

539.2
P88

МИФИ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

А. А. Русаков В. Н. Яльцев



**ФАКУЛЬТЕТ
ТЕХНИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ**

**ОСНОВЫ
РЕНТГЕНОГРАФИИ МЕТАЛЛОВ**

Часть II

Москва 1994

539.2
128

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

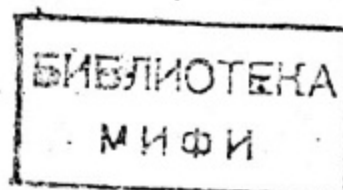
А.А.Русаков В.Н.Яльцев

ОСНОВЫ
РЕНТГЕНОГРАФИИ МЕТАЛЛОВ

Часть II

*Утверждено
редсоветом института
в качестве учебного пособия*

Москва 1994



УДК 548.73:539.26:548.1:669.01(07)

Русаков А. А., Яльцев В. Н. Основы рентгенографии металлов. Ч. II.
М.: МИФИ, 1994.- 60 с.

Пособие является переработанным изданием первой части учебника А.А.Русакова "Рентгенография металлов" (М., Атомиздат, 1977) и состоит из трех частей.

В части II дана теория дифракции рентгеновского излучения.

В III части будут изложены методы рентгеноструктурного анализа: метод Лауэ, метод вращения монокристалла, рентгеновская дифрактометрия поликристаллов, прецизионные определения периодов решетки.

Пособие предназначено для студентов, специализирующихся в области физического материаловедения.

© Московский государственный
инженерно-физический институт
(технический университет), 1994 г.

ISBN 5-7262-0025-X

СОДЕРЖАНИЕ

Раздел IV. ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ, РАССЕЯННЫХ КРИСТАЛЛАМИ	4
Глава 8. Множители интенсивности	4
§ 28. Структурный анализ и преобразование Фурье	5
§ 29. Атомная амплитуда (фурье-трансформанта электронной плотности атома). Атомный множитель	10
§ 30. Интерференционная функция	14
§ 31. Анализ интерференционной функции	16
§ 32. Интерференционное уравнение	17
§ 33. Фактор формы кристалла	19
§ 34. Геометрическая интерпретация интерференционного уравнения. Построение Эвальда	21
§ 35. Рассеяние сложной решеткой. Структурная амплитуда и структурный множитель	26
§ 36. Температурный множитель	34
§ 37. Множитель Лоренца	38
§ 38. Множитель повторяемости	48
§ 39. Множитель поглощения	49
§ 40. Сводные формулы для интегральной интенсивности дифракционных максимумов	51
§ 41. Понятие о динамической теории интерференции ...	52
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	57
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	58

Раздел IV. ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ, РАССЕЯННЫХ КРИСТАЛЛАМИ

Глава 8. МНОЖИТЕЛИ ИНТЕНСИВНОСТИ

Рентгеновские лучи, проходя через кристаллическое вещество, рассеиваются его атомами. Рассеяние происходит на электронных оболочках атомов, которые становятся источниками сферических волн рентгеновских лучей. Интерференция этих волн приводит к возникновению дифракционной картины, интенсивность и геометрия расположения максимумов которой определяются атомной структурой вещества. Таким образом, изучение рентгеновских дифракционных картин позволяет определять атомную структуру кристаллических веществ. Для такого рода исследований необходимо знать теорию интерференции рентгеновских лучей, основные представления которой излагаются ниже.

В начале рассмотрим геометрию дифракционной картины, приняв следующие упрощающие предположения:

падающие рентгеновские лучи строго параллельны и строго монохроматичны;

кристаллическая решетка примитивна;

атомы кристалла неподвижны (пренебрегаем тепловыми колебаниями);

поглощение в кристалле отсутствует;

кристалл имеет идеальное строение (отсутствует мозаичность);

размеры кристалла малы по сравнению с его расстоянием до точки наблюдения;

вторичные волны не взаимодействуют с падающей волной.

Указанные упрощения не вносят изменения в вычисленную геометрию расположения дифракционных максимумов, но сказываются на их интенсивности. Впоследствии мы будем постепенно отказываться от сделанных допущений, вводя различные множители интенсивности, учитывающие влияние перечисленных выше факторов. Теория, не учитывающая взаимодействия между первичным и рассеянным излучением, называется *кинематической* в отличие от *динамической* теории, в которой это взаимодействие учитывается. Динамическая теория

имеет важное значение для дифракции рентгеновских лучей на больших совершенных кристаллах, а также при дифракции электронов и нейтронов.

§ 28. СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ФУРЬЕ

Как известно, существуют два типа дифракции: Френеля (вблизи препятствия, на котором происходит дифракция) и Фраунгофера (на расстояниях, много больших размера препятствия). Для рентгеновских лучей в диапазоне длин волн, используемых в рентгеноструктурном анализе (1\AA) при рассеянии на кристаллах, наблюдается дифракция Фраунгофера в непосредственной близости от объекта.

Пусть кристалл находится в первичном пучке (рис.8.1). Обозначим единичный вектор, расположенный по направлению первичного пучка, через s_0 , а по направлению рассеянного луча - через s . Считаем, что рассеивающая способность элемента объема dV_r , определяемого вектором r , пропорциональна амплитуде рассеяния электроном A_e и количеству электронов в этом объеме, определяемом функцией электронной плотности $\rho(r)$.

Разность хода лучей, рассеянных в направлении s точками O и B , определяется соотношением:

$D = OB' - O'B = rs - rs_0 = (s - s_0, r)$. Разность фаз для этого случая составляет:

$$\delta = (2\pi/\lambda)D = (2\pi/\lambda)(s - s_0, r) = (2\pi/\lambda)S,$$

где вектор $S = (s - s_0)/\lambda$ назовем вектором рассеяния (дифракции).

Уравнение элементарной волны для объема dV_r , расположен-

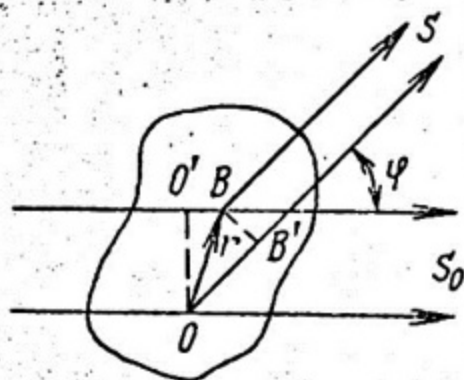


Рис.8.1. К вычислению разности хода лучей, рассеянных разными точками объекта

ного в точке B , имеет вид

$$dA_B = (A_e/R_B) \rho(r) \exp(-2\pi i S r) dv_r, \quad (8.1)$$

где R_B — расстояние от точки B до точки наблюдения, а A_e зависит не только от электронной плотности в точке B , но и от начальной амплитуды A_0 и угла рассеяния φ (через полярizationный множитель Томсона).

Рассеяние до точки наблюдения велико по сравнению с расстояниями между точками объекта и поэтому считаем, что $R_B \approx R_0 \approx R$.

Волны, рассеянные элементами объема объекта, в точке наблюдения можно считать плоскими и параллельными друг другу. При когерентном рассеянии, определяемом равенством длин волн падающего и рассеянного излучения, амплитуды складываются (наблюдается дифракция Фраунгофера). Поэтому в пренебрежении поглощением суммарная амплитуда равна:

$$A(S) = \int_V dA_B = (A_e/R) \int_V \rho(r) \exp(-2\pi i S r) dv_r. \quad (8.2)$$

Так как вектор рассеяния $S = (s - s_0)/\lambda$, то из рис.8.2 следует, что $|S| = 2 \sin \vartheta / \lambda$, где ϑ — половина угла рассеяния φ .

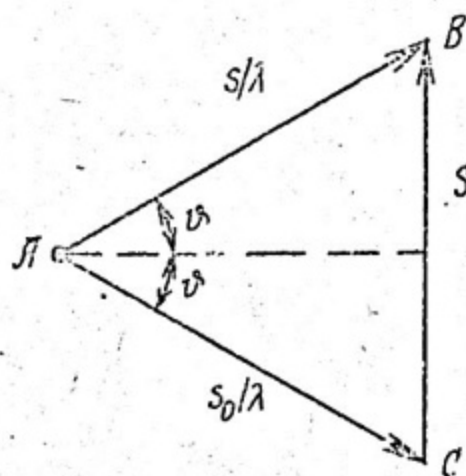


Рис.8.2. Векторный треугольник

Запишем (8.2) в виде:

$$A(S) = (A_e/R) \Phi(S), \quad (8.3)$$

где

$$\Phi(S) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r) \exp(-2\pi i S r) dv_r.$$

Пределы интегрирования здесь распространены на все пространство, так как вне объема объекта $\rho(r) = 0$. Тогда $\Phi(S)$ является интегралом Фурье (дифракционной функцией). Следовательно, амплиту-

да волны $A(S)$, рассеянной объектом, пропорциональна интегралу Фурье от электронной плотности объекта $\rho(r)$.

Из свойств интеграла Фурье следует, что если

$$\Phi(S) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r) \exp(-2\pi iSr) dv_r, \quad (8.4a)$$

то

$$\rho(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(S) \exp(2\pi iSr) dv_S. \quad (8.4б)$$

Здесь $\Phi(S)$ — трансформанта Фурье электронной плотности $\rho(r)$. Формула (8.4a) выражает операцию фурье-анализа и позволяет найти гармонический спектр $\Phi(S)$, если известна функция $\rho(r)$. Формула (8.4б) определяет операцию фурье-синтеза и позволяет найти функцию $\rho(r)$, если известен гармонический спектр $\Phi(S)$.

В формулах (8.4a) и (8.4б) модуль вектора $|r|$ имеет размерность длины L и этот вектор относится к *прямому пространству*, которое называют пространством объекта или r -пространством.

В случае кристалла $r = \sum_1^3 l_j a_j$, где a_1, a_2, a_3 — базисные векторы прямой решетки, l_1, l_2, l_3 — целые числа. Вследствие периодичности расположения атомов в кристалле имеет место равенство $\rho(r) = \rho(r + \sum l_j a_j)$.

Длина вектора S имеет размерность L^{-1} . $S = \sum_1^3 h_j b_j$, где

b_1, b_2, b_3 — базисные векторы обратной решетки, h_1, h_2, h_3 —

дробные числа (в частных случаях могут быть целыми). Вектор \mathcal{S} относится к *обратному пространству*, которое называют \mathcal{S} - пространством, или пространством гармонического спектра.

В дифракционном эксперименте измеряют интенсивность рассеянного излучения:

$$I(\mathcal{S}) = (A_e/R)^2 \Phi(\mathcal{S}) \Phi^*(\mathcal{S}) = (A_e/R)^2 |\Phi(\mathcal{S})|^2 = (A_e/R)^2 L(\mathcal{S}), \quad (8.5)$$

где $L(\mathcal{S})$ - *интерференционная функция*.

