для відрахування кутів повороту зразка та лічильника. Спеціальні пристрої в дифрактометрі дають можливість проводити автоматичну зйомку рентгенограм за точками. Ці пристрої забезпечують зміщення зразка та лічильника на заданий кутовий інтервал, автоматичне включення лічильника та реєстрацію результатів.

Питання для самоперевірки

1. У чому полягає метод Лауе?
2. Які характеристики кристалів можна встановити за допомогою методу Лауе?
3. У чому полягає метод обертання монокристала?
4. Які характеристики кристалів можна встановити за допомогою методу обертання монокристала?
5. Сутність методу Дебая-Шеррера.
6. Чому на дифракційній картині, одержаній методом Дебая-Шеррера, відсутні відбивання від площин з міжплощинною відстанню меншою, ніж $\lambda/2$?
7. У чому полягає сутність юстування за Бреггом-Брентано?

Змістовий модуль 4. Рентгенографічне дослідження структури рідин та аморфних тіл

Тема 1 Розсіювання рентгенівських променів рідиною та аморфними тілами

План:

- 1.1 Функція радіального розподілу атомів
- 1.2 Структурний фактор

1.1 Функція радіального розподілу атомів

Аналіз дифракційної картини при вивченні аморфних тіл та металів дозволяє розібратися в структурі речовини. Опис розміщення атомів за допомогою просторової ґратки у цьому випадку застосовувати неможливо. Структуру аморфних тіл та рідин характеризує безперервна **функція радіального розподілу атомів** (ФРРА) $\rho(r)$, де r – відстань від центру атома обраного за початковий, $\rho(r)$ – середнє за об'ємом тіла число атомів в одиниці об'єму, що знаходиться на відстані r від початкового атома. Збурення, що виникає в точці спостереження, в цьому випадку описується виразом:

$$Y = \sum_m^N \Phi_0 e^{i\alpha r} e^{-i(\vec{k}\vec{r}_m)} \quad (1.1)$$

вектор $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s}$, $\vec{s} = \vec{s}_1 - \vec{s}_0$; \vec{r}_m – радіус-вектор m -того атома; $\Phi_0 = \frac{\Phi_1}{R}$, Φ_1 – амплітуда розсіювання атомом на одиничній відстані.

Інтенсивність I променів, розсіяних в напрямку, що характеризується вектором \vec{k} :

$$I = YY^* = \Phi_0^2 \sum_m^N \sum_p^N e^{i(\vec{k}\vec{r}_{mp})} = \Phi_0^2 \sum_m^N \sum_p^N e^{i|\vec{k}||\vec{r}_{mp}|\cos\alpha} \quad (1.2)$$

$\vec{r}_{mp} = \vec{r}_m - \vec{r}_p$ – вектор, що з'єднує m -тий та p -тий атом, α – кут між \vec{k} та \vec{r}_{mp} .

Беручи до уваги сферичну симетрію розподілу атомів, перетворимо рівняння (1.2) таким чином. Множник $e^{i|\vec{k}||\vec{r}_{mp}|\cos\alpha}$ необхідно усереднити по сфері довільного радіуса для всіх значень кута α , який відраховується від напрямку \vec{k} у всі сторони від 0 до π .

$$\langle e^{ikR\cos\alpha} \rangle = \int_0^\pi \frac{e^{ikR\cos\alpha} dS}{4\pi R^2} = \frac{1}{4\pi R^2} \int_0^\pi e^{ikR\cos\alpha} 2\pi R^2 \sin\alpha d\alpha = \frac{\sin|\vec{k}||\vec{R}|}{|\vec{k}||\vec{R}|} = \frac{\sin(kR)}{kR} \quad (1.3)$$

(тут інтегрування аналогічне тому, як і при одержуванні виразу для атомного фактора f)

Формула (1.2) у випадку сферичної симетрії набуде вигляду:

$$I = \Phi_0^2 \sum_m^N \sum_p^N \frac{\sin kr_{mp}}{kr_{mp}}, \quad (1.4)$$

для атомів різних сортів:

$$I = \sum_m^N \sum_p^N \Phi_{0m} \Phi_{0p} \frac{\sin kr_{mp}}{kr_{mp}}. \quad (1.4')$$

Запишемо (1.4) у розгорнутому вигляді:

$$\begin{aligned} \sum_m^N \sum_p^N \frac{\sin kr_{mp}}{kr_{mp}} &= \left[\frac{\sin(kr_{11})}{kr_{11}} + \frac{\sin(kr_{21})}{kr_{21}} + \dots + \frac{\sin(kr_{m1})}{kr_{m1}} + \dots + \frac{\sin(kr_{N1})}{kr_{N1}} \right] + \\ &+ \left[\frac{\sin(kr_{12})}{kr_{12}} + \frac{\sin(kr_{22})}{kr_{22}} + \frac{\sin(kr_{32})}{kr_{32}} + \dots + \frac{\sin(kr_{N2})}{kr_{N2}} \right] + \dots \\ &+ \left[\frac{\sin(kr_{1N})}{kr_{1N}} + \frac{\sin(kr_{2N})}{kr_{2N}} + \dots + \frac{\sin(kr_{NN})}{kr_{NN}} \right] \end{aligned}$$

Наведені в квадратних дужках суми приблизно рівні між собою, тому, враховуючи, що при $m = p$, $\frac{\sin(kr_{mp})}{kr_{mp}} = 1$ ($r_{mp} = 0$), маємо:

$$\sum_m^N \sum_p^N \frac{\sin(kr_{mp})}{kr_{mp}} = N \left[1 + \sum_m^{N-1} \frac{\sin(kr_{mp})}{kr_{mp}} \right] \quad (1.5)$$

$$I = \Phi_0^2 N \left[1 + \sum_m^{N-1} \frac{\sin(kr_{mp})}{kr_{mp}} \right]. \quad (1.6)$$

Оскільки будь-який атом можна обрати за початковий, то можна замінити позначення r_{mp} на R_m :

$$I = \Phi_0^2 N + \Phi_0^2 N \sum_m^{N-1} \frac{\sin(kR_m)}{kR_m} \quad (1.7)$$

В одержаному виразі (1.7) лише для частинок, що безпосередньо оточують початковий атом, R_m наближається до величини атомного радіуса.

Але оскільки число атомів велике, то R_m у більшості випадків у багато разів перевищує значення атомного радіуса. Звідси випливає, що лише при малих значеннях k у співвідношенні (1.7) другий доданок становить помітну частину інтенсивності. При $\theta \rightarrow 90^\circ$ другий доданок набагато менший, ніж перший і при $\theta \rightarrow 90^\circ$ приймається значення $I = \Phi_0^2 N$, тобто співпадає з інтенсивністю дифракції від N незалежно розсіюючих атомів.

У співвідношенні (1.7) члени суми з достатньо близькими значеннями R можна об'єднати. Кожний окремих доданок буде об'єднувати число атомів з однаковим R , кількість яких дорівнює $\rho(R)4\pi R^2 dR$, де $\rho(R)$ – **функція радіального розподілу атомів**, $4\pi R^2 dR$ – об'єм сферичного прошарку. Якщо виходити з припущення про неперервний розподіл атомів, то суму в (1.7) можна замінити інтегралом по R від 0 до L , L – радіус скупчення атомів.

$$I = \Phi_0^2 N \left[1 + \int_0^L 4\pi R^2 \rho(R) \frac{\sin(kR)}{kR} dR \right] \quad (1.8)$$

у випадку, коли $\theta \rightarrow 0$ то $k \rightarrow 0$ величина $\frac{\sin(kR)}{kR} \rightarrow 1$, а $\int_0^L 4\pi R^2 \rho(R) \frac{\sin(kR)}{kR} dR = N - 1$. Звідси випливає, що коли $k \rightarrow 0$, то $I \rightarrow \Phi_0^2 N^2$.

1.2 Структурний фактор

Співвідношення (1.8) характеризує величину інтенсивності розсіювання рентгенівських променів в залежності від $\rho(R)$. На окремих відстанях $\rho(R)$ може мати значення, що суттєво відрізняється від середнього значення густини ρ_0 . У зв'язку з цим у виразі (1.8) доцільно ввести середню атомну густину, надавши (1.8) вигляду $I = I_1 + I_2$, де:

$$I_1 = \Phi_0^2 N \int_0^L 4\pi R^2 \rho_0 \frac{\sin(kR)}{kR} dR \quad (1.9)$$

$$I_2 = \Phi_0^2 N \left\{ 1 + \int_0^L 4\pi R^2 [\rho(R) - \rho_0] \frac{\sin(kR)}{kR} dR \right\}. \quad (1.10)$$

Перший доданок I_1 – інтенсивність променів, які розсіялись би при наявності лише розподілу із середньою атомною густиною. Вона монотонно зменшується при зростанні θ . Другий доданок характеризує модуляцію кутової залежності інтенсивності розсіювання, обумовлену модуляцією густини атомного розподілу. Вираз I_1 можна записати так:

$$I_1 = \frac{4\pi\rho_0}{k} \Phi_0^2 N \int_0^L R \sin(kR) dR \quad (1.11)$$

Вже під кутом дифракції у декілька десятків кутових хвилин, величина I_1 є дуже малою у порівнянні з I_2 . Тому в цих умовах можна записати:

$$I = I_2 = \Phi_0^2 N \left\{ 1 + \int_0^L 4\pi R^2 \Delta\rho(R) \frac{\sin(kR)}{kR} dR \right\}, \quad (1.12)$$

де $\Delta\rho(R) = \rho(R) - \rho_0$.

При значеннях R у декілька десятків атомних радіусів $\Delta\rho(R) \rightarrow 0$, тому L в інтегралі можна замінити на нескінченність. Вираз (1.12) перепишемо так:

$$A(k) = \frac{I}{\Phi_0^2 N} - 1 = \int_0^\infty 4\pi R^2 \Delta\rho(R) \frac{\sin(kR)}{kR} dR \quad (1.13)$$

$A(k)$ – називають **структурним фактором аморфної речовини**. Ця величина показує у скільки разів когерентне розсіювання атомами більше, ніж незалежне розсіювання N -центрами. Використовуючи Фур'є-перетворення, можна знайти $\Delta\rho(R)$:

$$4\pi R \Delta\rho(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty k A(k) \sin(kR) dk. \quad (1.14)$$

Цей інтеграл знаходять числовим методом з експериментальних даних і на практиці інтегрують не до ∞ , а до k_{\max} .

Питання для самоперевірки

1. Фізичний зміст функції радіального розподілу атомів.
2. Яка інтенсивність розсіювання рентгенівського випромінювання неупорядкованою сукупністю атомів, якщо кут дифракції $\theta \rightarrow 90^\circ$?
3. Яка інтенсивність розсіювання рентгенівського випромінювання неупорядкованою сукупністю атомів, якщо кут дифракції $\theta \rightarrow 0^\circ$?
4. Фізичний зміст структурного фактора аморфної речовини.

Тема 2 Одержання та аналіз рентгенограм аморфних тіл і рідин

План:

- 2.1 Нормування інтенсивності розсіювання аморфними тілами та рідинами
- 2.2 Аналіз дифракційної картини

2.1 Нормування інтенсивності розсіювання аморфними тілами та рідинами

При дослідженні рентгенограм аморфних сплавів особлива увага приділяється спектральному складу первинного випромінювання та методиці реєстрації розсіяних променів. Всі компоненти спектра, крім дублету $K_{\alpha 1-\alpha 2}$, потрібно відсіяти. Якщо для очистки спектра застосувати кристал-монохроматор, то крім дублету відбиваються промені з довжиною хвилі $\frac{\lambda_{k\alpha}}{2}$ та $\frac{\lambda_{k\alpha}}{3}$, що містяться у суцільному спектрі – вони дають «хибні» максимуми. Ці максимуми не реєструють такі детектори, як сцинтиляційний та пропорційний лічильники в комбінації з амплітудними аналізаторами.