Из формулы (8.5) следует, что распределение интенсивности дифракционной картины от объекта определяется через интерференционную функцию $L(\mathcal{S})$ распределением электронной плотности объекта $\rho(r)$. В выражении (8.5) функция $\rho(r)$ является вещественной, а функция $\Phi(\mathcal{S})$ - комплексной. Как видно из (8.4а), $\Phi^*(\mathcal{S})$ является трансформантой от $\rho(-r)$. Поэтому $I(\mathcal{S})$ всегда имеет центр симметрии, т.е. $I(\mathcal{S}) = I(-\mathcal{S})$, вне зависимости от его присутствия или отсутствия в функции $\rho(r)$ (*правило Фриделя*).

В обычном дифракционном эксперименте определяют только модуль $|\Phi(\mathcal{S})|$, а фазы теряются, так как $\Phi(\mathcal{S}) = \pm \sqrt{L(\mathcal{S})} \sim \pm \sqrt{I(\mathcal{S})}$. Поэтому существует *фазовая проблема* - определение фаз α_i , т.е. нахождение $|\Phi(\mathcal{S})| + \alpha$.

Математический аппарат преобразования Фурье играет важнейшую роль в рентгеноструктурном анализе. Особенно полезным является понятие *свертки функций*.

Сверткой двух функций называется выражение

$$y(x) = \int f(u) g(x-u) dv_u. \quad (8.6)$$

Интеграл берется по всему пространству. Сокращенно свертка записывается в виде:

$$y(x) = f(x) * g(x). \quad (8.7)$$

Обе функции входят в свертку совершенно симметрично, т.е.

можно записать:

$$y(\mathbf{x}) = \int f(\mathbf{x} - \mathbf{u}) g(\mathbf{u}) d\mathbf{v}_u. \quad (8.8)$$

В эквивалентности формул (8.7) и (8.8) можно убедиться, если ввести переменную $\mathbf{x} - \mathbf{u} = \mathbf{w}$.

Найдем трансформанту Фурье от свертки $y(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}) * g(\mathbf{x})$:

$$\begin{aligned} Y(\mathbf{S}) &= \int y(\mathbf{x}) \exp(2\pi i \mathbf{S}\mathbf{x}) d\mathbf{v}_x = \\ &= \iint f(\mathbf{u}) g(\mathbf{x} - \mathbf{u}) \exp(2\pi i \mathbf{S}\mathbf{x}) d\mathbf{v}_x d\mathbf{v}_u. \end{aligned}$$

Положим $\mathbf{x} - \mathbf{u} = \mathbf{w}$ и произведем замену переменных: $\mathbf{U} = \mathbf{u}$, $\mathbf{W} = \mathbf{x} - \mathbf{u}$. Так как дифференциальные элементы $d\mathbf{v}_x d\mathbf{v}_u$ и $d\mathbf{v}_U d\mathbf{v}_W$ равны, то

$$\begin{aligned} Y(\mathbf{S}) &= \iint f(\mathbf{U}) g(\mathbf{W}) \exp[2\pi i \mathbf{S}(\mathbf{U} + \mathbf{W})] d\mathbf{v}_U d\mathbf{v}_W = \\ &= \int f(\mathbf{U}) \exp(2\pi i \mathbf{S}\mathbf{U}) d\mathbf{v}_U \int g(\mathbf{W}) \exp(2\pi i \mathbf{S}\mathbf{W}) d\mathbf{v}_W = F(\mathbf{S}) \cdot G(\mathbf{S}). \end{aligned} \quad (8.9)$$

Отсюда следует, что трансформанта свертки является произведением трансформант самих функций. Справедливо и обратное - трансформанта произведения двух функций является сверткой трансформант каждой из функций:

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{S}) &= \int \rho_1(\mathbf{r}) \rho_2(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{S}\mathbf{r}) d\mathbf{v}_r = \\ &= \int \rho_2(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{S}\mathbf{r}) d\mathbf{v}_r \int \Phi_1(\mathbf{S}') \exp(2\pi i \mathbf{S}'\mathbf{r}) d\mathbf{v}_{S'} = \\ &= \int \Phi_1(\mathbf{S}') \Phi_2(\mathbf{S} - \mathbf{S}') d\mathbf{v}_{S'}. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Для свертки $\rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r})$ получим выражение

$$P(\mathbf{u}) = \int \rho(\mathbf{r}) \rho[\mathbf{u} - (-\mathbf{r})] d\mathbf{v}_r = \int \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}) d\mathbf{v}_r, \quad (8.11)$$

где $P(\mathbf{u})$ называется функцией Паттерсона или функцией межатомных векторов. Трансформанта $P(\mathbf{u})$ есть произведение $\Phi(\mathbf{S})$ на трансформанту $\rho(-\mathbf{r})$, т.е. комплексно-сопряженную величину $\Phi^*(\mathbf{S})$. Иначе говоря, трансформанта $P(\mathbf{u}) =$

$$= |\Phi(\mathbf{S})|^2 \sim I(\mathbf{S}).$$

Из теории интегральных преобразований известно соотношение Парсиваля:

$$\int |\rho(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{v}_r = \int |\Phi(\mathbf{S})|^2 d\mathbf{v}_S. \quad (8.12)$$

Поскольку $I(\mathbf{S})$ и $P(u)$ связаны обычным преобразованием Фурье, то $P(\mathfrak{D}) = \rho^2(\mathbf{r}) = \int I(\mathbf{S}) d\mathbf{v}_S$, откуда видно, что интеграл от интенсивности по всему обратному пространству определяется электронной плотностью вне зависимости от ее распределения (кристаллическое, аморфное, жидкое или газообразное вещество).

§ 29. АТОМНАЯ АМПЛИТУДА (ФУРЬЕ-ТРАНСФОРМАНТА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ АТОМА). АТОМНЫЙ МНОЖИТЕЛЬ

Вывод относится к жидким, аморфным и кристаллическим твердым телам. Предполагается, что атом имеет сферическую симметрию и поэтому функция электронной плотности $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$ является только функцией длины вектора \mathbf{r} , а ее трансформанта Фурье будет только функцией длины вектора \mathbf{S} . Предполагаем, что электроны атома рассеивают рентгеновское излучение как свободные.

Направим вектор \mathbf{S} вдоль оси z (рис.8.3). Атомная амплитуда (трансформанта Фурье) имеет вид:

$$f(\mathbf{S}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{S} \mathbf{r}) d\mathbf{v}_r. \quad (8.13)$$

Элемент объема представим в сферических координатах:

$$d\mathbf{v}_r = r^2 \sin^2 \alpha d\alpha d\beta dr.$$

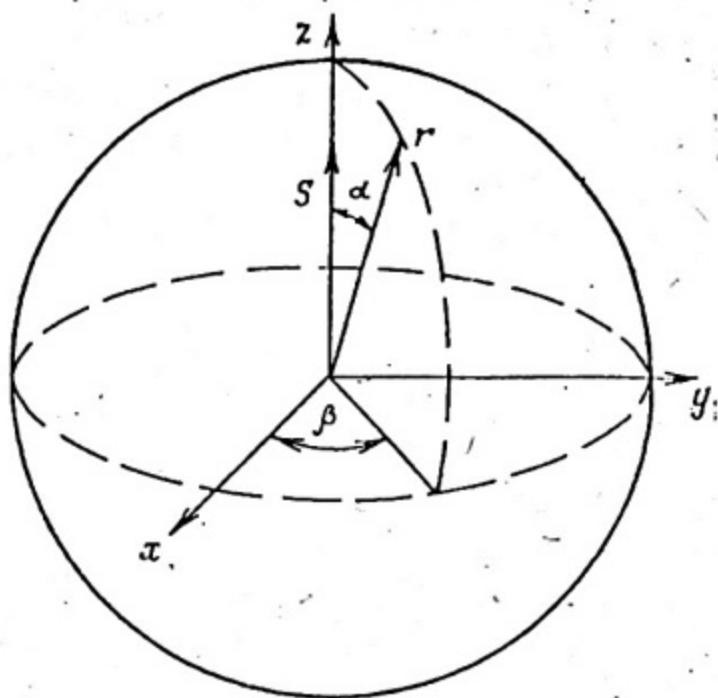
При данном выборе направления \mathbf{S} имеем $\mathbf{S} \mathbf{r} = S r \cos \alpha$.

Для сферически-симметричного атома можно ввести функцию радиального распределения электронной плотности, независящую от направления радиуса-вектора \mathbf{r} : $U(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$, поэтому

$$f(S) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} U(r) \exp(-2\pi i S r) \sin^2 \alpha \, dr \, d\alpha \, d\beta =$$

$$= \frac{1}{4\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} U(r) \exp(-2\pi i S r \cos \alpha) \sin \alpha \, dr \, d\alpha \, d\beta. \quad (8.14)$$

Рис.8.3. К выводу атомной амплитуды



Введем переменную $x = -\cos \alpha$, тогда $dx = \sin \alpha \, d\alpha$. В результате интегрирования имеем

$$f(S) = \int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin(2\pi S r)}{2\pi S r} \, dr. \quad (8.15)$$

Учитываем, что $S = 2 \sin \vartheta / \lambda$ является функцией угла ϑ .

$f(S)$ называется атомной амплитудой, а $f^2(S)$ — атомным множителем (фактором). Следует помнить, что амплитуды рассеяния и интенсивность рассеяния даны в электронных единицах, т.е. выражают отношение этих величин к амплитуде A_e и интенсивности рассеяния $I = A_e^2$ одним электроном.

Зависимость $f(S)$ от $\sin \vartheta / \lambda$ приведена на рис.8.4. При

$$\vartheta = 0 \quad S = 0 \quad \text{и} \quad f(0) = \int_0^{\infty} U(r) dr = Z \quad (Z - \text{число электронов}$$

атома). При увеличении ϑ значения $f(S)$ убывают. Внешние электроны (величина r — большая) дают заметный вклад только при малых ϑ (малых S). Это и позволяет предположить сферическую симметрию атома и не учитывать искажение этой симметрии внешними электронами, участвующими в химической связи в твердом теле.

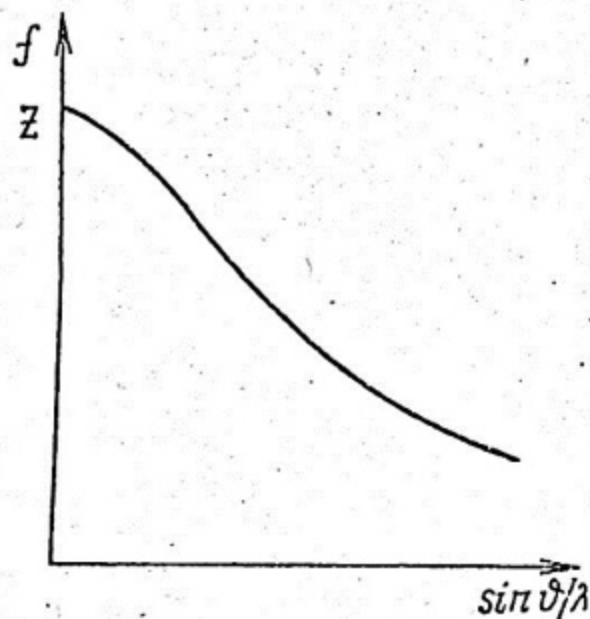


Рис. 8.4. Зависимость атомной амплитуды от $\sin \vartheta / \lambda$

На основании обратимости интеграла Фурье имеем:

$$U(r) = 8 \pi r \int_0^{\infty} S f \sin(2 \pi S r) dS. \quad (8.16)$$

Значения $f(S)$ для всех элементов за tabулированы и их можно найти в справочных изданиях.

При вычислении атомной амплитуды $f(S)$ предполагалось, что рассеяние происходит на свободных электронах и поэтому рассмотрение движения связанного электрона приводит к выводу,

что f является не только функцией длины вектора рассеяния S , но и частоты ν падающего излучения и представляется суммой трех членов:

$$f(S, \nu) = f_0(S) + f'(S, \nu) + i f''(S, \nu), \quad (8.17)$$

где f_0 — трансформанта Фурье электронной плотности атома (рассчитанная без учета связи электрона атома и не зависящая от ν); f' и f'' — дисперсионные поправки, изменяющие существенно свои значения, когда ν приближается к ν_K , отвечающей краю K — скачка поглощения для данного атома, т.е. в области аномального рассеяния.

Величина обеих поправок зависит от частоты (энергии) падающего излучения или обратным образом от длины волны λ или отношения λ/λ_K . Поправка f' является поправкой на аномальное рассеяние (вблизи ν_K всегда отрицательна); поправка f'' учитывает влияние поглощения на величину f_0 и всегда положительна (рис.8.5).

Таким образом, для атомного множителя имеем выражение:

$$f^2(S, \nu) = (f_0(S')) + f'(S, \nu)^2 + (f''(S, \nu))^2. \quad (8.18)$$

Величины дисперсионных поправок известны не очень точно. Они существенно зависят от длины волны λ (от частоты ν или

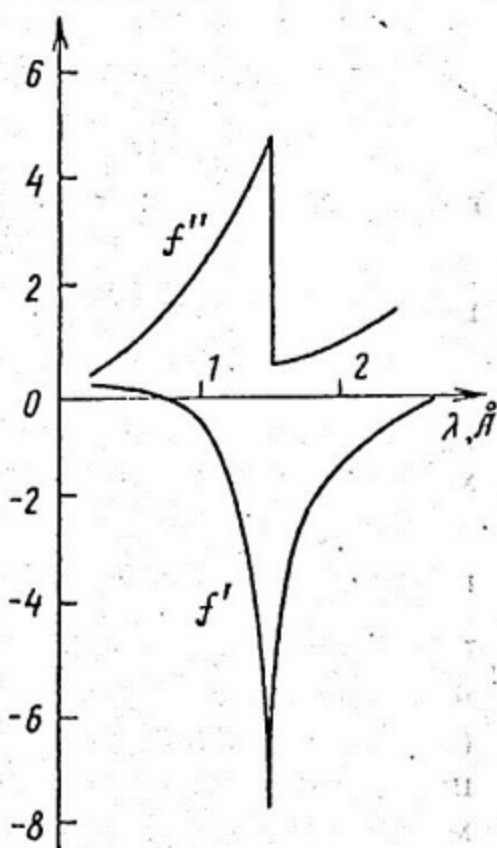


Рис.8.5. Поведение дисперсионных членов f' и f'' для атома Ni вблизи K -края поглощения

энергии E) и мало зависят от угла ϑ . При малых ϑ f_0 велико и влияние f' и f'' незначительно; это влияние увеличивается с ростом ϑ из-за снижения f_0 . В этом случае в табличные значения следует вносить поправки на f' и f'' .

§ 30. ИНТЕРФЕРЕНЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ

В идеальном бесконечном кристалле функция электронной плотности является периодической:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho\left(\mathbf{r} + \sum_1^3 l_j \mathbf{a}_j\right),$$

где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — базисные векторы прямой решетки, l_1, l_2, l_3 — целые числа. Точки, определяемые векторами $\mathbf{r}_l = \mathbf{r} + \sum_1^3 l_j \mathbf{a}_j$, являются гомологичными (физически эквивалентными) и представляют собой узлы прямой пространственной решетки, характеризующей данный кристалл.

Пусть кристалл с примитивной решеткой имеет форму параллелепипеда с размерами: $L_1 = N_1 a_1, L_2 = N_2 a_2, L_3 = N_3 a_3$, где N_1, N_2, N_3 — число узлов по главным кристаллографическим направлениям. Считаем, что кристалл имеет идеальное строение (мозаичность отсутствует), атомы в кристалле неподвижны и их центры находятся в узлах решетки, а падающий пучок строго монохроматичен и параллелен.

Амплитуда рассеяния всеми N узлами кристалла равна:

$$A(\mathbf{S}) = (f(\mathbf{S})/R) \sum_{l=0}^{N-1} \exp(-2\pi i \mathbf{S} \mathbf{r}), \quad (8.19)$$

где \mathbf{S} — вектор рассеяния ($\mathbf{S} = \sum_1^3 h_j \mathbf{b}_j$, $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — базисные

векторы обратной решетки; h_1, h_2, h_3 - координаты вектора \mathbf{S} в обратном пространстве); $f(\mathbf{S})$ - атомная амплитуда; R - расстояние до точки наблюдения. Учитывая, что $\mathbf{S}r = h_1 l_1 + h_2 l_2 + h_3 l_3$, запишем:

$$A(\mathbf{S}) = (f(\mathbf{S})/R) \sum_{l_1=0}^{N_1-1} \exp(-2\pi i h_1 l_1) \sum_{l_2=0}^{N_2-1} \exp(-2\pi i h_2 l_2) \times \\ \times \sum_{l_3=0}^{N_3-1} \exp(-2\pi i h_3 l_3). \quad (8.20)$$

Каждый из членов $\sum_{l_j=0}^{N_j-1} \exp(-2\pi i h_j l_j)$ представляет собой

геометрическую прогрессию типа $a, aq, aq^2, \dots, aq^{n-1}$, где в нашем случае $a = 1$, $q = \exp(-2\pi i h_j)$. Сумма геометрической прогрессии равна

$$a(q^n - 1)/(q - 1). \quad (8.21)$$

Поэтому

$$\sum_{l_j=0}^{N_j-1} \exp(-2\pi i h_j l_j) = \frac{\exp(-2\pi i h_j N_j) - 1}{\exp(-2\pi i h_j) - 1}. \quad (8.22)$$

Интенсивность рассеяния кристаллом равна

$$I(\mathbf{S}) = (f(\mathbf{S})/R)^2 |A(\mathbf{S})|^2. \quad (8.23)$$

Так как

$$|e^{-ix} - 1|^2 = (e^{-ix} - 1)(e^{ix} - 1) = \\ = 1 - e^{-ix} - e^{ix} + 1 = 2(1 - \cos x) = 4 \sin^2(x/2),$$

то

$$I(S) = (f(S)/R)^2 \prod_{j=1,2,3} (\sin^2(\pi h_j N_j) / \sin^2(\pi h_j)), \quad (8.24)$$

где $L(S) = \prod_{j=1,2,3} (\sin^2(\pi h_j N_j) / \sin^2(\pi h_j))$ – интерференционная функция.

§ 31. АНАЛИЗ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ФУНКЦИИ

Обозначим $x = \pi h_j$. Функция $L_N(x) = \sin^2 Nx / \sin^2 x$ является четной периодической функцией с периодом π .

Главные максимумы

В точках $x = n\pi$, где $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ для $L_N(x)$ имеем неопределенность типа $0/0$. Раскрыв неопределенность, дважды применив правило Лопиталья, получим, что в точках $x = n\pi$ функция имеет экстремумы, значения которых равны N^2 . В интервале от $-\pi/N$ до $+\pi/N$ значения $L_N(x)$ спадают до нуля без других особенностей, откуда заключаем о наличии в точках $x = n\pi$ главных максимумов.

Нулевые значения

В точках $x = k(\pi/N)$, где $k = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \left(\frac{N}{2} - 1\right)$,

$$L_N(x) = 0.$$

Число таких точек равно $N - 2$. Ширина главного максимума функции $L_N(x)$ в интервале $x = \pm \pi/N$ равна $\Delta x = 2\pi/N$. Учитывая, что $x = \pi h_j$, имеем $\Delta h_j = 2/N_j$. Отсюда следует, что с увеличением N ширина главного максимума убывает.

Побочные максимумы

$\sin^2 Nx = 1$ в точках $x_N = (2n + 1)\pi/2N$. Эти точки отвечают

побочным максимумам, число которых в интервале $0-\pi$ равно $N-2$. График функции $L_N(x)$ для $N=5$ приведен на рис.8.6.

Найдем отношение высот побочных и главного максимумов. Высота побочного максимума равна

$$L_N(x_N) = 1/\sin^2 \left[\frac{(2n+1)\pi}{2N} \right] = \frac{4N^2}{(2n+1)^2 \pi^2} \quad (8.25)$$

(при больших N). Высота главного максимума равна $L_N(0) = N^2$.

Поэтому отношение высот побочного и главного максимума дается выражением:

$$L_N(x_N)/L_N(0) = 4/(2n+1)^2 \pi^2.$$

Отсюда видно, что отношение высот не зависит от N (при больших N) и составляет при значениях n от 1 до 5 0,045; 0,0162; 0,00827; 0,0050; 0,00327 соответственно.

Таким образом, при увеличении N растет число побочных максимумов, которые при стремлении N к бесконечности бесконечно приближаются к главному максимуму, образуя около него "подошву".

Анализ интерференционной функции показал, что интенсивность рассеяния кристаллом сосредоточена вблизи главных максимумов и равна

$$I_{\max} = (f(S/R)^2 N_1^2 N_2^2 N_3^2). \quad (8.26)$$

§ 32. ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ

Итак, главные максимумы существуют при значениях $x = \pi n$ или при $h_1 = N_1, h_2 = N_2, h_3 = N_3$, где N_1, N_2, N_3 - целые числа.