Дослідження здійснюють або в спеціальних камерах, або в спеціальних приставках до дифрактометра. Одержану експериментальну інтенсивність виправляють за формулою:

$$I_{випр} = I_{вим} \frac{2(\sin(2\theta - \alpha) + \sin \theta)}{(1 + \cos^2 2\theta)(\sin(2\theta - \alpha))}, \quad (2.1)$$

де α – кут падіння променів на кристал-монохроматор.

Виправлену криву приводять до електронних одиниць, де враховують, що розсіювання аморфними тілами під великими кутами не супроводжується інтерференцією: $I_{випр} = N\Phi_0^2 = Nf^2 I_e$.

Позначимо виправлену інтенсивність променів, розсіяних під кутом $\theta_{до}$, який є значно більшим, ніж кут, що відповідає останньому максимуму інтерференційної функції, через

$$I_{випр\ em} = Nf_{em}^2 I_e, \quad (2.2)$$

тоді нормувальний множник

$$P = \frac{f_{em}^2}{I_{випр\ em}} \text{ і } I_{електр} = I_{випр} P. \quad (2.3)$$

Значення f беруть у відповідних таблицях.

2.2 Аналіз дифракційної картини

У деяких випадках можна застосовувати простий спосіб для оцінки розміщення атомів, виходячи із припущення, що дифракційна картина формується в результаті інтерференції променів, розсіяних парами сусідніх атомів:

$$I = N\Phi_0^2 \left[1 + \frac{\sin(kR_1)}{kR_1} \right], \quad (2.4)$$

де R_1 – середнє значення міжатомної відстані. Ця функція набуває максимумів при $kR_1 = 7,73$. Тобто, $kR_1 = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \right) R_1 = 7,73$, або

$$R_1 = \frac{\lambda}{2,46 \sin \theta_{\max}}. \quad (2.5)$$

Насправді положення першого максимуму кривої розсіювання, як і всіх останніх, визначається не лише функцією $\frac{\sin(kR)}{kR}$, а величиною

$$\int_l^L 4\pi R^2 \Delta\rho(R) \frac{\sin(kR)}{kR} dR.$$

Вказаний метод можна застосувати, якщо атоми розташовуються компактно за типом ГЦК ґратки. Розглянемо особливості кривої радіального розподілу атомної густини $4\pi R^2 \rho(R)$. Ця крива здійснює осциляції поблизу параболи, що відповідає рівнянню $y = 4\pi R^2 \rho_0$. Найбільш чітким є перший максимум, а наступні – все більш розмиті (Рис. 2.1). Вертикальні лінії показують радіуси координаційних сфер в твердому свинці. **Координаційною сферою** називають сферу проведену через усереднені позиції центрів атомів, розташованих на одній і тій же відстані від атома обраного за початковий.

На першій координаційній сфері (ГЦК) знаходяться центри дванадцяти атомів $r_1 = D$, D – найменша відстань між атомами (Рис. 2.2). Очевидно $D = \frac{a}{\sqrt{2}}$,

де a – період ґратки. На другій координаційній сфері розташовані центри шести атомів, що знаходяться на відстані a від початкового. Радіуси інших координаційних сфер та число атомів на цих сферах легко знайти, якщо врахувати, що в оберненому просторі ГЦК ґратці відповідає ОЦК ґратка з періодом $a^* = \frac{1}{2a}$. Очевидно, що радіуси r_i координаційної сфери в ГЦК ґратці – це величини обернені міжплощинним відстаням в оберненій ОЦК ґратці, а

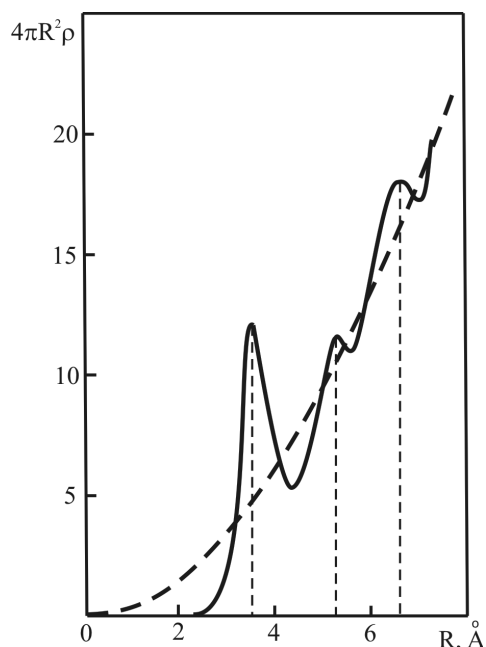


Рис. 2.1 Типовий графік функції $4\pi R^2 \rho(R)$

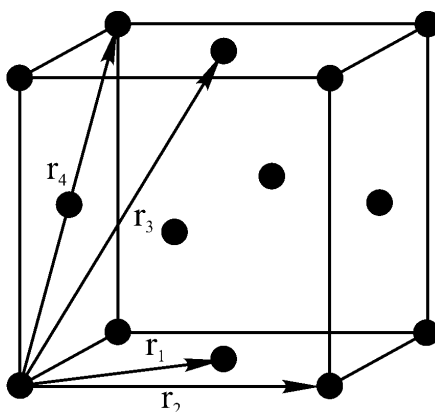


Рис. 2.2 Радіуси координаційних сфер в ГЦК гратці

число атомів α_i^* (Таблиця 2.1) дорівнює числу граней відповідних простих форм (або значенням множника повторюваності для відповідних ліній рентгенограми полікристала).

Відомості про радіуси перших координаційних сфер та про розподіл атомів за цими сферами і становить зміст інформації, що одержують при аналізі кривих радіального розподілу атомів. Максимуми на кривій $4\pi R^2 \rho(R)$ дають значення радіусів координаційних сфер. Тоді площі під ділянками кривих, що знаходяться між парами сусідніх мінімумів визначають число атомів на відповідних сферах.

Таблиця 2.1 Кількість атомів на координційних сферах в ГЦК гратці

| Сфера | Індекси оберненої гратки | $\frac{r_i}{r_1}$ | α_i^* |
|-------|--------------------------|-------------------|--------------|
| 1 | (110) | 1 | 12 |
| 2 | (200) | $\sqrt{2}$ | 6 |
| 3 | (211) | $\sqrt{3}$ | 24 |
| 4 | (220) | 2 | 12 |
| 5 | (310) | $\sqrt{5}$ | 24 |
| 6 | (222) | $\sqrt{6}$ | 8 |
| 7 | (321) | $\sqrt{7}$ | 48 |
| 8 | (400) | $2\sqrt{2}$ | 6 |

Експериментально встановлено, що у всіх кристалах, у яких координаційне число менше 12, після плавлення число атомів дещо збільшується. Наприклад, у лужних металів це число дорівнює 9-10 замість 8, у вісмута – 7,5 замість 6 тощо. У металів з $K=12$ при розплавленні це число дещо зменшується. Дослідження показують, що поблизу від точки плавлення існує близький порядок у розташуванні атомів, що в загальних рисах відповідає взаємному розташування атомів, яке було б у речовини в твердому стані.

Питання для самоперевірки

1. Виходячи з рівняння (2.2), визначте фізичний зміст величини I_e .
2. Що називають координаційною сферою?
3. Яку інформацію можна одержати за допомогою функції радіального розподілу атомів?

Змістовий модуль 5. Визначення фізичних та структурних характеристик речовини

Тема 1 Визначення характеристичної температури та статичних зміщень атомів у речовинах з кубічною структурою

План:

- 1.1 Визначення характеристичної температури кристалів елементарних речовин
- 1.2 Визначення статичних зміщень атомів

1.1 Визначення характеристичної температури кристалів елементарних речовин

Характеристична температура теплових коливань атомів в кристалічній ґратці Θ пропорційна максимальній частоті коливань: $\Theta = hv/k$. Вона може виступати одним з критеріїв міжатомних зв'язків. Пружна сила f , що повертає атоми, які відхилилися від положення рівноваги у вихідний стан, пропорційна добутку $m\Theta^2$: $f \sim m\Theta^2$; де m – маса атома. Рентгенівський спосіб визначення Θ заснований на тому, що зі зміною Θ в той же бік змінюється інтенсивність дифракційних максимумів. Інтенсивність рентгенівського випромінювання, розсіяного у напрямку дифракційного максимуму, з урахуванням теплових коливань атомів можна записати:

$$I = I_0 e^{-2M}, \quad (1.1)$$

де I_0 – інтенсивність розсіювання від аналогічної ґратки з нерухомими атомами; e^{-2M} – температурний множник Дебая, який пов'язаний з характеристичною температурою Θ залежністю:

$$2M = \frac{12h^2}{mk\Theta} \left[\frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)}{x} \right] \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (1.2)$$

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\eta}{e^\eta - 1} d\eta,$$

де $x = \frac{\Theta}{T}$, T – абсолютна температура зйомки; $\Phi(x)$ – протабульована для деяких значень x функція Дебая.

Відношення інтенсивностей інтерференційного максимуму, що розглядається при двох температурах T_1 та T_2 , можна записати у вигляді:

$$\frac{I_{T_2}}{I_{T_1}} = e^{-2(M_2 - M_1)} \quad (1.3)$$

Звідси $\ln \frac{I_{T_2}}{I_{T_1}} = 2M_{T_1} - 2M_{T_2}$. Підставимо в цей вираз значення $2M$ з формули (1.2):

$$\begin{aligned} \ln \frac{I_{T_2}}{I_{T_1}} &= \frac{12h^2}{mk\Theta} \left[\frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} \right] \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} - \frac{12h^2}{mk\Theta} \left[\frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right] \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = \\ &= \frac{12h^2}{mk\Theta} \left[\frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} - \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right] \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \end{aligned} \quad (1.4)$$

У тому випадку, якщо немає впевненості у стабільності режимів зйомки, необхідно замість інтенсивностей даної лінії брати відношення інтенсивностей пари ліній, однієї з великими індексами ($H_2K_2L_2$), на яку теплові коливання здійснюють сильний вплив, другої з малими індексами ($H_1K_1L_1$), інтенсивність якої послаблюється тепловими коливаннями менше.

Позначимо $\gamma_{T_1} = \left(\frac{I_{H_1K_1L_1}}{I_{H_2K_2L_2}} \right)_{T_1}$, $\gamma_{T_2} = \left(\frac{I_{H_1K_1L_1}}{I_{H_2K_2L_2}} \right)_{T_2}$.