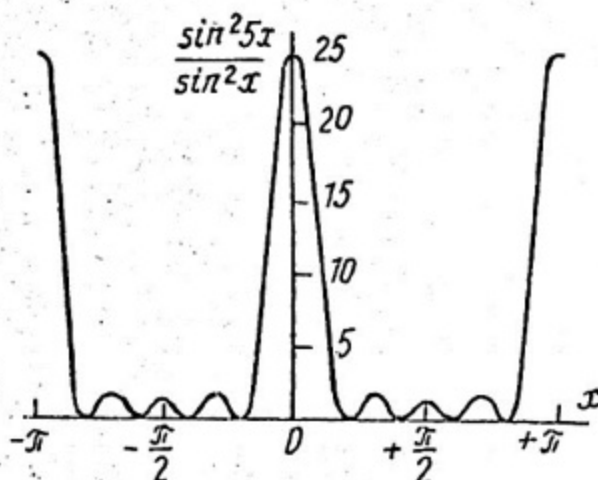


Рис.8.6. График функции $\sin^2 5x / \sin^2 x$

БИБЛИОТЕКА
МИФИ

Отсюда следует, что $\mathbf{S} = H_1 \mathbf{b}_1 + H_2 \mathbf{b}_2 + H_3 \mathbf{b}_3 = \mathbf{H}$, т.е. условием существования дифракционного максимума является равенство $\mathbf{S} = \mathbf{H}$. Поскольку $\mathbf{S} = (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda$, то

$$\mathbf{H} = (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda, \quad (8.27)$$

которое называется *интерференционным уравнением*.

Таким образом, если вектор рассеяния \mathbf{S} совпадает с вектором обратной решетки \mathbf{H} , то это отвечает условию возникновения главного максимума интерференционной функции. Это позволяет считать, что узлы обратной решетки определяют координаты главных максимумов в обратном пространстве.

Умножив скалярно \mathbf{H} на базисные векторы прямой решетки $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, получим: $\mathbf{a}_1 \mathbf{H} = H_1$, $\mathbf{a}_2 \mathbf{H} = H_2$, $\mathbf{a}_3 \mathbf{H} = H_3$, где H_1, H_2, H_3 - целые числа. Отсюда, подставив в (8.27), имеем уравнения Лауэ:

$$\begin{aligned} (\mathbf{a}_1, \mathbf{s} - \mathbf{s}_0) &= H_1 \lambda, \\ (\mathbf{a}_2, \mathbf{s} - \mathbf{s}_0) &= H_2 \lambda, \\ (\mathbf{a}_3, \mathbf{s} - \mathbf{s}_0) &= H_3 \lambda. \end{aligned} \quad (8.28)$$

Целые числа H_1, H_2, H_3 называются *индексами интерференции*. Они отличаются от индексов плоскостей тем, что могут иметь общий множитель.

В тригонометрической форме уравнения Лауэ имеют вид:

$$\begin{aligned} a_1 (\cos(\alpha_1)_0 - \cos \alpha_1) &= H_1 \lambda, \\ a_2 (\cos(\alpha_2)_0 - \cos \alpha_2) &= H_2 \lambda, \\ a_3 (\cos(\alpha_3)_0 - \cos \alpha_3) &= H_3 \lambda, \end{aligned} \quad (8.29)$$

где $(\alpha_1)_0, (\alpha_2)_0, (\alpha_3)_0$ и $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ - углы между первичным и рассеянным лучами с соответствующими осями координат $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$.

Каждое из уравнений (8.29) является уравнением конуса.

Например, конус с осью \mathbf{a}_1 записывается уравнением:

$$\cos \alpha_1 = \cos(\alpha_1)_0 + H_1(\lambda/a_1). \quad (8.30)$$

Решением системы уравнений (8.29) является одновременное пересечение трех конусов по общей образующей. Так как направляющие косинусы связаны (для ортогональной системы) соотношением: $\cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_3 = 1$, то эта система решается введением четвертой переменной: переменной λ (непрерывный спектр), изменением углов $(\alpha_1)_0$, $(\alpha_2)_0$, $(\alpha_3)_0$ путем вращения кристалла или использованием образца с хаотичной ориентацией кристаллитов (зерен).

§ 33. ФАКТОР ФОРМЫ КРИСТАЛЛА

Конечность размеров кристалла является одним из видов нарушения периодичности и проявляется в уширении узлов обратной решетки. Область, заполняемая главным максимумом интенсивности, описывается векторным соотношением

$$\mathbf{S} = \mathbf{H} + \Delta \mathbf{S}.$$

Ширина главного максимума вдоль осей $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ равна соответственно $\Delta h_1 = 2/N_1$, $\Delta h_2 = 2/N_2$, $\Delta h_3 = 2/N_3$, т.е. обратна числу ячеек кристалла вдоль осей $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ соответственно. Поэтому область обратного пространства (узла обратной решетки), где интерференционная функция отлична от нуля, можно принять в виде параллелепипеда со сторонами:

$$\Delta \mathbf{b}_1 = (2/N_1)\mathbf{b}_1, \quad \Delta \mathbf{b}_2 = (2/N_2)\mathbf{b}_2, \quad \Delta \mathbf{b}_3 = (2/N_3)\mathbf{b}_3.$$

Отсюда следует, что объем узла обратной решетки равен

$$\Delta \nu^* = \Delta \mathbf{b}_1 [\Delta \mathbf{b}_2 \Delta \mathbf{b}_3] = \frac{8\nu^*}{N_1 N_2 N_3} = \frac{8}{N_1 N_2 N_3 \nu} = \frac{8}{V_0}, \quad (8.31)$$

где ν и ν^* — соответственно объемы прямой и обратной ячеек; V_0 —

объем кристалла. Из соотношения (8.31) следует, что объем узла обратной решетки увеличивается с уменьшением размера кристалла.

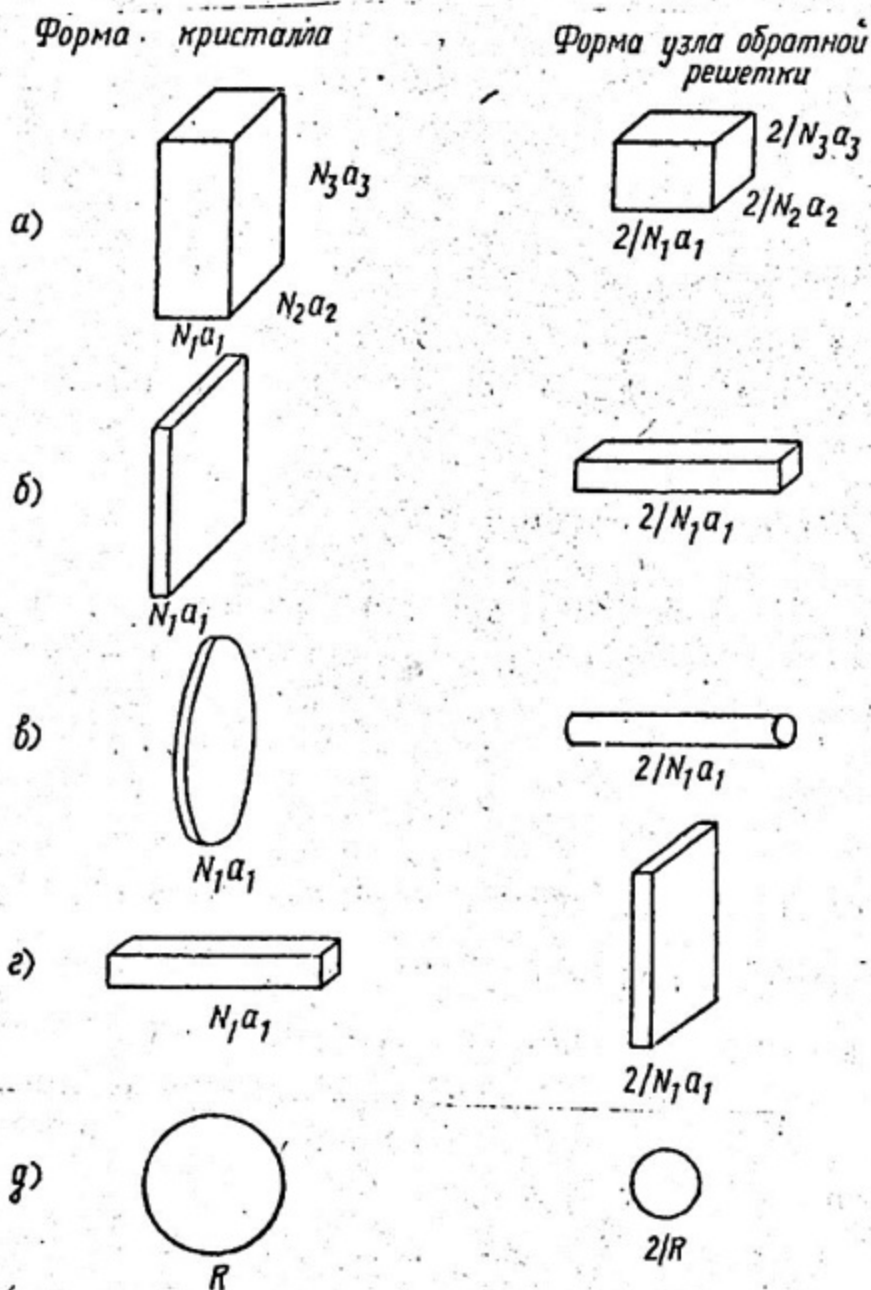


Рис.8.7. Связь формы узлов обратной решетки с формой кристалла

Для кристалла в форме прямоугольного параллелепипеда с размерами N_1a_1 , N_2a_2 , N_3a_3 узлы обратной решетки имеют размеры $2/N_1a_1$, $2/N_2a_2$, $2/N_3a_3$ (рис.8.7а).

При малых размерах, например $N_1 a_1$ (кристалл в виде тонкой пластинки), соответствующие узлы обратной решетки имеют вид длинных стержней прямоугольного сечения, расположенных перпендикулярно к плоскости пластинки (рис.8.7б).

Для кристаллов в форме диска с малой толщиной узлы обратной решетки имеют вид круглых стержней (рис.8.7в).

Если размеры кристалла малы в двух направлениях, например $N_2 a_2$ и $N_3 a_3$, то узел обратной решетки имеет вид тонкой пластины, расположенной перпендикулярно к длинной оси кристалла (рис.8.7г).

Для кристалла сферической формы радиусом R соответствует узел обратной решетки тоже сферической формы радиусом $2/R$ (рис.8.7д).

Кристаллу в виде трехосного эллипсоида с осями $N_1 a_1$, $N_2 a_2$, $N_3 a_3$ отвечают узлы обратной решетки с осями $2/N_1 a_1$, $2/N_2 a_2$, $2/N_3 a_3$.

Связь формы кристаллов с формой узлов обратной решетки определяется *фактором формы* (форм-фактором).

§ 34. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО УРАВНЕНИЯ. ПОСТРОЕНИЕ ЭВАЛЬДА

Интерференционное уравнение (8.27) допускает простую геометрическую интерпретацию, которая позволяет находить направления интерференционных максимумов.

Найдем обратную решетку кристалла, подсчитав длину обратных векторов и углы между ними по известным формулам. Построим в определенном масштабе сетку обратной решетки, например, содержащую векторы \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 (рис.8.8). Примем любой узел обратной решетки за начальный и обозначим его O . Пусть на кристалл падает луч в направлении \mathbf{s}_0 (по отношению к обратной решетке). В этом же масштабе отложим от начального узла отрезок $1/\lambda$. Точку A примем за начало вектора \mathbf{s}_0/λ . Опишем сферу радиусом $1/\lambda$ с ее центром в точке A и назовем ее *сферой распространения* (иногда ее называют *сферой Эвальда* или *сферой отражения*). Сфера распространения всегда проходит через начальный узел O . Если сфера распространения пересечет еще

какой-нибудь узел, например P , то возможно появление дифракционного максимума, так как из равнобедренного треугольника AOP следует, что в этом случае выполняется интерференционное уравнение $\mathbf{H} = (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda$.