У цьому випадку (1.4) набуває вигляду:

$$\ln \frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}} = \frac{12h^2}{mk\Theta} \left[\frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} - \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right] \cdot \left[\left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)_{H_2K_2L_2} - \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)_{H_1K_1L_1} \right]$$

Для кубічної ґратки можна замінити $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{4a^2}$:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}} &= \frac{12h^2}{mk\Theta} \left[\frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} - \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right] \cdot \left[\frac{H_2^2 + K_2^2 + L_2^2}{4a^2} - \frac{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2}{4a^2} \right] = \\ &= \frac{3h^2}{mk\Theta} \left[\frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} - \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right] \cdot \left[\frac{(H_2^2 + K_2^2 + L_2^2) - (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2)}{a^2} \right]. \end{aligned}$$

Введемо позначення:

$$\frac{mka^2}{3h^2 \left[(H_2^2 + K_2^2 + L_2^2) - (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) \right]} = B.$$

Отримаємо:

$$\ln \frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}} = \frac{1}{B} \cdot \frac{1}{\Theta} \left[\frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} - \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right] \quad \text{або} \quad B \ln \frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}} = \frac{1}{\Theta} \left[\frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} - \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right] \quad (1.5)$$

Вираз (1.5) є функцією від Θ , T_1 , T_2 , тобто:

$$\frac{1}{\Theta} \left[\frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} - \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right] = B \ln \frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}} = \Psi(\Theta, T_1, T_2) \quad (1.6)$$

У явному вигляді функція Дебая не може бути представлена. Тому величину Θ визначають графічно. Спочатку будують допоміжний графік залежності функції $\Psi(\Theta, T_1, T_2)$ від Θ для заданих значень температур T_1 та T_2 , при яких визначається інтенсивність дифракційних максимумів. З цією метою для даних T_1 та T_2 і різних значень Θ , які задаються приблизно через 50° (виходячи з того, в якому інтервалі значень повинно знаходитися шукане Θ), розраховують вираз $\frac{1}{\Theta} \left[\frac{\Phi(x)_{T_1}}{x_{T_1}} - \frac{\Phi(x)_{T_2}}{x_{T_2}} \right]$ і будують графік в координатах $\Psi(\Theta, T_1, T_2)$ та Θ (звичайно по осі ординат відкладають значення $\Psi \cdot 10^4$, а по осі абсцис значення Θ в інтервалі $100 \div 50^\circ$ в обидва боки від припущеного значення Θ). Потім за експериментальними даними знаходять $B \ln \frac{\gamma_{T_2}}{\gamma_{T_1}} = \Psi(\Theta, T_1, T_2)$ і за допомогою допоміжного графіку визначають відповідне значення Θ .

1.2 Визначення статичних зміщень атомів

У випадку деформації і формування твердих розчинів як на основі елементів, так і на основі сполук, зміщення атомів з вузлів ідеальної ґратки можуть бути пов'язані не лише з тепловими коливаннями атомів, а також із статичними спотвореннями, що не залежать від температури. У більшості випадків динамічні та статичні зміщення атомів з вузлів ґратки можна вважати незалежними. Тоді повне зміщення атомів можна задати співвідношенням $\bar{U}^2 = \bar{U}_{st}^2 + \bar{U}_{dyn}^2$, де \bar{U}^2 – середньоквадратичне зміщення.

Для визначення статистичних спотворень кристалічної ґратки потрібно експериментально знайти відношення інтенсивностей $\frac{I_2}{I_1}$ для певної пари ліній у деформованому стані (наявність спотворень) і недеформованому (без спотворень).

У випадку кубічної ґратки можна записати:

$$\begin{aligned} \ln \left[\left(\frac{I_2}{I_1} \right)_{def} \cdot \left(\frac{I_1}{I_2} \right)_{ndef} \right] &= \frac{16\pi^2}{3} \frac{\bar{U}_{def}^2}{4a^2} \left[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) - (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) \right] - \\ &- \frac{16\pi^2}{3} \frac{\bar{U}_{ndef}^2}{4a^2} \left[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) - (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) \right] = \\ &= \frac{16}{3} \frac{\pi^2}{4a^2} \left[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) - (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) \right] \cdot (\bar{U}_{def}^2 - \bar{U}_{ndef}^2) = \\ &= \frac{4}{3} \frac{\pi^2}{a^2} \left[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) - (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) \right] \cdot \bar{U}_{st}^2 \end{aligned} \quad (1.7)$$

$$\text{Звідси: } \bar{U}_{st}^2 = \frac{3a^2}{4\pi^2 [(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) - (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)]} \cdot \ln \left[\left(\frac{I_2}{I_1} \right)_{def} \cdot \left(\frac{I_1}{I_2} \right)_{ndef} \right] \quad (1.8)$$

При проведенні таких робіт необхідно, щоб різниця сум квадратів індексів була досить великою. Також небажаним є наявність текстури. В цьому методі як правило використовують жорстке випромінювання (багато ліній в межах $30 - 40^\circ$). При $\theta > 50^\circ$ вноситься похибка із-за наявності мікронапружень.

Статичне зміщення можна визначити іншим способом (графічний спосіб). Температурний фактор інтенсивності рентгенівських променів при наявності статистичних зміщень і без них є e^{-2M} , де:

$$M = \frac{8\pi^2}{3} \bar{U}^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}. \quad (1.9)$$

Для того щоб розділити динамічне та статистичне зміщення, необхідно побудувати температурну залежність функції повних зміщень $\bar{U}^2 - \frac{h^2}{4mkT}$ та провести екстраполяцію до 0 K (Рис. 1.1). Тоді відрізок, що відтинається прямою на осі ординат при $T = 0$, буде відповідати статичному зміщенню.

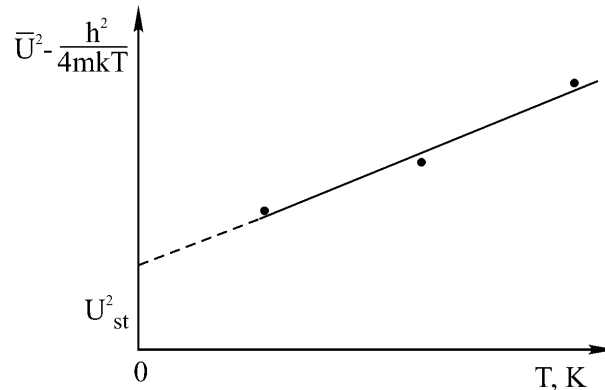


Рис. 1.1 Визначення статичних зміщень атомів за допомогою графіку

Повне зміщення при одній певній температурі визначається за кутовою залежністю M . Для розрахунку необхідно знати інтенсивність хоча б двох дифракційних максимумів: $I(\theta_1) = I'_0(\theta_1) e^{-2M(\theta_1)}$, $I(\theta_2) = I'_0(\theta_2) e^{-2M(\theta_2)}$, $I'_0(\theta) = qf(\theta)P|S|^2 A(\theta)$, де $A(\theta)$ — абсорбційний множник; $|S|^2$ — структурний множник інтенсивності; P — множник повторюваності; $f(\theta)$ — кутовий множник інтенсивності; $q = \frac{C}{V_k}$; V_k — об'єм елементарної комірки; q — стала величина для даної зйомки.

Зйомку дифрактограми проводять при стабілізованому первинному пучку, тому q — величина стала для всіх ліній рентгенограм; при підрахунку

структурної амплітуди кожному атому слід приписувати амплітуду розсіяння, яку розраховують за формулою:

$$f_n = \sum_{i=1}^{i=n} f_i c_i, \quad (1.10)$$

де n – число компонентів розчину; f_i – функція атомного розсіювання компоненту, i -та атомна частка якого в розчині буде c_i . Величину квадратичних зміщень \bar{U}^2 визначають із виразу:

$$\ln \frac{I(\theta_1)}{I(\theta_2)} = \ln \frac{f(\theta_1) P_1 |S_1|^2 A(\theta_1)}{f(\theta_2) P_2 |S_2|^2 A(\theta_2)} - \frac{16}{3} \pi^2 \bar{U}^2 \left(\frac{\sin^2 \theta_1}{\lambda^2} - \frac{\sin^2 \theta_2}{\lambda^2} \right),$$

$$\bar{U}^2 = \frac{3\lambda^2}{16\pi^2} \left[\ln \left(\frac{I(\theta_2)}{I(\theta_1)} \cdot \frac{f(\theta_1)}{f(\theta_2)} \cdot \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{|S_1|^2}{|S_2|^2} \cdot \frac{A(\theta_1)}{A(\theta_2)} \right) \right] \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_2} = C \ln \frac{I(\theta_2)}{I(\theta_1)},$$

$$\text{де } C = \frac{3\lambda^2}{16\pi^2 (\sin^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_2)} \left[\ln \left(\frac{f(\theta_1)}{f(\theta_2)} \cdot \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{|S_1|^2}{|S_2|^2} \cdot \frac{A(\theta_1)}{A(\theta_2)} \right) \right].$$

Питання для самоперевірки

1. На яких ефектах ґрунтується рентгенографічний спосіб визначення характеристичної температури речовини?
2. Як визначити характеристичну температуру у випадку нестабільності інтенсивності рентгенівського випромінювання?
3. Яке фізичне обґрунтування графічного способу визначення статичних зміщень атомів?
4. У яких процесах можуть виникати статичні зміщення атомів?

Тема 2 Визначення числа та розмірів кристалів. Формула Селякова-Шеррера

План:

- 2.1 Визначення середнього розміру зерен фотометодом
- 2.2 Визначення величини зерен за розмиванням дифракційних максимумів
- 2.3 Метод апроксимацій

2.1 Визначення середнього розміру зерен фотометодом

При зйомці рентгенограми кристалічної речовини кожний кристалик, що задовольняє умові Вульфа-Бреггів, дає відбиток на плівці (фотометод). Якщо число кристаликів, що беруть участь у відбитті від площин з певними індексами (hkl) досить велике, то практично точкові рефлекси утворюють на рентгенограмі суцільне інтерференційне кільце. Якщо у відбиванні бере участь мала кількість кристаликів, кільце буде пунктирним. Зменшення числа кристалів, що відбивають промені, вказує на збільшення їх розмірів. Пунктирні кільця утворюються на рентгенограмі тоді, коли розміри кристалів досить великі (більше 2-5 мкм).

Рентгенограма дає основу не тільки для якісного висновку про наявність досить великих кристалів, але й для безпосереднього визначення їх числа. Жданов Г.С. та Іверонова В.І. одержали наступну формулу, що зв'язує підраховану на рентгенограмі кількість рефлексів n_{hkl} , які утворюють кільце з індексами (hkl), і число кристалітів в одиниці об'єму зразка N :

$$N = \frac{2 \cdot n_{hkl}}{Q \cdot \alpha \cdot \cos \theta}, \quad (2.1)$$

де Q – об'єм, що бере участь у розсіюванні рентгенівських променів;

α – кут, під яким видно фокус рентгенівської трубки $\alpha = \frac{a}{L}$ (a – розмір фокуса;

L – відстань від фокуса до зразка).

Зручно визначити N , знімаючи на проходження тонку фольгу. В цьому випадку $Q = d \cdot S$, де S – переріз пучка; d – товщина фольги. Знаючи число кристалів N , можна визначити середній об'єм кристалітів:

$$q_{\text{сер}} = \frac{1}{N}. \quad (2.2)$$

2.2 Визначення величини зерен за розмиванням дифракційних максимумів

Якщо кристалики настільки малі, що не дають на кільцях окремих рефлексів, визначити рентгенографічно їх величину за описаним методом

неможливо. Але про розміри дуже малих кристалів (менше 0,05-1 мкм) можна судити за особливим ефектом – розмиванням кілець (розширенням дифракційних максимумів).

При відхиленні від умови Вульфа-Бреггів промені, що відбиваються від різних атомних площин, гасяться лише у випадку, коли кристал досить великий. Якщо ж кристал дуже малий і у відбиванні променів бере участь мала кількість площин (менше 300-500), то при незначних відхиленнях кута θ від умови Вульфа-Бреггів промені повністю не гасять один одного.

Розглянемо умови відбивання рентгенівських променів від кристалика з огранкою, в якого одна пара паралельних граней має індекси (hkl) (Рис. 2.1).

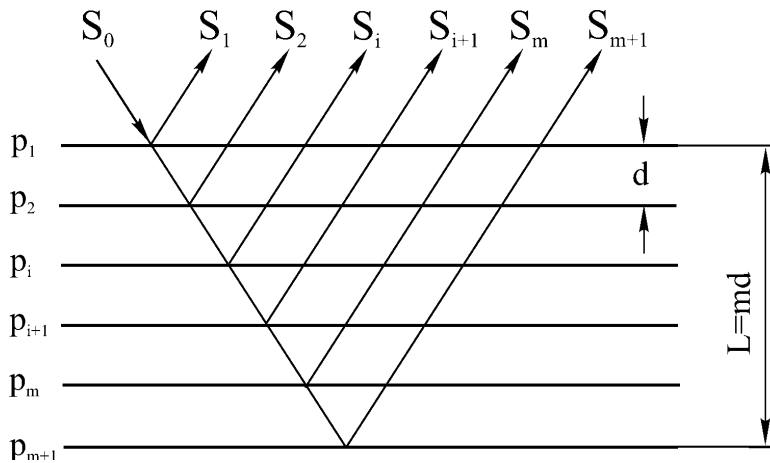


Рис. 2.1 До виведення формули Селякова-Шеррера

Нехай відстань між цими гранями $L_{hkl} = md$, де m – ціле число. Якщо рентгенівські промені потрапляють на грань (hkl) під брегівським кутом θ_0 , то промені S_i та S_{i+1} будуть мати різницю ходу $\Delta l = 2d_{hkl} \sin \theta_0 = n\lambda$ і будуть відрізнятися за фазою на $\varphi = 2\pi \frac{\Delta l}{\lambda} = \frac{4\pi d_{hkl} \sin \theta_0}{\lambda} = 2\pi n$.

При цьому амплітуда відбитих променів S_{θ_0} буде дорівнювати $S_{\theta_0} = S_{i(m+1)}$. Якщо повернути кристалик так, щоб кут θ_0 збільшився на малий кут $\Delta\theta$ (в радіанах), то різниця фаз променів S_i та S_{i+1} зміниться на

$\Delta\varphi = \Delta \left(\frac{4\pi d_{hkl} \sin \theta}{\lambda} \right) = \frac{4\pi d_{hkl} \cos \theta \Delta\theta}{\lambda}$. У відповідності з цим різниця фаз $\Delta\Phi$ променів, відбитих від крайніх атомних площин P_1 та P_{m+1} , які є зовнішніми границями кристала, буде визначатись так:

$$\Delta\Phi = (\varphi + \Delta\varphi)m = 2\pi mn + \frac{4\pi d_{hkl} \cdot m \cos \theta \Delta\theta}{\lambda} = 2\pi mn + \frac{4\pi L_{hkl} \cos \theta \Delta\theta}{\lambda} \quad (2.3)$$

Знайдемо величину $\Delta\theta$, при якій різниця фаз $\Delta\Phi = \pi$ (промені відбиті верхньою та нижньою гранями кристалика мають протилежні фази). При виконанні цієї умови сумарна амплітуда S' променів, відбитих $(m+1)$ атомними площинами (Рис. 2.2) буде дорівнювати $S' = \frac{2S_{\theta_0}}{\pi}$, звідки $\frac{S'}{S_{\theta_0}} = \frac{2}{\pi}$. Відповідне відношення

інтенсивностей $\frac{I'}{I} = \left(\frac{S'}{S_{\theta_0}}\right)^2 = \frac{4}{\pi^2} \approx 0,4$. При умові, що $\Delta\Phi = \pi$ рівняння (2.3)

перепишеться так: $\frac{4\pi L_{hkl} \cos \theta_0 \Delta\theta}{\lambda} = \pi$, звідки $\Delta\theta = \frac{0,25\lambda}{L_{hkl} \cos \theta_0}$. Це співвідношення

буде справедливим і тоді, коли $\Delta\theta$ буде означати зменшення кута θ_0 , тобто $\Delta\theta_{0,4} = \pm \frac{0,25\lambda}{L_{hkl} \cos \theta_0}$. Відповідно:

$$\Delta(2\theta)_{0,4} = \pm \frac{0,5\lambda}{L_{hkl} \cos \theta_0}. \quad (2.4)$$

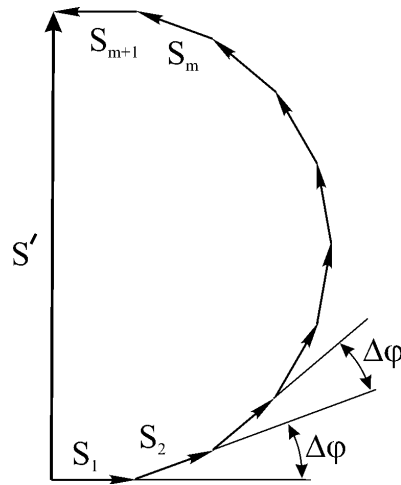


Рис. 2.2 Визначення результуючої амплітуди хвиль при умові того, що хвилі відбиті гранями кристалика мають протилежні фази

Якби первинний промінь не розходився, то виміряна на висоті 0,4 від максимуму ширина лінії β на рентгенограмі високодисперсної фази визначалася б простим співвідношенням.

$$\beta_{0,4} = 2 \cdot \Delta(2\theta)_{0,4} = \frac{\lambda}{L_{hkl} \cos \theta_0}. \quad (2.5)$$

Ця формула отримала назву **формули Селякова-Шеррера**. При вимірюванні на висоті 0,5 від максимуму ширина лінії повинна бути дещо меншою:

$\beta_{0,5} = \frac{0,94\lambda}{L_{hkl} \cos \theta_0}$. Звідси розміри кристалітів:

$$L_{hkl} = \frac{0,94\lambda}{\beta_{0,5} \cos \theta_0}. \quad (2.6)$$

2.3. Метод апроксимацій

Задача визначення дійсного значення $\beta_{0,5}$ ускладнюється тим, що первинний промінь завжди розходиться. Крім того, кожна спектральна лінія має певну скінченну ширину, а лінія K_α є дублетом. Тому на рентгенограмі навіть досить крупнокристалічного зразка лінії мають певну ненульову ширину. Це так звана інструментальна ширина b .

Найпростіше вирішення задачі полягає у знаходженні «фізичного» розширення β як різниці між шириною лінії B , виміряною від досліджуваного зразка, та шириною інструментальною b , виміряною від крупнозернистого зразка (еталона). Але інструментальна ширина далеко не завжди арифметично додається до фізичного розширення. Арифметичне додавання має місце лише у випадку, коли інструментальна ширина в декілька разів менша фізичного розширення, та при одній і тій же формі ліній.

Розіб'ємо площу інструментальної кривої $f(y)$ (профіль дифракційного максимуму від крупнозернистого зразка) на n – вузьких смуг шириною Δy (Рис. 2.3). При зйомці дрібнозернистого зразка кожна така смуга розвивається у фізичну, аналогічну кривій $f(y)$. Площа під такою кривою S_i дорівнює площі відповідної смуги $f_i \Delta y$.

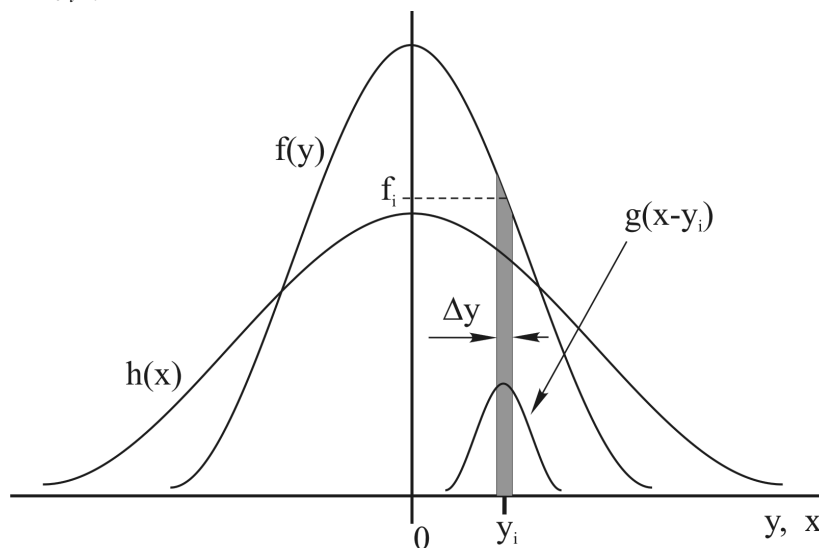


Рис. 2.3 Розмивання дифракційного максимуму

Максимальна ордината h_i (експериментальна крива від дрібнозернистого зразка) пропорційна ординаті f_i . Ордината будь-якої точки експериментальної кривої $h(x)$ визначається так: $h(x) = \sum_{i=1}^n g(x - y_i) f_i \Delta y$, де y_i - абсциса середини i -тої ділянки, що розмивається із-за дрібнозернистої структури; $g(x - y_i)$ - функція, що характеризує форму кривої, пов'язаної з цим розмиттям. При $\Delta y \rightarrow 0$, можна записати:

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x - y) f(y) dy. \quad (2.7).$$

В загальному випадку g, f, h можна розкласти в ряд Фур'є. Якщо відомі експериментально одержані криві $f(y)$ та $h(x)$, можна, застосовуючи метод гармонічного аналізу, побудувати криву $g(x)$, тобто криву фізичного розширення, викликану малими розмірами кристалів. За кривою $g(x)$ по формулі (2.6) можна знайти середні розміри кристалів. При цьому за ширину лінії фізичного розширення потрібно брати величину

$$\beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} g(x) dx}{g_{\max}} \quad (2.8)$$

Побудова кривої фізичного розширення за допомогою гармонічного аналізу – задача громіздка. Можна одержати дані про фізичне розширення ліній набагато простіше, якщо функції $f(x)$ та $g(x)$ однотипні і характеризуються нескладним виразом.

Знайдемо загальний вираз для ширини B «сумарної» лінії. Для цього площу S_B сумарної кривої розділимо на максимальну ординату останньої, що відповідає $x = 0$:

$$S_B = \int_{-\infty}^{+\infty} h(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx, \quad h_{(x=0)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} f(y) g(-y) dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(y) dy}, \quad B = \frac{S_B}{h_{(x=0)}} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx \int_{-\infty}^{+\infty} g(y) dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(y) g(y) dy}. \quad (2.9)$$

З математичного аналізу відомо, що фізичне розширення арифметично додається до інструментальної ширини лише у випадку коли функція $f(x)$ та $g(y)$ мають наступний вигляд: $f(x) = \frac{1}{1 + k_1^2 x^2}$ та $g(y) = \frac{1}{1 + k_2^2 y^2}$. Простий розв'язок

рівняння (2.9) можна одержати для гауссових кривих $f(x) = e^{-k_1^2 x^2}$, $g(y) = e^{-k_2^2 y^2}$.

Згадаємо, що $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-k^2 y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{k}$, отже $b = \frac{\sqrt{\pi}}{k_1}$, $\beta = \frac{\sqrt{\pi}}{k_2}$.

З (2.9) випливає, що $\int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(y)dy = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-k_1^2 y^2} e^{-k_2^2 y^2} dy = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(k_1^2+k_2^2)y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{k_1^2+k_2^2}}$.

Звідси $B = \frac{\pi}{k_1 k_2} \cdot \frac{\sqrt{k_1^2+k_2^2}}{\sqrt{\pi}} = \sqrt{\frac{\pi}{k_2^2} + \frac{\pi}{k_1^2}}$. Таким чином,

$$B^2 = \beta^2 + b^2. \quad (2.10).$$

Тобто, у випадку апроксимації кривих гаусіаном, додаються не ширина інструментальної лінії та лінії фізичного розширення, а квадрати цих величин. Експериментальні криві не завжди добре апроксимуються гаусіанами. Тоді часто використовують функцію $f(y) = \frac{1}{1+k^2 y^2}$ або $f(y) = \frac{1}{(1+k^2 y^2)^2}$.