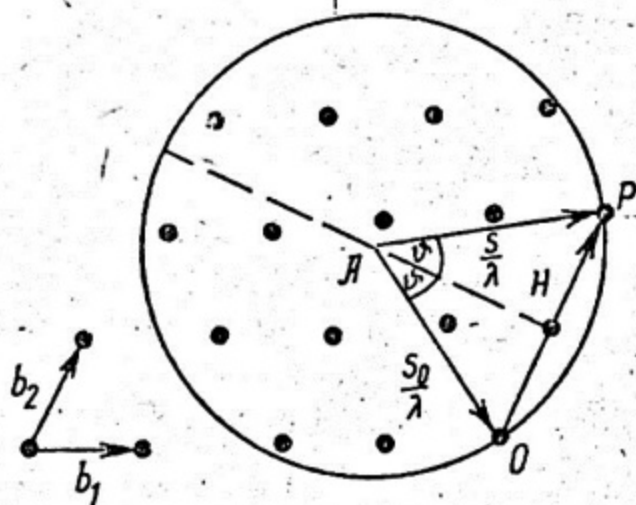


Рис.8.8. Графическое изображение интерференционного уравнения в обратном пространстве

Покажем теперь, пользуясь обратной решеткой, что в интерференционное уравнение включено и соотношение Вульфа — Брэгга. Воспользуемся опять геометрической интерпретацией интерференционного уравнения в пространстве обратной решетки (см. рис.8.8). Так как вектор обратной решетки перпендикулярен к отражающей плоскости с индексами (hkl) , то след этой плоскости изобразится на рисунке пунктиром. Обозначим углы между следом плоскости и направлениями первичного \mathbf{s}_0 и отраженного \mathbf{s} лучей ϑ . Тогда $|\mathbf{H}|/2 = (1/\lambda) \sin \vartheta$, откуда $|\mathbf{H}| = 2 \sin \vartheta / \lambda$. Индексы узлов обратной решетки H_1, H_2, H_3 равны соответствующим индексам интерференции и в то же время пропорциональны индексам отражающей плоскости: $H_1 = nh, H_2 = nk, H_3 = nl$. Поэтому $|\mathbf{H}| = n |\mathbf{H}'|$, где коэффициенты компонентов вектора \mathbf{H}' не имеют общего множителя и являются индексами hkl . С другой стороны, $|\mathbf{H}'| = 1/d_{hkl}$, где d_{hkl} — межплоскостное расстояние для семейства плоскостей с индексами (hkl) . Тогда $|\mathbf{H}| = n |\mathbf{H}'| = 2 \sin \vartheta / \lambda$, откуда получаем формулу Вульфа — Брэгга: $n\lambda = 2d \sin \vartheta$.

При монохроматическом излучении в общем случае сфера

распространения проходит только через начальный узел, и дифракционных максимумов не будет. Для получения дифракционной картины при монохроматическом излучении кристалл надо либо вращать, либо в качестве образца использовать кристаллический порошок.

Получение дифракционной картины от неподвижного монокристалла возможно при использовании непрерывного спектра излучения. Непрерывный спектр имеет длинноволновую и коротковолновую границы. Первая, λ_m , определяется поглощением в окошке рентгеновской трубки, вторая, λ_0 , — максимальным значением напряжения на рентгеновской трубке. Поэтому в пространстве обратной решетки можно провести бесконечное число сфер, ограниченных, с одной стороны, сферой радиусом $r = 1/\lambda_m$, а с другой — сферой радиусом $R = 1/\lambda_0$. Все эти сферы проходят через начальный узел O , а их центры лежат в направлении первичного луча S_0 (рис.8.9). Любой из узлов, находящийся в пространстве между ограничивающими сферами, пересекается одной из непрерывного набора сфер отражения, что отвечает условию возникновения дифракционного максимума. Таким образом, число узлов, находящихся между ограничивающими сферами, определяет число дифракционных максимумов. Направление любого максимума определяется просто. Найдем, например, направление максимума, обусловленного узлом M . Проведем в узел M из начального узла O вектор обратной решетки \mathbf{H} . Из средней по длине вектора \mathbf{H} точки L восстановим перпендикуляр к \mathbf{H} . Пересечение этого перпендикуляра с направлением первичного луча S_0 дает точку K , являющуюся центром сферы отражения, пересекающей узел M . Проведя из точки K в точку M прямую, получим искомое направление дифракционного максимума.

Наблюдаемую при непрерывном спектре излучения дифракци-

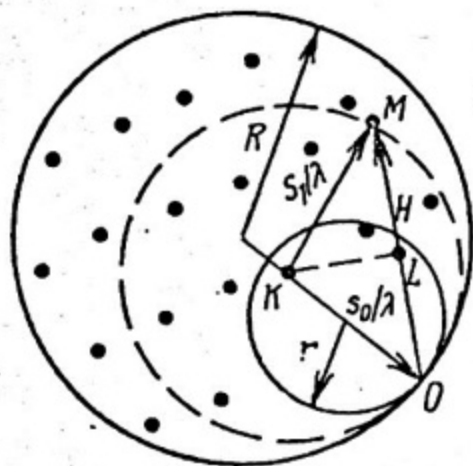


Рис.8.9. Построение сфер отражения (сфер Эвальда) для непрерывного спектра

онную картину от неподвижного монокристалла можно зарегистрировать на плоской фотопленке, расположенной перпендикулярно к первичному пучку (перед или за монокристаллом по ходу первичного пучка). Такой метод получения дифракционной картины носит название *метода Лауэ*. Дифракционные пятна, получаемые на рентгенограммах, снятых по этому методу, располагаются по характерным кривым, называемым *зональными* (эллипсы, параболы, гиперболы, прямые).

На монохроматическом (или характеристическом) излучении дифракционную картину от монокристалла можно получить при его вращении вокруг какого-либо кристаллографического направления (обычно главного). Первичный пучок при этом направляют перпендикулярно к оси вращения, а дифракционную картину регистрируют на фотопленке, размещенной по цилиндрической поверхности кассеты, расположенной вокруг кристалла. Ось кассеты совпадает с осью вращения кристалла.

Этот метод носит название *метода вращения монокристалла*. Дифракционные пятна на рентгенограммах вращения располагаются по прямым линиям, называемым *слоевыми*.

Возникновение дифракционной картины интерпретируется геометрически с помощью обратной решетки. Пусть, например, кристалл вращается вокруг направления $[001]$, т.е. вокруг оси \mathbf{a}_3 . Используя свойства обратной решетки, получаем, что $\mathbf{b}_1 \perp \mathbf{a}_3$, $\mathbf{b}_2 \perp \mathbf{a}_3$, откуда следует, что плоскость, содержащая векторы \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 , перпендикулярна к оси вращения.

Направим первичный пучок рентгеновских лучей перпендикулярно к оси \mathbf{a}_3 так, чтобы он проходил через начальный узел O обратной решетки, лежащий на оси вращения (рис.8.10). Построим по общим правилам сферу распространения с радиусом $1/\lambda$. Если кристалл вращается, то вместе с ним вращается обратная решетка вокруг параллельной (но не совпадающей с осью вращения кристалла) оси. При этом узлы обратной решетки пересекают сферу распространения. В момент пересечения сферы отражения узлом обратной решетки появляется дифракционный луч. Нетрудно видеть, что все возникающие при вращении кристалла дифракционные лучи располагаются по образующим конусов, ось которых совпадает с осью вращения кристалла. Пересечение таких конусов с пленкой, расположенной по цилиндру, ось которого совпадает с осью конусов, приводит к образова-

нию слоевых линий. Для удобства расчетов считают обратную решетку неподвижной, а сферу распространения — вращающейся в сторону, противоположную вращению кристалла.

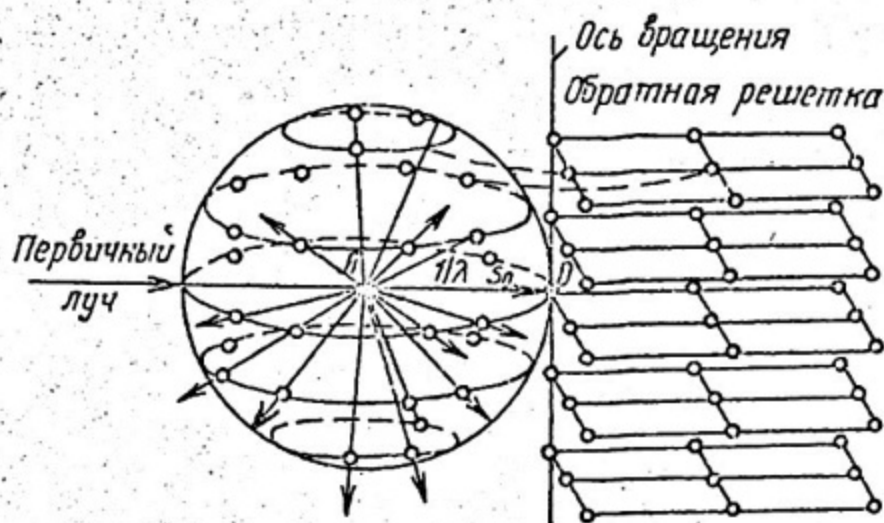


Рис.8.10. Объяснение возникновения слоевых линий на рентгенограмме вращения монокристалла

Если неподвижный образец представляет собой поликристалл с хаотично ориентированными мелкими ($\leq 10^{-2}$ мм) кристаллитами (зернами) или кристаллический порошок, то при облучении его монохроматическим или характеристическим излучением возникает отчетливая дифракционная картина, которую можно объяснить, используя понятие обратной решетки. Вследствие произвольной ориентировки кристаллитов и их большого числа обратная решетка поликристалла представляет собой ряд концентрических сфер с радиусами, характеризующими все возможные значения векторов обратной решетки H_i . Проведем первичный луч в центр указанных сфер, который будет играть роль начального узла обратной решетки поликристалла (рис.8.11). Построенная на этом луче сфера распространения будет пересекаться сферами обратной решетки поликристалла по окружностям, откуда следует, что дифракционные лучи лежат на поверхности конусов, осью которых является пучок первичных лучей, а их углы раствора равны 4θ . На один и тот же интерференционный конус могут накладываться отражения от плоскостей с разными индексами, но с одинаковым значением d , т.е. с одинаковыми значениями H .

Пересечение дифракционных конусов с плоской пленкой, расположенной перпендикулярно к первичному пучку, приводит к возникновению дифракционной картины в виде ряда concentрических окружностей. На фотопленке, расположенной по цилиндру, ось которого перпендикулярна к первичному пучку, регистрируются дифракционные максимумы в виде кривых четвертого порядка (пересечение конусов с цилиндром). Этот метод получения дифракционной картины называется *методом порошков* (или *поликристаллов*).

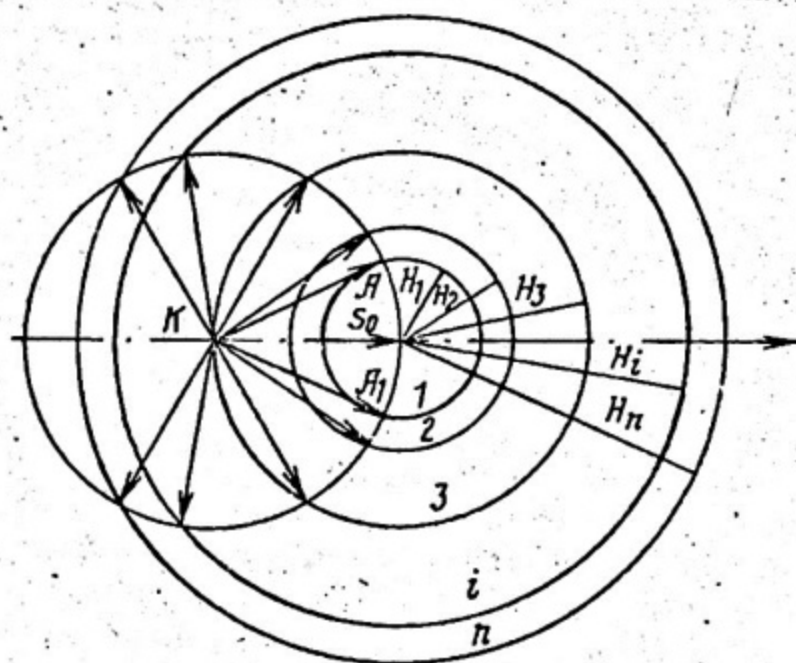


Рис.8.11. Объяснение дифракционной картины, образующейся от поликристаллического образца

Таким образом, для рентгенографического изучения кристаллических веществ используются три основных метода: метод Лауэ, метод вращения монокристалла и метод порошков.

§ 35. РАССЕЯНИЕ СЛОЖНОЙ РЕШЕТКОЙ. СТРУКТУРНАЯ АМПЛИТУДА И СТРУКТУРНЫЙ МНОЖИТЕЛЬ

Откажемся от предположений о размещении в структуре кристалла одинаковых атомов и о примитивной решетке. Очевидно, что это не приведет к возникновению новых максимумов интерференционной функции, возникающих при условии $S = H$.

Наоборот, усложнение структуры приводит к гашению или ослаблению некоторых максимумов.

Структурная амплитуда (трансформанта Фурье элементарной ячейки) может быть представлена выражением:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j), \quad (8.32)$$

где $f_j(\mathbf{H})$ – атомная амплитуда j -го атома; \mathbf{r}_j – вектор, определяющий положение j -го атома в элементарной ячейке.

Так как $\mathbf{H} = \sum_{j=1}^3 H_j \mathbf{b}_j$ ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ – базисные векторы обратной решетки), $\mathbf{r}_j = \sum_{j=1}^3 m_j \mathbf{a}_j$ ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ – базисные векторы прямой решетки); m_1, m_2, m_3 – координаты атома в элементарной ячейке), то $\mathbf{H} \mathbf{r}_j = H_1 m_1 + H_2 m_2 + H_3 m_3$ и (8.32) принимает вид:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{H}) &= \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{H}) \exp[-2\pi i (H_1 m_1 + H_2 m_2 + H_3 m_3)] = \\ &= \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{H}) [\cos 2\pi (H_1 m_1 + H_2 m_2 + H_3 m_3) - i \sin 2\pi (H_1 m_1 + \\ &\quad + H_2 m_2 + H_3 m_3)]. \end{aligned} \quad (8.33)$$

Если ячейка обладает центром симметрии, находящимся в начале координат, то структурная амплитуда – действительное число:

$$F(\mathbf{H}) = 2 \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{H}) \cos 2\pi (H_1 m_1 + H_2 m_2 + H_3 m_3). \quad (8.34)$$

Для примитивной решетки в случае структуры с одинаковыми атомами, находящимися в узлах решетки, $F(\mathbf{H}) = f(\mathbf{H})$.

При наблюдении рассеяния под малыми углами (вблизи первичного пучка) $F(0) = f(0) = Z$.

Интенсивность дифракционных максимумов пропорциональна

квадрату структурной амплитуды $F^2(H)$, называемому *структурным множителем*:

$$F^2(H) = \left[\sum_{j=1}^n f(H) \cos 2\pi (H_1 m_1 + H_2 m_2 + H_3 m_3) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^n f(H) \sin 2\pi (H_1 m_1 + H_2 m_2 + H_3 m_3) \right]^2. \quad (8.35)$$

Индексы интерференции в (8.35) H_1, H_2, H_3 можно соответственно обозначать H, K, L . При этом $H = nh, K = nk, L = nl$ (n – порядок отражения).

Структурная амплитуда и структурный множитель содержат информацию о координатах атомов в элементарной ячейке и типе атомов, входящих в структуру кристалла. С особенностями структуры кристалла связаны *структурные погасания*, которые можно разделить на три группы:

интегральные (связанные с типом решетки Браве);

серийные (вызванные наличием винтовых осей);

зональные (определяемые наличием плоскостей скользящего отражения).

Рассмотрим несколько примеров вычисления структурного множителя.

Объемноцентрированная решетка. Базис объемноцентрированной решетки записывается в виде

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}.$$

Подставим значения координат базиса в формулу для структурной амплитуды:

$$F(H) = f \{ 1 + \exp[\pi i(H + K + L)] \} = f [1 + \cos \pi (H + K + L)] = f [1 + (-1)^{H+K+L}]. \quad (8.36)$$

Здесь значение атомной амплитуды f вынесено за скобки, так как предполагается, что рассеивающая способность всех атомов одинакова. Если $H + K + L = 2n$, то $F^2(H) = 4f^2$; если $H + K + L = 2n + 1$, то $F^2(H) = 0$.

Следовательно, при рассеянии рентгеновских лучей кристаллами с объемноцентрированной решеткой получаются только такие

отражения, которые соответствуют четным значениям суммы $H + K + L$, причем интенсивность этих отражений в четыре раза выше интенсивности отражения от плоскости с теми же индексами примитивной решетки. Индексы интерференционных максимумов H, K, L в отличие от индексов отражающей плоскости могут иметь общий множитель, который определяет порядок отражения. Например, отражение с индексами интерференции 200 является отражением второго порядка от плоскости с индексами (100), индексы интерференции 440 отвечают отражению четвертого порядка от плоскости (110).

Структура типа CsCl. Отличие этой структуры от объемноцентрированной решетки заключается в том, что рассеивающие способности узлов, находящихся в вершинах элементарной ячейки и в центре ее объема, различны. Поэтому $F(H) = f_{Cs} + f_{Cl}$ при $H + K + L = 2n$, $F(H) = f_{Cs} - f_{Cl}$ при условии, что $H + K + L = 2n + 1$. Таким образом, если сумма индексов четная, то максимум возникает сильный, при нечетной сумме индексов — слабый.

Гранецентрированная решетка. Базис гранецентрированной решетки имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Подставив координаты базиса в формулу структурной амплитуды, получим

$$F(H) = f \{ 1 + \exp [\pi i (H + K)] + \exp [\pi i (H + L)] + \exp [\pi i (K + L)] \} = f [1 + \cos \pi (H + K) + \cos \pi (H + L) + \cos \pi (K + L)]. \quad (8.37)$$

Если H, K, L — несмешанные, т.е. либо все четные, либо все нечетные (нуль считается четным числом), то $F^2(H) = 16f^2$.

Если H, K, L — смешанные, то $F^2(H) = 0$. Таким образом, для гранецентрированной решетки будут наблюдаться отражения с индексами 111, 200, 220, 311 и т.д. Отражения с индексами 100, 110,

210, 211 и т.д. в этом случае будут отсутствовать.

Из приведенных примеров видно, что при расчете структурного множителя учитываются только координаты базиса и рассеивающая способность атомов, в то же время структурный множитель не зависит от размера и формы элементарной ячейки.

Структура типа NaCl. Кристалл NaCl имеет кубическую решетку (рис.8.12) с четырьмя атомами Na и четырьмя атомами Cl, принадлежащими на элементарную ячейку. Координаты этих атомов

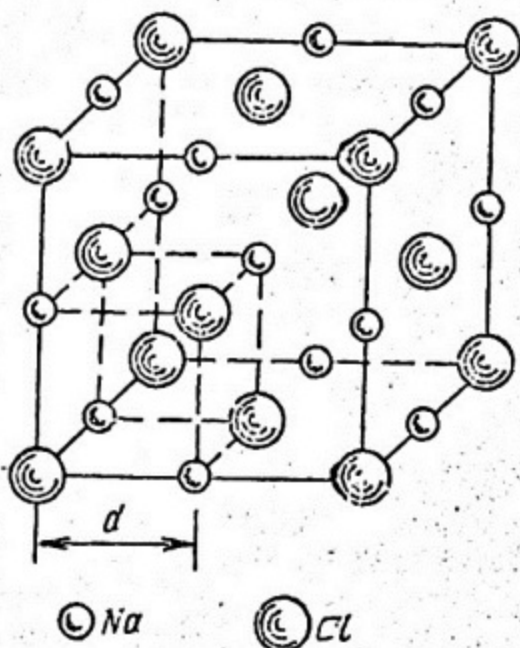


Рис.8.12. Структура типа NaCl

$$\text{Cl} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}, \text{Na} \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1 & 1 & 1/2 \\ 1 & 1/2 & 1 \\ 1/2 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Эта структура может быть описана совокупностью двух гранецентрированных решеток, сдвинутых относительно друг друга на половину диагонали ячейки. Для этого случая находим:

Для этого случая находим:

$$F(H) = f_{\text{Cl}} \{1 + \exp[\pi i(H + K)] + \exp[\pi i(H + L)] + \exp[\pi i(K + L)]\} + f_{\text{Na}} \{ \exp[\pi i(H + K + L)] + \exp[2\pi i(H + K + L/2)] + \exp[2\pi i(H + K/2 + L)] + \exp[2\pi i(H/2 + K + L)] \}.$$

Преобразуем выражение, относящееся к f_{Na} , вынеся за скобку $\exp[\pi i(H + K + L)]$:

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

Заметим, что выражение в скобках аналогично выражению, относящемуся к f_{Cl} . Поэтому, вынеся за скобку $F_{\text{г.ц.}}$, получаем

$$F(H) = F_{\text{г.ц.}} (f_{\text{Cl}} + f_{\text{Na}} \exp[\pi i(H + K + L)]) = F_{\text{г.ц.}} [f_{\text{Cl}} + f_{\text{Na}} \cos \pi (H + K + L)], \quad (8.39)$$

где $F_{\text{г.ц.}}$ — структурная амплитуда гранецентрированной решетки,

$$F_{г.д.} = 1 + \exp[\pi i(H + K)] + \exp[\pi i(H + L)] + \exp[\pi i(K + L)]. \quad (8.39)$$

Из полученного выражения видно, что при рассеянии рентгеновских лучей на кристаллах со структурой типа NaCl присутствуют отражения, имеющие несмешанные индексы, так как в случае смешанных индексов $F_{г.д.} = 0$. Отражения с четной суммой индексов $H + K + L = 2n$ будут сильными, так как в этом случае $F(H) = 4(f_{Na} + f_{Cl})$; при нечетной сумме индексов отражения получаются слабыми, так как $F(H) = 4(f_{Na} - f_{Cl})$. Если кристалл состоит из атомов с близкими атомными номерами, как в случае KCl, то атомные амплитуды f_K и f_{Cl} близки и интенсивность отражений с нечетной суммой индексов исчезающе мала.