В цих випадках зв'язок між b , β та B інший, ніж у формулі (2.10). У першому випадку

$$B = b + \beta, \quad (2.11)$$

а у другому

$$\beta = \frac{B}{2} \left(1 - \frac{b}{B} + \sqrt{1 - \frac{b}{B}} \right) \quad (2.12)$$

Слід мати на увазі, що якщо ефект розмивання незначний і може спостерігатися лише на лініях з великими кутами θ , наведені формули для визначення β непридатні. В цьому випадку потрібно враховувати дублетну будову експериментальної еталонної лінії.

З формули $\beta_{0,5} = \frac{0,94\lambda}{L_{hkl} \cos \theta_0}$ випливає, що фізичне розширення різних ліній

рентгенограми викликане малими розмірами кристалів $\beta \sim \frac{1}{\cos \theta_0}$. Якщо

кристали нерівноосні, то вказана залежність не виконується. Визначивши значення L_{hkl} за відбиваннями від різних атомних площин, можна оцінити форму кристалів.

Питання для самоперевірки

1. У якому випадку можна застосовувати фотометод для визначення середнього розміру зерен?
2. Як впливає зменшення розміру зерен на форму дифракційних максимумів?

3. У яких випадках інструментальна та фізична ширина дифракційних максимумів додаються арифметично?
4. Що називають інструментальною шириною максимумів, фізичним розширенням?
5. Які функції використовують для апроксимації дифракційних максимумів?
6. Яка кутова залежність фізичного розширення, обумовленого дисперсністю зерен?

Тема 3 Вплив механічних напружень на дифракційну картину

План:

- 3.1. Рентгенівський аналіз залишкових напружень (макронапружень)
- 3.2. Метод $\sin^2\psi$

12.1. Рентгенівський аналіз залишкових напружень (макронапружень)

В процесі деформування при виготовленні деталей або весь об'єм матеріалу, або його поверхневий шар зазнає дії зовнішніх сил. Ці впливи супроводжуються пластичною деформацією, яка призводить до виникнення залишкових напружень.

Залишкові напруження іноді досягають величини $\sigma_{0,2}$ (механічне напруження при якому пластична деформація складає $\varepsilon = 0,2\%$) або σ_T (границя плинності) і викликають утворення тріщин при гартуванні або шліфуванні. З одного боку, залишкові напруження розтягу в поверхневих шарах разом із зовнішніми можуть викликати руйнування матеріалу в процесі експлуатації. З іншого боку, створення на поверхні залишкових напружень стиснення ускладнює утворення тріщин та значно (іноді в 2-3 рази) збільшує міцність деталей.

Тому і викликає інтерес визначення величини, знаку та розподілу залишкових напружень у деталях та конструкціях неруйнівними методами, зокрема рентгенівським методом.

Оскільки залишкові напруження характеризуються однорідним стисканням або розтягуванням ґратки, то вони призводять до однорідної зміни міжплощинних відстаней на величину Δd_{hkl} , і як наслідок, до зміщення інтерференційних максимумів на кут $\Delta\theta_{hkl}$. Для того щоб отримати величину цього зміщення, продиференціюємо рівняння Вульфа-Бреггів:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

$$2\Delta d_{hkl} \sin \theta_0 + 2d_{0hkl} \cos \theta_0 \Delta\theta_{hkl} = 0 \Rightarrow \Delta d_{hkl} \sin \theta_0 = -d_{0hkl} \cos \theta_0 \Delta\theta_{hkl} \Rightarrow$$

$$\Delta\theta_{hkl} = -\frac{\Delta d}{d_0} \operatorname{tg} \theta_0 = -\frac{d-d_0}{d_0} \operatorname{tg} \theta_0 = -\varepsilon \operatorname{tg} \theta_0, \quad (3.1)$$

де d і d_0 – міжплощинні відстані площин (hkl) в напруженому та ненапруженому станах; ε – відносна деформація.

Таким чином, експериментально задача аналізу зводиться до точного визначення міжплощинних відстаней.

Якщо циліндричний зразок розтягнутий під дією осьового навантаження F , і до розтягу його довжина була l_0 , а площа поперечного перерізу S , то напруження $\sigma = \frac{F}{S}$ викликає пружну деформацію $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0}$, що визначається законом Гука

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}, \quad (3.2)$$

де E – модуль нормальної пружності (модуль Юнга).

Діаметр зразка при цьому зменшується на величину $\Delta D = \mu \varepsilon D_0$. Таким чином, деформація вздовж діаметра $\frac{\Delta D}{D_0} = -\mu \varepsilon$, де μ – коефіцієнт Пуассона.

Очевидно, що у випадку однорідної деформації, відносна зміна міжплощинних відстаней дорівнює відносній деформації зразка. Тому, якщо рентгенографічно визначити Δd в напрямку нормальному до навантаження, то отримаємо:

$$\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{\Delta D}{D_0} = -\mu \varepsilon, \text{ але } \varepsilon = \frac{\sigma}{E} \Rightarrow \frac{\Delta d}{d_0} = -\frac{\mu \sigma}{E} \quad (3.3)$$

Поеднаємо вирази (3.1) та (3.3) і отримаємо формулу для розрахунку залишкових напружень у випадку одноосного напруженого стану. З виразу

$$(3.3): \sigma = -\frac{E \frac{\Delta d}{d_0}}{\mu}. \text{ З виразу (3.1): } -\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{\Delta \theta}{\operatorname{tg} \theta_0} = \Delta \theta \operatorname{ctg} \theta_0.$$

Тоді

$$\sigma = \frac{E \operatorname{ctg} \theta_0 \cdot \Delta \theta}{\mu}. \quad (3.4)$$

3.2. Метод $\sin^2 \psi$

У більшості випадків напружений стан у виробках є об'ємним. Як впливає з теорії пружності, напружений стан визначається трьома головними нормальними напруженнями σ_1 , σ_2 , σ_3 , що діють у трьох головних напрямках. Зв'язок деформацій в цих напрямках з напруженнями дається системою рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1}{E} [\sigma_1 - \mu(\sigma_2 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{E} [\sigma_2 - \mu(\sigma_1 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_3 &= \frac{1}{E} [\sigma_3 - \mu(\sigma_1 + \sigma_2)] \end{aligned} \right\} \quad (3.5)$$

При однорідній пружній деформації сферичний елемент об'єму ізотропного тіла деформується в еліпсоїд, а деформація в напрямку, що складає кути ψ і φ з ε_1 та ε_2 , дорівнює:

$$\varepsilon_{\psi, \varphi} = \varepsilon_1 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi + \varepsilon_2 \sin^2 \psi \sin^2 \varphi + \varepsilon_3 \cos^2 \psi, \quad (3.6)$$

де ψ – кут між цим напрямком та нормаллю до поверхні; φ – азимутальний кут, що вимірюється в площині поверхні від деякого довільного напрямку (Рис. 3.1)

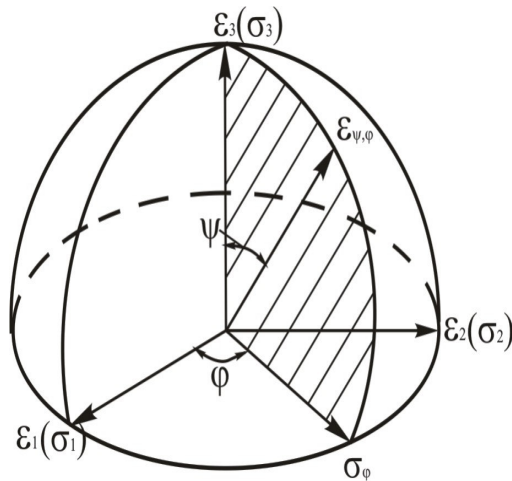


Рис.3.1 Залежність відносної деформації від напрямку

Аналогічно, напруження в тому ж напрямку дорівнює:

$$\sigma_{\psi, \varphi} = \sigma_1 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \psi \sin^2 \varphi + \sigma_3 \cos^2 \psi.$$

На поверхні тіла, тобто для плосконапруженого стану $\psi = 90^\circ \Rightarrow \sigma_\varphi = \sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi$. При рентгенографічному визначенні макронапружень глибина шару, який аналізується, дорівнює декільком десятків мікрметрів. Тому достатньо точно можна вважати, що в цьому тонкому приповерхневому шарі напружений стан плоский, як і на самій поверхні.

Підставивши у (3.6) значення ε з (3.5) і враховуючи, що $\sigma_3 = 0$, отримаємо:

$$\varepsilon_{\psi,\varphi} = \frac{(1+\mu)\sigma_\varphi \sin^2 \psi}{E} - \frac{\mu(\sigma_1 + \sigma_2)}{E} \quad (3.7)$$

При $\psi = 0$

$$\varepsilon_{\psi=0,\varphi} = \varepsilon_\perp = -\frac{\mu(\sigma_1 + \sigma_2)}{E} = \varepsilon_3 \quad (3.8)$$

Таким чином, для визначення суми головних напружень $\sigma_1 + \sigma_2$, з виразу (3.8) необхідно виміряти деформацію вздовж нормалі до поверхні зразка, а для знаходження напружень в певному напрямку σ_φ необхідно знайти $\varepsilon_{\psi,\varphi}$ при декількох значеннях ψ ($\varphi = const$) і побудувати залежність $\varepsilon_{\psi,\varphi} = f(\sin^2 \psi)$ (метод $\sin^2 \psi$). Тоді відрізок, що відтинається на осі $\varepsilon_{\psi,\varphi}$ буде рівним $\varepsilon_3 = -\mu(\sigma_1 + \sigma_2) \frac{1}{E}$, а тангенс кута нахилу дозволить знайти σ_φ (Рис. 3.2).

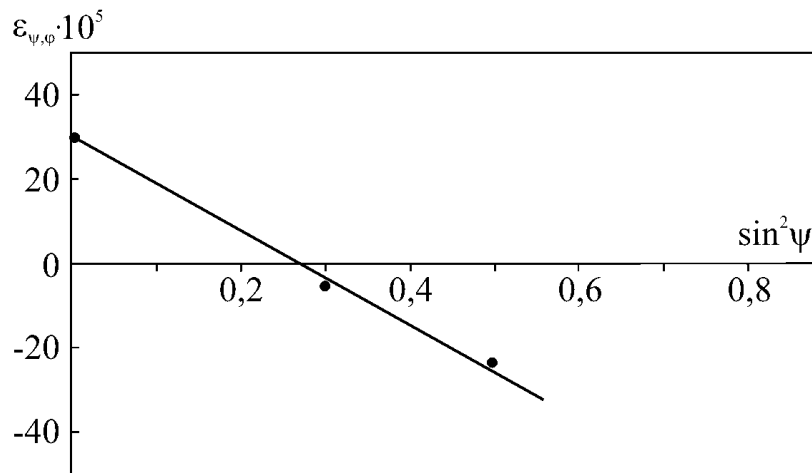


Рис.3.2 Побудова графіку в методі $\sin^2 \psi$

Питання для самоперевірки

1. До яких змін призводить наявність механічних напружень в поверхневих шарах матеріалів (макронапружень)?
2. У якому напрямку будуть зміщені дифракційні максимуми при наявності розтягуючих напружень?
3. У чому сутність метода $\sin^2 \psi$?
4. У чому полягає відмінність між впливами на дифракційну картину макронапружень та диспергізації зерен?