Гексагональная плотноупакованная структура. Равновеликие атомы при плотнейшей упаковке на плоскости располагаются в гексагональной симметрии: каждый атом будет окружен шестью соседями, касающимися друг друга. Если такие плоскости накладывать друг на друга, то каждый атом второй плоскости при этом окажется в лунке между тремя атомами первой плоскости. Если теперь наложить третью плоскость таким образом, чтобы атомы этой плоскости располагались в лунках между атомами второй плоскости и в то же время находились как раз над атомами первой плоскости, то это будет так называемая гексагональная плотнейшая упаковка атомов (рис.8.13). В такой упаковке нечетные 1, 3, 5, ... и четные 2, 4, 6, ... плоскости повторяют друг друга. Элементарная ячейка, отвечающая гексагональной плотноупакованной структуре, описываемая базисом $(000, 2/3 \ 1/3 \ 1/2)$, изображена на рис.8.14. Эта структура имеет центры инверсии, находящиеся на половине расстояния между двумя атомами (отмечены на рис.8.14 крестиками). Перенесем начало координат в центр инверсии (его координаты $\frac{2}{6} \ \frac{1}{6} \ \frac{1}{4}$). Тогда элементарная ячейка будет иметь в вершинах центры инверсии и в объеме два атома (1 и 2, рис.8.14). Базис такой ячейки запишется как $\left(\frac{2}{6} \ \frac{1}{6} \ \frac{1}{4} \right)$,

$$\left[\frac{4}{6} \frac{5}{6} \frac{3}{4} \right] \text{ или } \left[\frac{2}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{4}, 1 - \frac{2}{6}, 1 - \frac{1}{6}, 1 - \frac{1}{4} \right].$$

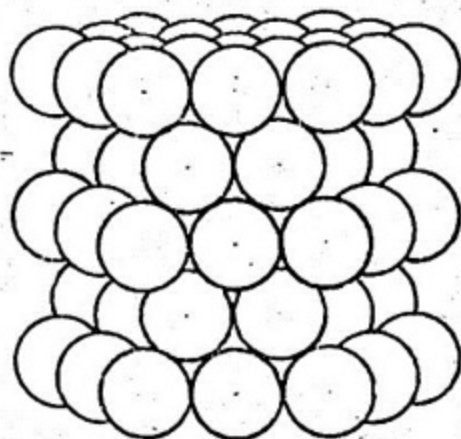


Рис.8.13. Гексагональная плотнейшая упаковка

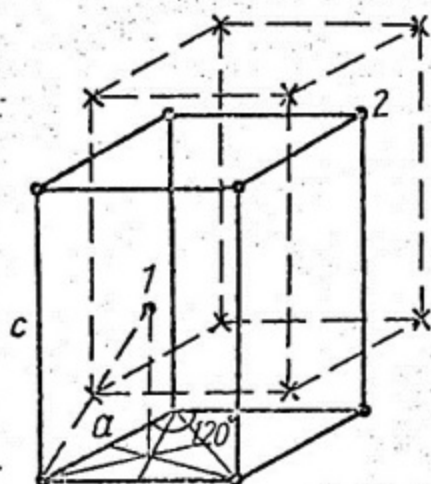


Рис.8.14. Элементарная ячейка гексагональной плотноупакованной структуры

Вычислим структурную амплитуду для такого базиса:

$$\begin{aligned} F(H) &= f \{ \exp[2\pi i(2H/6 + K/6 + L/4)] + \\ &+ \exp\{2\pi i[(1 - 2/6)H + (1 - 1/6)K - (1 - 1/4)L]\} \} = \\ &= f \{ \exp[2\pi i(2H/6 + K/6 + L/4)] + \exp[2\pi i(H + \\ &+ K + L)] \exp[-2\pi i(2H/6 + K/6 + L/4)] \} = \\ &= 2f \cos 2\pi (2H/6 + K/6 + L/4) = 2f \cos [(\pi/6)(4H + \\ &+ 2K + 3L)]. \end{aligned} \quad (8.40)$$

Проанализируем выражение (8.40). При $L = 2n$ и $2H + K = 3m$ (n и m - целые числа) $F(H) = 2f \cos [(\pi/6)(6m + 6n)] = 2f$.

При $L = 2n$ и $2H + K = 3m + 1$

$$F(H) = 2f \cos(\pi/6)[2(m+1) + 6n] = 2f \cos[(m+n)\pi + (\pi/3)] = \pm f.$$

При $L = 2n + 1$ и $2H + K = 3m$

$$F(H) = 2f \cos[(m+n)\pi + (\pi/2)] = 0.$$

При $L = 2n + 1$ и $2H + K = 3m + 1$

$$F(H) = 2f \cos[\pi(m+n) + (5/6)\pi] = \pm \sqrt{3}f.$$

Таким образом, для гексагональной плотноупакованной структуры характерно отсутствие дифракционных максимумов типа 111, 115, 117, 333 и т.д.

Структура типа алмаза. Принадлежит к кубической сингонии, гранецентрированная решетка Браве. Подобную структуру имеют кремний, германий, α -олово. Базис структуры: $(000, 1/2, 1/2, 0, 1/2, 0, 1/2, 0, 1/2, 1/2; 1/4, 1/4, 1/4, 3/4, 3/4, 1/4, 3/4, 1/4, 3/4, 1/4, 3/4, 3/4)$.

Структурная амплитуда равна:

$$\begin{aligned} F(H) = & f(1 + \exp[-\pi i(H+K)] + \exp[-\pi i(H+L)] + \\ & + \exp[-\pi i(K+L)] + \exp[(-\pi i/2)(H+K+L)] + \\ & + \exp[-(\pi i/2)(3H+3K+L)] + \exp[(-\pi i/2)(3H+ \\ & + K+3L)] + \exp[(-\pi i/2)(H+3K+3L)]). \end{aligned}$$

Первым членам отвечает структурная амплитуда $F_{г.ц.к.}$. Преобразуем последние четыре члена:

$$\begin{aligned} & \exp[-(\pi i/2)(H+K+L)](1 + \exp[-\pi i(H+K)] + \\ & + \exp[-\pi i(H+L)] + \exp[-\pi i(K+L)]) = F_{г.ц.к.}(1 + \\ & + \exp[-(\pi i/2)(H+K+L)]). \end{aligned}$$

Отсюда

$$F(H) = fF_{\text{г.д.к}} (1 + \exp[(-\pi i/2)(H + K + L)]). \quad (8.41)$$

$F(H) = 0$ при смешанных индексах (погасания ГЦК решетки);

$F(H) = 0$ при $H + K + L = 4n + 2$ (отражения 200, 222, 420);

$F(H) = 8f$ при $H + K + L = 4n$ (отражения 220, 400, 422);

$F(H) = 4f\sqrt{2}$ при $H + K + L = 4n \pm 1$ (отражения 111, 311, 331, 333).

Интересным является то обстоятельство, что для плоскости (111) отсутствует отражение второго порядка 222, что обуславливает широкое применение монокристаллов кремния и германия для монохроматизации излучения в рентгенографии и нейтронографии.

§ 36. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ МНОЖИТЕЛЬ

Электроны атомов находятся в тепловом движении вместе с атомами и молекулами вещества. Определяемый на опыте атомный множитель $f_{\text{эксц}}$ является характеристикой рассеяния рентгеновских лучей атомами, колеблющимися относительно узлов кристаллической решетки. При теоретическом расчете $f_{\text{теор}}$ следует учитывать размытие электронного облака в результате теплового движения, которое приводит к увеличению разности фаз между волнами, рассеянными различными частями атома, что в свою очередь приводит к дополнительному гашению рассеянных лучей. Учет тепловых колебаний производится введением температурного множителя

$$I_T/I_{0K} = \exp(-2M). \quad (8.42)$$

Для вывода температурного множителя сделаем следующие упрощающие предположения:

$$F(H) = 4f \{1 - i \sin[(\pi/2)(4n \pm 1)]\} = 4f(1 \pm i),$$

$$|F(H)| = 4f\sqrt{2}.$$

а) все атомы кристалла колеблются относительно своего положения равновесия независимо от соседей и все атомы обладают одной и той же средней энергией;

б) колебания атомов изотропны (не зависят от направления).

Первое предположение заведомо несправедливо для кристаллов с любой структурой, так как на атомы действуют силы связи и они не могут колебаться независимо друг от друга. Однако это упрощение не влияет существенно на выражение для интенсивности дифракционных максимумов. Второе предположение верно для кристаллов с кубической решеткой.

Обозначим мгновенное смещение атома по отношению к его положению равновесия (узлу решетки) \mathbf{u}_n . Тогда положение атома по отношению к началу координат определится суммой

векторов $\mathbf{r}_n + \mathbf{u}_n$, где $\mathbf{r}_n = \sum_{j=1}^3 l_j \mathbf{a}_j$ — вектор прямой решетки, определяющий n -й узел.

При учете тепловых смещений выражение (8.9) принимает вид

$$A(\mathbf{S}) = (f/R) \sum_{n=1}^N \exp[-2\pi i \mathbf{S}(\mathbf{r}_n + \mathbf{u}_n)]. \quad (8.43)$$

Здесь суммирование ведется по всем узлам решетки, число которых равно N . Умножив выражение (8.43) на комплексно-сопряженную величину, найдем интенсивность рассеянного кристаллом излучения

$$\begin{aligned} I(\mathbf{S}) &= |A(\mathbf{S})|^2 = (f/R)^2 \sum_n \sum_m \exp[-2\pi i \mathbf{S}(\mathbf{r}_n + \\ &+ \mathbf{u}_n - \mathbf{r}_m - \mathbf{u}_m)] = (f^2/R^2) \sum_n \sum_m \exp[-2\pi i \mathbf{S}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] \times \\ &\times \exp[-2\pi i \mathbf{S}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m)]. \end{aligned} \quad (8.44)$$

Множитель $\exp[-2\pi i \mathbf{S}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)]$ не зависит от времени. Второй множитель $\exp[-2\pi i \mathbf{S}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m)]$ характеризует мгновенные взаимные смещения атомов. Для нахождения суммы этих членов

проведем усреднение по времени, предполагая, как принято в статистической физике, что среднее по мгновенным смещениям ансамбля частиц равно среднему по времени смещения одной частицы. Так как частота тепловых колебаний атомов (10^{13} с^{-1}) на пять порядков ниже частоты колебаний электромагнитного поля рентгеновских лучей (10^{18} с^{-1}), то можно считать, что атомы практически не меняют своего положения за один период колебаний этого поля.