Тема 4. Рентгенографічний аналіз переважних орієнтувань

План:

- 4.1 Класифікація текстур
- 4.2 Аналіз аксіальної текстури
- 4.3 Поліусні фігури
- 4.4 Побудова поліусних фігур прокатки

4.1 Класифікація текстур

Фізична нееквівалентність різних напрямків в певному об'ємі, в якому виникають, ростуть та деформуються кристали, призводить до порушення невпорядкованості в їх орієнтуванні, виникають певні **переважні кристалографічні орієнтування**. Наприклад, кристали алюмінію та міді при твердінні з розплаву ростуть орієнтуючись напрямком $\langle 100 \rangle$ вздовж напрямку тепловідводу. В тягнутому алюмінієвому дроті кристали орієнтуються напрямком $\langle 111 \rangle$ вздовж напрямку протягування.

Переважні орієнтування, часто називають **текстурами**. Той напрямок у виробі, паралельно якому встановлюється певний кристалографічний напрямок у кристалі, називають **віссю орієнтування** (напрямок тепловідводу, напрямок протяжки). Кристалографічний напрямок, що встановлюється паралельно осі орієнтування, називають **віссю текстури**.

Ізотропність фізичних властивостей полікристалічних матеріалів порушується при наявності текстури (магнітні та механічні властивості катаних сталей вздовж та перпендикулярно напрямку прокатки). Тому часто необхідно встановити та класифікувати текстуру. Текстуру можна класифікувати у відповідності із симетрією просторового розподілу орієнтувань зерен.

Аксіальна або осьова текстура характеризується тим, що кристалографічно рівноцінні напрямки $\langle uv\omega \rangle$, які називаються віссю текстури, у всіх зернах паралельні осі орієнтування. Таким чином, зерна матеріалу з осьовою текстурою приймають у просторі такі орієнтування, які можна одержати обертаючи один кристал вздовж осі текстури. Така текстура зустрічається в тягнутому дроті, зливках.

Текстура конусного волокна або спіральна текстура характеризується тим, що напрямки $\langle uv\omega \rangle$ утворюють навколо осі орієнтувань конічну поверхню з напівкутом при вершині φ . Якщо $\varphi = 0$ то текстура є аксіальною, при $\varphi = 90^\circ$ **текстуру називають кільцевою**. Таку текстуру можуть мати плівки напиленого на циліндричні вироби металу.

Текстура прокатки характеризується тим, що певні напрямки $\langle uv\omega \rangle$ та площини $\{hkl\}$ у всіх зернах паралельні. Така текстура зустрічається у листових прокатаних матеріалах.

4.2 Аналіз аксіальної текстури

На рентгенограмі, знятій від зразка з аксіальною текстурою, замість рівномірно затемнених (на фотоплівці) інтерференційних кілець утворюються окремі інтерференційні текстурні максимуми (Рис. 4.1). Як було показано раніше, вузол HKL оберненої ґратки полікристала являє собою сферу радіусом $\frac{1}{d_{hkl}}$.

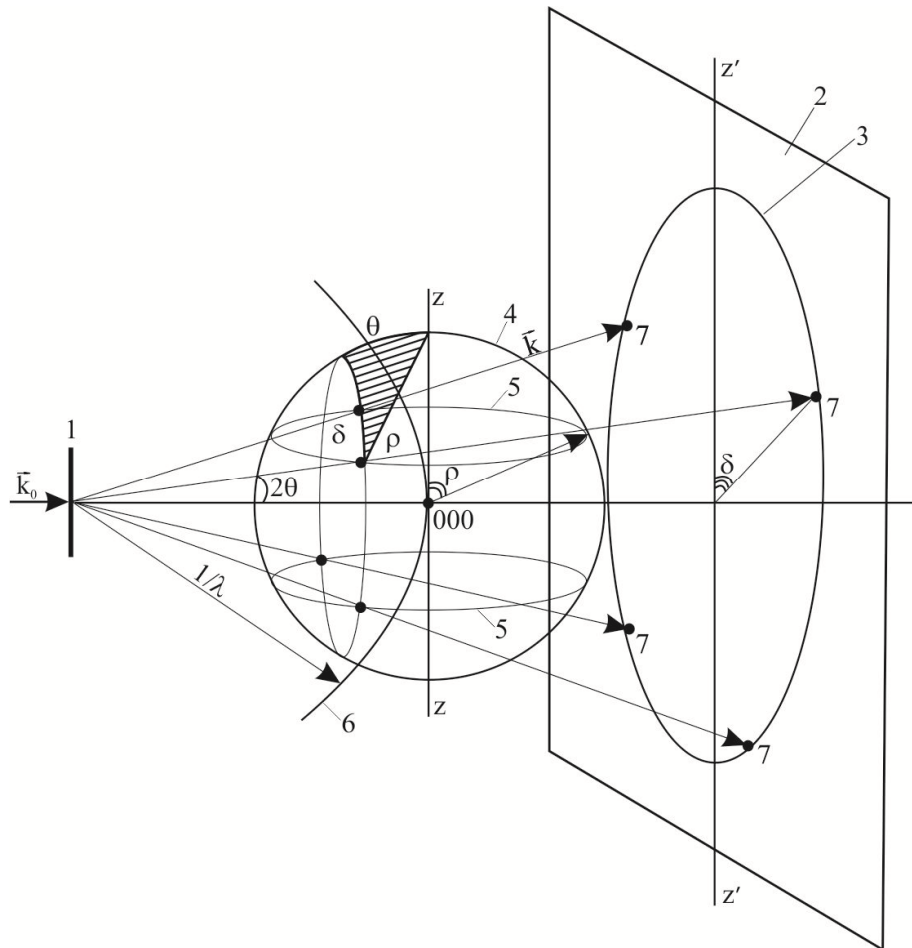


Рис. 4.1 Схема утворення рентгенограми у випадку ідеальної аксіальної текстури: 1 – вісь дроту; 2 – плівка; 3 – дебаєвське кільце; 4 – сфера – вузол оберненої ґратки нетекстурованого матеріалу; 5 – вузол оберненої ґратки матеріалу з ідеальною аксіальною текстурою; 6 – сфера Евальда; 7 – текстурні максимуми

Але при наявності аксіальної текстури анізотропія у розподілі орієнтувань призводить до того, що вузол оберненої ґратки перетворюється в систему паралельних кіл, число яких дорівнює кількості різних за значенням кутів ρ , що утворені різними площинами $\{hkl\}$ з віссю текстури $\langle uv\omega \rangle$. Сфера Евальда перетне вузол HKL оберненої ґратки не по колу, а тільки в точках і на рентгенограмі матеріалу з аксіальною текстурою, одержаною методом прямої

зйомки, на місці дебаєвського кільця залишаються тільки дужки, довжина яких тим менша, чим менше розсіювання текстури. Ці дужки називають текстурними максимумами.

Якщо позначити через δ кут між напрямком на центр текстурного максимуму та проекцією осі орієнтування (осі текстури) на плівку, то можна записати:

$$\cos \rho = \cos \theta \cos \delta \quad (4.1)$$

Таким чином аналіз аксіальної текстури потребує розрахунку кута θ за відомими λ та параметром кристалічної ґратки. Наприклад, для кубічних кристалів $\sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a}$, і для випадку прямої зйомки на плоску плівку $\text{tg } 2\theta = \frac{D}{2A}$, де D – відстань між симетричними дугами; A – відстань від зразка до плівки (Рис. 4.2).

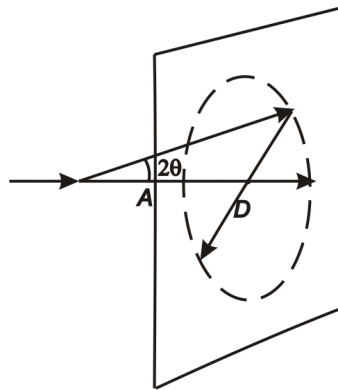


Рис. 4.2 Визначення кута θ

За рентгенограмою можна визначити значення кутів δ для відбивань від площин з відомими індексами $\{hkl\}$ під кутом θ (Рис. 4,3). Знаючи θ та δ з формули (4.1) знаходять ρ . Подальший аналіз зводиться до визначення індексів осі текстури $\langle uv\omega \rangle$, використовуючи спеціальні таблиці або відомий вираз для знаходження кута між двома напрямками. Наприклад, для кубічних кристалів кут ρ між нормаллю до площин $\{hkl\}$ та напрямком $[uv\omega]$:

$$\cos \rho = \frac{uh + vk + l\omega}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \sqrt{u^2 + v^2 + \omega^2}} \quad (4.2)$$

Для відомих hkl підбирають такі значення $uv\omega$, щоб $\cos \rho$ з виразу (4.2) наближався до значення визначеного експериментально з співвідношення (4.1).

Як правило, аналіз виконують за двома першими лініями з різними (hkl) незалежно, щоб однозначно знайти індекси осі текстури $\langle uv\omega \rangle$. Ступінь досконалості текстури $\Delta\rho$ можна визначити за напівшириною текстурних максимумів $\Delta\delta$ (Рис. 4.3). Для цього продиференціюємо вираз (4.1) по ρ та по δ :

$$-\sin \rho d\rho = -\cos \theta \sin \delta d\delta, \quad d\rho = \frac{\cos \theta \sin \delta}{\sin \rho} d\delta \Rightarrow$$

$$\Delta\rho = \frac{\cos \theta \sin \delta}{\sin \rho} \Delta\delta \quad (4.3)$$

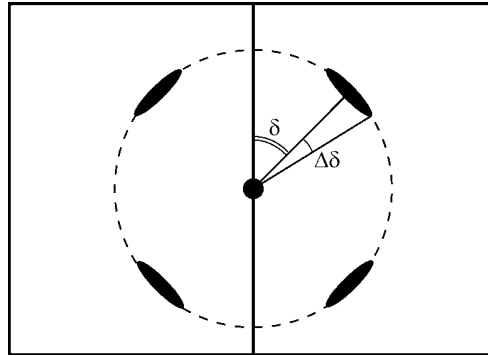


Рис. 4.3 Визначення ступеню досконалості текстури

Аналіз аксіальної текстури доцільно проводити за лініями з малими індексами, оскільки вони досить інтенсивні та із-за малого числа можливих кутів ρ між площинами та віссю текстури. Це особливо важливо, якщо ступінь досконалості текстури мала. При великій кількості значень ρ , текстурні максимуми перекриваються і кільце стає суцільним.

4.3. Полюсні фігури

Як правило для аналізу переважних орієнтацій використовують полюсні фігури. **Полюсною фігурою** полікристалічної речовини називається стереографічна проекція нормалей (полюсів) до атомних площин (hkl) , побудована для всіх кристалітів даного полікристала (Рис. 4.4).

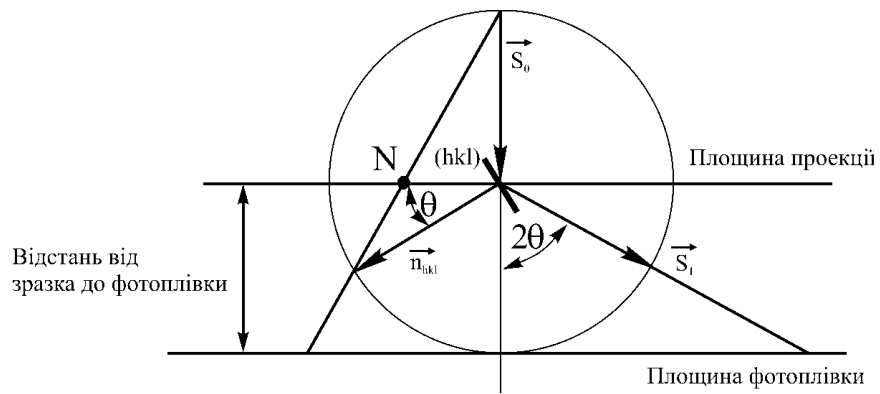


Рис. 4.4 Побудова стереографічної проєкції (точка N) для площини (hkl) певного кристалу

У випадку відсутності текстури, будь-які орієнтування площин (hkl) різних кристалітів рівномірні (Рис. 4.5).



Рис. 4.5 Рівномірний розподіл полюсів по площині проєкцій при відсутності текстури

При наявності текстури, площини (hkl) різних кристалітів орієнтуються певним чином. В цьому випадку круг проєкцій буде покритий полюсними площинами (hkl) нерівномірно (Рис. 4.6 - 4.7).

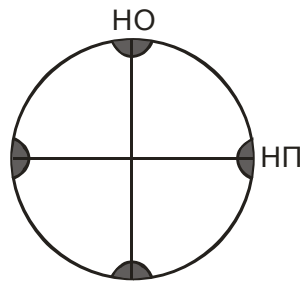


Рис. 4.6 Приклад полюсної фігури у випадку відсутності ступенів вільності

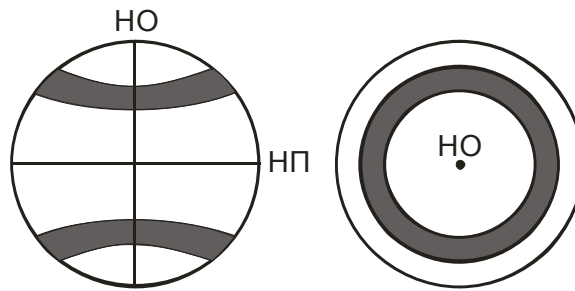


Рис. 4.7 Текстура волокна (одна ступінь вільності)

У випадку відсутності ступенів вільності та при ідеальній текстурі, полюси розташовувалися б на крузі проекції тільки у певних точках, або на відрізках дуги при одному ступені вільності. В реальних умовах при наявності розсіювання текстури (неідеальна текстура) точки та відрізки дуги розмиваються.

Орієнтування визначають за одержаними полюсними фігурами за допомогою стандартних проекцій. Для цього накладають полюсну фігуру на різні стандартні проекції і обертають добуваються того, щоб максимуми полюсної фігури співпадали з виходами нормалей на стандартній проекції від площин з тими індексами (hkl), для яких побудована дана полюсна фігура.

У випадку співпадання, індекси центральної плями даної стандартної проекції будуть представляти індекси атомної площини, паралельної до площини прокатки. Індекси на крузі проекції, що співпадають з виходом осей $НО$ та $НП$, є індексами напрямків у ґратці, що співпадають відповідно з напрямками вздовж та перпендикулярно прокатці.

4.4. Побудова полюсних фігур прокатки

Одним з методів побудови полюсних фігур є метод побудови за допомогою текстурдифрактометра на проходження або на відбивання. Детальніше розглянемо метод відбивання.

Для одержання полюсної фігури (hkl) плоску поверхню прокатаного зразка встановлюють під кутом θ , який відповідає співвідношенню Вульфа-Бреггів $2d \sin \theta = n\lambda$ для даної (hkl) речовини (Рис. 4.8). За нульове положення зразка ($\alpha = 0$) вибирають таке, при якому нормаль до його поверхні HN знаходиться в площині гоніометра – площині падаючого та відбитого променів та утворює однаковий кут із падаючим та відбитим променями. В цьому випадку нормаль до площин кристаликів, які беруть участь у відбиванні N_{hkl} , є паралельною до HN (N_{hkl} співпадає із центром круга проекцій). Якщо повернути зразок на кут α відносно осі гоніометра (вісь O перпендикулярна до площини рисунка), то нормаль до поверхні зразка HN перейде в положення HN' і у відбиваюче положення потраплять площини (hkl) повернуті відносно площини

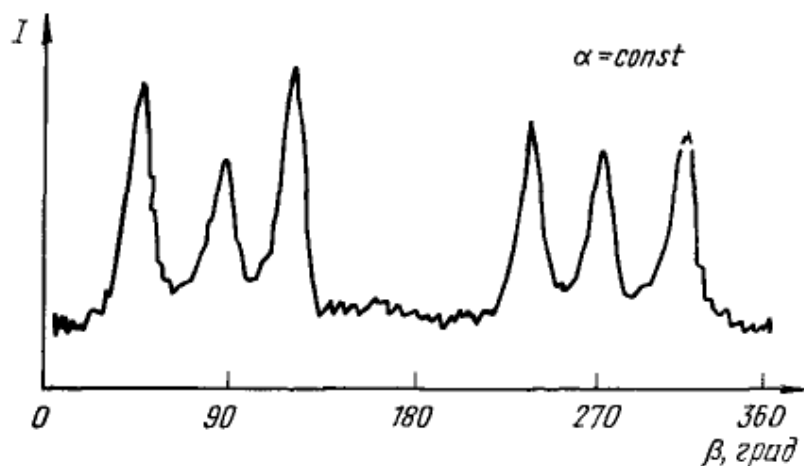


Рис. 4.9 Крива $I(\beta)$, отримана на текстурдифрактометрі

Для нетекстурованого зразка, при зміні β ($\alpha = const$) дифракційна крива являла б собою горизонтальну лінію. Максимуми дифракційних кривих, що відповідають текстурним максимумам, повинні бути симетричними відносно напрямку прокатки, тобто інтенсивності на даній кривій при $\alpha = const$ для $\beta = 0, 180^\circ$ та $\beta = 90^\circ, 270^\circ$ повинні бути рівними. Рівними повинні бути інтенсивності і для кутів $0 + \beta_k$ та $0 - \beta_k$, або $90 + \beta_k$ та $90 - \beta_k$.

Значення $I(\alpha, \beta)$ наносять на полярну сітку (у вигляді ізоліній), центр якої співпадає з проекцією нормалі до площини прокатки, а вертикальний діаметр – з напрямком прокатки. Через точки з близькою інтенсивністю проводять ізолінії, окреслюючи на полюсній фігурі області згущення нормалей.

Полюсна фігура може бути побудована в одному квадранті кальки (Рис. 4.10), яку накладають на радіальну сітку. Одержану картину відображають симетрично відносно ліній $НП$ та $ПП$ і аналіз виконують за допомогою стандартних проєкцій.

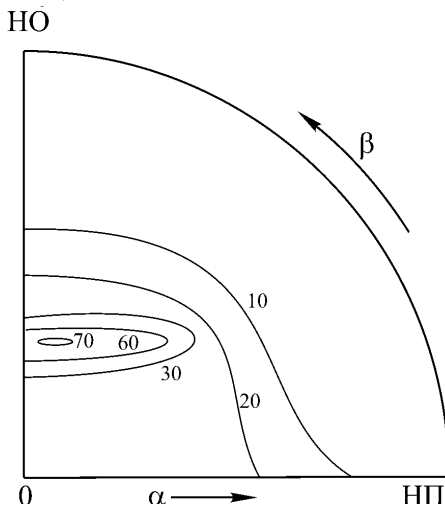


Рис. 4.10 Приклад полюсної фігури

Питання для самоперевірки

1. Що називають текстурою?
2. Що називають віссю орієнтування та віссю текстури?
3. Які бувають типи текстури?
4. В яких випадках може виникати текстура?
5. Що називають полюсною фігурою?
6. Як впливає на фізичні властивості матеріалів наявність текстури?

Тема 5 Нейтронографічні методи дослідження структури речовини

План:

- 5.1 Будова та характеристики нейтронографів
- 5.2 Приклади застосування дифракції нейтронів

5.1 Будова та характеристики нейтронографів

В якості джерел теплових нейтронів використовують атомні реактори. Пучок нейтронів вирізається коліматором довжиною 50 – 150 см, вставленим в отвір у захисній оболонці реактора. Оскільки потік теплових нейтронів має безперервний спектр швидкостей, а значить, і довжин хвиль, пучок монохроматизують шляхом відбивання від кристалу. Найбільшу світлосилу мають монохроматори з берилію, але оскільки досить важко виростити великі монокристали берилію, часто застосовують свинцеві монокристали. Із суцільного спектра вирізають інтервал довжин хвиль приблизно 0,015 нм, що на два порядки перевищує спектральну ширину рентгенівського спектра (10^{-4} нм). Велика ширина спектру монохроматизованого пучка нейтронів не дозволяє вимірювати періоди ґратки нейтронографічним методом з точністю, більшою ніж 0,01 нм.

Інтенсивність монохроматизованого пучка нейтронів, яка складає біля 1% від ітенсивності вихідного іпучка, що падає на монохроматор, дорівнює приблизно 10^6 нейтронів на 1 см^2 за хвилину. Для порівняння, на зразок в електроннографі потрапляє за хвилину біля 10^{13} електронів, а при структурному рентгеноаналізі 10^{10} рентгенівських квантів.

Зразки для нейтронографічних досліджень у зв'язку з малим ефективним перерізом атома при розсіюванні нейтронів повинні бути не менше декількох міліметрів товщиною. Розсіяні зразком нейтрони реєструються за допомогою лічильника, заповненого фтористим бором BF_3 , що містить значну кількість ізоотопу B^{10} . Ядро ізоотопу B^{10} здатне приєднувати повільні нейтрони, зазнаючи після приєднання α -розпаду за формулою $\text{B}^{10} + n \rightarrow \text{Li}^7 + \alpha$. При цьому α -частинки викликають іонізаційний ефект, що призводить до виникнення електричних розрядів. Для того щоб лічильник реєстрував до 70-80%

нейтронів, його роблять довжиною 50-60 см. Разом із захистом (парафін, карбід бору та свинець) лічильник має масу близько 100 кг, а все устаткування для нейтронографічного дослідження – декілька тонн. Навіть при максимальному використанні інтенсивності нейтронного пучка, що йде від дуже потужного реактора, число розрядів у лічильнику при дифракційних дослідженнях полікристалів не перевищує декількох сотень за хвилину. Для побудови досить точної інтерференційної кривої на кожну точку потрібно відрахувати декілька тисяч розрядів. Тому дифракційна крива для нейтронного розсіювання будується повільно. При роботі на потужному реакторі інтервал кутів θ від 0 до 45° вдається дослідити за 12 годин, але іноді на цю роботу йде біля 100 годин.

5.2 Приклади застосування дифракції нейтронів

Найбільш суттєві області використання нейтронографії в металознавстві пов'язані з особливостями атомної функції розсіювання нейтронів.

1. **За допомогою нейтронної дифракції вдається визначити розташування дуже легких атомів в сполуках, що містять важкі атоми.** У цьому випадку не дає результатів не тільки рентгенографічний, а й електроннографічний метод.

Наприклад, за допомогою нейтронографії були одержані важливі данні при дослідженнях збагачених воднем гідридів важких металів – цирконію, гафнію та торію. В цих фазах атоми металу утворюють гранецентровану гратку. Якщо вміст водню не перевищує того, що відповідає формулі $MeH_{1.7}$ ($Me - Zr, Hf, Th$), то ця гратка – кубічна; при наближенні до формули MeH_2 , вона спотворюється та стає тетрагональною зі співвідношенням осей $\frac{c}{a} \approx 0,9$.

Виходячи із загальних положень кристалохімії, Хегг (Hagg) висунув гіпотезу, що в гідридах з кубічною граткою атоми водню розташовані в тетраедричних порах між атомами металу, а у фазах MeH_2 вони парами розташовані в октаедричних порах.

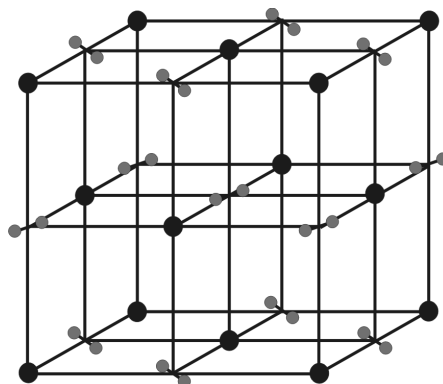


Рис. 5.1 Пари атомів водню в октаедричних порах гратки гідридів металів MeH_2

Ні рентгенівські, ні електроннографічні методи не змогли підтвердити або спростувати цю гіпотезу. Відношення інтенсивності двох сусідніх дифракційних максимумів на інтерференційній кривій виражається формулою:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{|S_2|^2}{|S_1|^2} \cdot \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{\sin^2 \theta_1 \cos \theta_1}{\sin^2 \theta_2 \cos \theta_2}, \quad (5.1)$$

де $|S_2|^2$ – структурний множник інтенсивності; P – множник повторюваності; $\frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ – кутовий множник інтенсивності для нейтронів.

Для перевірки висунутої гіпотези розглянемо розсіювання нейтронів дейтеридом гафнію HfD_2 . Якщо співставляти максимуми (111) та (200), то кутовим множником можна знехтувати, $P_{(111)} = 8$, $P_{(200)} = 4$. Щоб знайти структурні амплітуди, запишемо базис у двох варіантах: 1) для структури, в якій атоми розташовуються парами в октаедричних порах та 2) атоми дейтерію розташовані в тетраедричних порах. Базис для Hf у випадках 1) та 2): $[[000]]$, $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]]$, $[[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]]$, $[[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$. Центри пор у першому випадку: $[[00\frac{1}{2}]]$, $[[0\frac{1}{2}0]]$, $[[\frac{1}{2}00]]$, $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$, а у другому: $[[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]]$, $[[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}]]$, $[[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}]]$, $[[\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}]]$, $[[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}]]$, $[[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}]]$, $[[\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}]]$, $[[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]]$.

Розрахуємо значення структурного множника для обох випадків за формулою:

$$|S|^2 = \left\{ \sum_{j=1}^q b_j \cos 2\pi(m_j H + p_j K + q_j L) \right\}^2 + \left\{ \sum_{j=1}^q b_j \sin 2\pi(m_j H + p_j K + q_j L) \right\}^2 \quad (5.2)$$

Випадок 1:

а) відбивання від площин (111):

$$\begin{aligned} |S_{(111)}|^2 &= \{b_{Hf}(\cos(0) + 3\cos 2\pi) + 2b_D(3\cos \pi + \cos 3\pi)\}^2 + \\ &+ \{b_{Hf}(\sin(0) + 3\sin 2\pi) + 2b_D(3\sin \pi + \sin 3\pi)\}^2 = \\ &= \{4b_{Hf} - 4(2b_D)\}^2 = 16(b_{Hf} - 2b_D)^2 = 16(0.88 - 2 \cdot 0.65)^2 \approx 2.8, \end{aligned}$$

де $b_D = 0,62 \cdot 10^{-12}$ см, $b_{Hf} = 0,88 \cdot 10^{-12}$ см – амплітуда розсіювання дейтерієм та гафнієм.

б) відбивання від площин (200):

$$\begin{aligned} |S_{(200)}|^2 &= \{b_{Hf}(\cos(0) + \cos 2\pi + \cos 2\pi + \cos(0)) + 2b_D(2\cos(0) + 2\cos 2\pi)\}^2 + \\ &+ \{b_{Hf}(2\sin(0) + 2\sin 2\pi) + 2b_D(2\sin(0) + 2\sin 2\pi)\}^2 = 16(b_{Hf} + 2b_D)^2 \approx 76, \end{aligned}$$

$$\frac{I_{200}}{I_{111}} = \frac{4 \cdot 76}{8 \cdot 2,8} \approx 13,2.$$

Випадок 2:

$$(111) - |S|_{(100)}^2 = 16b_{Hf}^2 = 12,3;$$

$$(200) - |S|_{(200)}^2 = 16(2b_D - b_{Hf})^2 = 2,72,$$

$$\frac{I_{200}}{I_{111}} = \frac{4 \cdot 2,72}{8 \cdot 12,3} \approx 0,11.$$

Оскільки експериментально встановлено, що лінія (200) має набагато меншу інтенсивність ніж (111), то справедливим є другий випадок, тобто атоми дейтерію або водню в гідридах важких металів (Hf, Zr, Th...) розташовуються в тетраедричних порах ГЦК ґратки. Аналогічно встановлено розташування атомів вуглецю в аустеніті. Співвідношення амплітуд розсіювання нейтронів вуглецем та залізом – b'_c , b'_{Fe} , дорівнює:

$$\frac{b'_c}{b'_{Fe}} = \frac{P_C \cdot b_C}{P_{Fe} \cdot b_{Fe}} = \frac{0,09 \cdot 0,66}{0,91 \cdot 0,98} \approx \frac{0,06}{0,89} \approx 0,07,$$

де P_C – максимальна концентрація вуглецю в аустеніті (~ 9% ат.). Для збільшення відносного внеску вуглецю в розсіювання нейтронів, аустеніт легують марганцем, який має негативну амплітуду розсіювання нейтронів $b_{Mn} = -0,37 \cdot 10^{-12}$ см. При легуванні марганцем, наприклад, до 34% ат.:

$$\frac{b'_c}{b'_{Me}} = \frac{P_C b_C}{P_{Fe} b_{Fe} + P_{Mn} b_{Mn}} = \frac{0,09 \cdot 0,66}{0,57 \cdot 0,96 - 0,34 \cdot 0,37} \approx 0,14.$$

Таким чином, завдяки введенню марганцю в сталь відносний внесок у структурну амплітуду розсіювання вуглецю збільшився удвічі та став відчутним. Аналогічні результати розрахунків, виконані для гідридів Hf, показують, що атом вуглецю розташовується в октаедричних порах ґратки заліза.

Методами нейтронографії вивчені структури сотень сполук, що містять легкі атоми разом із важкими.

2. Нейтронографічний метод дає змогу встановити у кристалі взаємне розташування атомів, які належать до сусідів за періодичною системою, що неможливо при електроннографічних дослідженнях і в деяких випадках є можливим за допомогою рентгенографії. З робіт такого типу найбільш суттєвими є дослідження впорядкованих твердих розчинів.

Наприклад, при впорядкуванні фази FeCo на рентгенограмі з'являються надструктурні лінії, інтенсивність яких дуже низька у порівнянні з основними лініями, що випливає з розрахунку структурних множників. Для основних ліній цієї фази $|S|^2 = 16(Z_{Fe} + Z_{Co})^2 = 16(26 + 27)^2 = 41000$, для надструктурних $|S|_{sup}^2 = 16(Z_{Co} - Z_{Fe})^2 = 16$. Отже надструктурні максимуми на три порядки слабкіші від основних при рентгенографічних та електроннографічних дослідженнях. В

той же час, амплітуди розсіювання нейтронів цими елементами суттєво відрізняються: $b_{Fe} = 0,96 \cdot 10^{-12}$ см; $b_{Co} = 0,28 \cdot 10^{-12}$ см, і

$$\frac{|S|_{\text{sup}}^2}{|S|^2} = \frac{16(0,96 - 0,28)^2}{16(0,96 + 0,28)^2} = \frac{0,34}{1,54} \approx 0,2. \text{ Отже, надструктурні максимуми лише у}$$

декілька разів менші від основних.

Нейтронографічний метод застосовувався при дослідженні впорядкування в сплавах Cr-Ni-Fe, структури χ -фази системи Fe-Cr-Mo із впорядкованим розташуванням атомів в ґратці типу α -Mn. Залізо та хром розсіюють рентгенівське випромінювання майже однаково, в той час як амплітуди розсіювання нейтронів суттєво відрізняються ($b_{Fe} = 0,96 \cdot 10^{-12}$ см, $b_{Cr} = 0,35 \cdot 10^{-12}$ см). Нейтронографічним методом досліджувались фази в системах Ni-V, Fe-V, Mn-Cr.

3. Особливе місце займає нейтронографічне дослідження феромагнетиків, антиферомагнетиків і парамагнітних речовин. **Завдяки наявності магнітного моменту (спіну) нейтрони розсіюються не тільки внаслідок їх взаємодії з ядрами, але й внаслідок магнітної взаємодії з електронними оболонками, що мають некомпенсовані спіни.** За інтенсивністю такого магнітного розсіювання можна судити про величину магнітних моментів атомів. Якщо магнітні моменти пари сусідніх атомів або іонів одного й того ж елемента з некомпенсованими спінами антипаралельні (антиферомагнетик), то ці атоми розсіюють нейтрони з різними амплітудами. Вони ведуть себе так, наче належать різним хімічним елементам або ізотопам. Таким чином, наприклад, в оксиді марганцю MnO з ґраткою типу NaCl наявні три типи частинок, що по різному розсіюють нейтрони: іони O^{2-} та два сорти іонів Mn^{2+} . Нижче від точки Кюрі, тобто при впорядкованому розміщенні іонів марганцю з антипаралельними спінами, ці іони утворюють дві вставлені одна в одну «підґратки» – утворюється надструктура з періодом вдвічі більшим, ніж період, що виявляється рентгенографічним методом.

Ця магнітна надструктура призводить до появи антиферомагнітних надструктурних ліній на нейтронограмі.

Питання для самоперевірки

1. Чому може відбуватися дифракція нейтронів?
2. У чому полягають основні недоліки нейтронографічного методу?
3. Чому дифракція рентгенівського випромінювання не дає повної інформації про структуру гідридів металів на відміну від дифракції нейтронів?
4. Чому дифракція рентгенівського випромінювання не дає повної інформації про структуру сплавів елементів, які є сусідами в періодичній системі, на відміну від дифракції нейтронів?
5. Які фактори можуть впливати на закономірності розсіювання нейтронів?

ЛІТЕРАТУРА

Основна:

1. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / Горелик С.С, Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. – М.: МИСИС, 2001.- 328 с.
2. Егоров-Тисменко Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия : учебник / Егоров-Тисменко Ю. К. – М.: КДУ, 2010. - 588 с.
3. Новиков И.И. Металловедение, термообработка и рентгенография / Новиков И.И., Строганов Г. Б., Новиков А.И.– М.: МИСИС, 1994. - 480с.
4. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. Том 3. Методы исследования структурно-фазового состояния / Под общей ред. Б.А. Калина. - М.: МИФИ, 2008. - 808 с.

Додаткова:

1. Иверонова В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей / Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.– М.: Издательство Московского Университета, 1978. – 278 с.
2. Вегман Е.Ф. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография / Вегман Е.Ф., Руфанов Ю.Г., Федорченко И.Н. – М.: Metallurgia, 1990. – 262 с.
3. Баррет Ч.С. Структура металлов / Баррет Ч.С., Масальский Т.Б. – М.: Metallurgia, 1984. - 354 с.
4. Томас Г. Просвечивающая электронная микроскопия / Томас Г., Гориндж М. Дж. – М.: Наука, 1983. –317 с.

Навчальне видання
(українською мовою)

Смоляков Олександр Васильович
Гіржон Василь Васильович

ДИФРАКЦІЙНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Навчальний посібник
для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «бакалавр»
напрямів підготовки «Фізика» та «Прикладна фізика»

Рецензент *О.В. Приходько*
Відповідальний за випуск *В.В. Гіржон*
Коректор *О.Ю. Райна*