В выражении (8.44) каждый из N членов двойной суммы, для которого $n = m$, равен единице. Обозначим сумму без этих слагаемых $\sum_n \sum_{m \neq n} \dots$. Тогда

$$I(\mathbf{S}) = (f/R)^2 \left\{ N + \sum_n \sum_{m \neq n} \exp[-2\pi i \mathbf{S}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] \times \right. \\ \left. \times \langle \exp[-2\pi i \mathbf{S}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m)] \rangle \right\}. \quad (8.45)$$

Введем обозначение $P_{nm} = 2\pi i \mathbf{S}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m)$. Разложим один из членов суммы (8.45), ограничившись четырьмя членами, учитывая малость тепловых смещений атомов:

$$\langle \exp(-iP_{nm}) \rangle \approx 1 - i\langle P_{nm} \rangle - \langle P_{nm}^2 \rangle / 2! + i\langle P_{nm}^3 \rangle / 3!. \quad (8.46)$$

Поскольку противоположные по направлению и одинаковые по величине смещения равновероятны, то равновероятны и одинаковые по величине, но разные по знаку разности $\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m$. Поэтому в соотношении (8.46) нечетные степени \bar{P}_{nm} равны нулю. Отсюда получаем

$$\langle \exp(-iP_{nm}) \rangle \approx 1 - \langle P_{nm}^2 \rangle / 2 \approx \exp(-\langle P_{nm}^2 \rangle / 2). \quad (8.47)$$

Учтем, что для дифракционного максимума $\mathbf{S} = \mathbf{H}$, а $H = 2 \sin \vartheta / \lambda$

$$P_{nm} = 2\pi H(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m) = (4\pi/\lambda) \sin \vartheta [(\mathbf{u}_n)_H - (\mathbf{u}_m)_H], \quad (8.48)$$

где $(\mathbf{u}_n)_H$ и $(\mathbf{u}_m)_H$ — проекция смещения атомов n и m на

направление \mathbf{H} (нормали к отражающей плоскости). Возведем (8.48) в квадрат, получим

$$\langle P_{nm}^2 \rangle = (16 \pi^2 / \lambda^2) \sin^2 \vartheta \langle [(\mathbf{u}_n)_H - (\mathbf{u}_m)_H]^2 \rangle = (16 \pi^2 / \lambda^2) \times \\ \times \sin^2 \vartheta [\langle (\mathbf{u}_n)_H^2 \rangle - 2 \langle (\mathbf{u}_n)_H (\mathbf{u}_m)_H \rangle + \langle (\mathbf{u}_m)_H^2 \rangle]. \quad (8.49)$$

Поскольку предполагали, что смещения атомов независимы, то $\langle (\mathbf{u}_n)_H (\mathbf{u}_m)_H \rangle = \langle (\mathbf{u}_n)_H \rangle \langle (\mathbf{u}_m)_H \rangle = 0$. Кроме того, вследствие предположения равенства энергии колеблющихся атомов

$$\langle (\mathbf{u}_n)_H^2 \rangle = \langle (\mathbf{u}_m)_H^2 \rangle = \langle U_H^2 \rangle. \quad (8.50)$$

Тогда

$$I(\mathbf{S}) = (f/R)^2 \{ N + \exp[-16 \pi^2 \langle U_H^2 \rangle (\sin \vartheta / \lambda)^2] \times \\ \times \sum_n \sum_{m \neq n} \exp[-2 \pi i \mathbf{S}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] \} = (f/R)^2 \{ N + \\ + \exp(-2M) \sum_n \sum_{m \neq n} \exp[-2 \pi i \mathbf{S}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] \}, \quad (8.51)$$

где

$$M = 8 \pi^2 \langle U_H^2 \rangle (\sin \vartheta / \lambda)^2. \quad (8.52)$$

Принимая во внимание, что

$$\sum_n \sum_{m \neq n} \exp[-2 \pi i \mathbf{S}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] = L(\mathbf{S}) - N,$$

где $L(\mathbf{S})$ — интерференционная функция, вместо (8.51) можно записать

$$I(\mathbf{S}) = (f/R)^2 \{ N[1 - \exp(-2M)] + L(\mathbf{S}) \exp(-2M) \}. \quad (8.53)$$

Член $N[1 - \exp(-2M)]$ описывает интенсивность диффузного фона, которая растет с увеличением угла ϑ и температуры. Член $L(\mathbf{S}) \exp(-2M)$ характеризует интенсивность дифракционного

максимума, которая убывает с увеличением ϑ и температуры (ввиду роста $\langle U_H^2 \rangle$).

Для кубических кристаллов, в которых колебания атомов происходят изотропно, средние компоненты смещения по трем главным направлениям равны, и поэтому $\langle U_H^2 \rangle = \langle U^2 \rangle / 3$. Тогда выражение (8.52) принимает вид

$$M = (8\pi^2/3) \langle U^2 \rangle (\sin \vartheta / \lambda)^2. \quad (8.54)$$

П.Дебай и П.Валлер вычислили температурную зависимость M для кристаллов с примитивной кубической решеткой, рассматривая тепловые колебания атомов как результат суперпозиции упругих волн, распространяющихся в кристалле. Эта зависимость имеет вид

$$M = \frac{6h^2}{mk\Theta} \left[\frac{D(\Theta/T)}{\Theta/T} + \frac{1}{4} \right] \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)^2, \quad (8.55)$$

где h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; m – масса колеблющегося атома; Θ – характеристическая температура; T – температура кристаллического тела (К); $D(\Theta/T)$ – функция Дебая (значения этой функции вычислены и табулированы). Формула (8.55) дает согласующиеся с экспериментом значения M при температуре, не превышающей значения, до которого верны предположения о постоянстве характеристической температуры.

§ 37. МНОЖИТЕЛЬ ЛОРЕНЦА

Выражение для интерференционной функции (8.24) справедливо только для кристаллов с размерами порядка 10^5 см. В действительности при рентгенографических исследованиях мы имеем дело с кристаллами значительно больших размеров. Однако реальные кристаллы являются мозаичными, т.е. состоят из

блоков, повернутых относительно друг друга на малые углы (от долей минут до долей градуса). Если блоки достаточно малы, а их отклонение от средней ориентировки характеризуется кривой Гаусса, то такой кристалл называется *идеально-мозаичным*.

Для изучения мозаичной структуры кристаллов применяют двухкристальные спектрометры. Такой спектрометр (рис.8.15) состоит из двух кристаллов: почти идеального 1 и исследуемого 2.

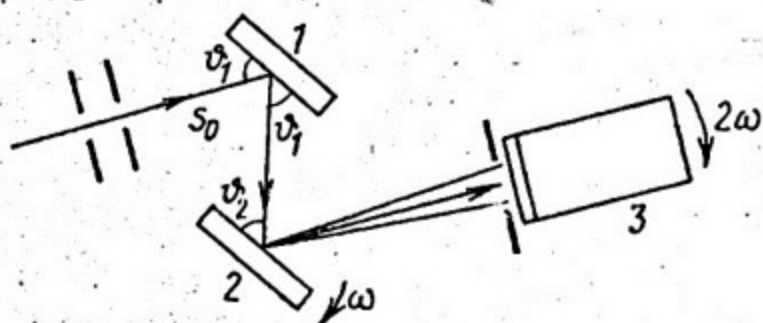


Рис.8.15. Схема двухкристального спектрометра

Пучок рентгеновских лучей падает на кристалл 1, установленный под брэгговским углом ϑ_1 , отражается от него и попадает на кристалл 2 под брэгговским углом ϑ_2 ($\vartheta_1 = \vartheta_2$, если кристаллы одинаковые). Отраженный пучок регистрируется счетчиком 3. Исследуемый кристалл 2 поворачивают вблизи отражающего положения с угловой скоростью ω , при этом счетчик перемещается со скоростью 2ω . Регистрируемое при этом распределение интенсивности от угла поворота носит название *кривой качания* (рис.8.16).

Исследования на двухкристальном спектрометре показали, что мозаичный кристалл отражает не только под брэгговским углом, но и в некотором угловом интервале $\vartheta - \varepsilon, \vartheta + \varepsilon$. Такое отступление от формулы Вульфа—Брэгга объясняется конечностью размеров кристалла, а также отклонением от монохроматичности и параллельности первичного пучка.

По указанным причинам интенсивность отражения лучей при

ориентировке кристалла под углом Вульфа – Брэгга не характеризует его отражательной способности, так как в зависимости от

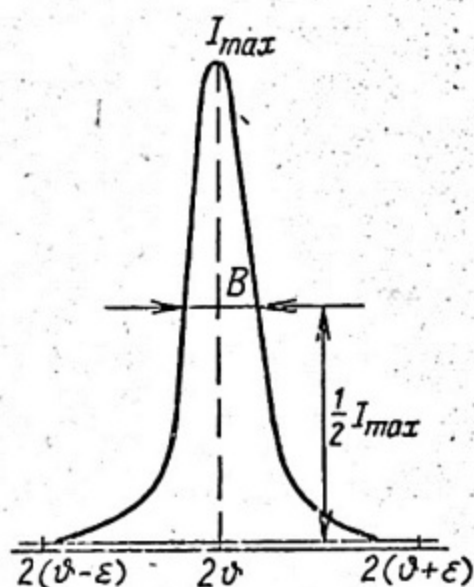


Рис.8.16. Кривая качания от монокристалла

совершенства кристалла при этих условиях отражение дает только некоторая доля блоков мозаики. В реальных условиях существует величина, не зависящая от непараллельности первичного пучка и мозаичности кристалла. Этой величиной является *интегральная интенсивность* – площадь, ограниченная кривой распределения интенсивности, получаемая при повороте кристалла около отражающего положения в интервале $\vartheta - \epsilon, \vartheta + \epsilon$. В этом случае все блоки независимо от их ориентации пройдут через отражающее положение. Интегральная интенсивность определяется выражением

$$I = \int_{\vartheta'}^{\vartheta''} I(\vartheta) d\vartheta \approx I_{\max} \cdot B_{1/2}, \quad (8.56)$$

где $I(\vartheta)$ – интенсивность отражения кристаллом с объемом V под углом ϑ , а ϑ' и ϑ'' – углы, при которых интенсивность отражения становится равной нулю.

Если I_0 – интенсивность первичного пучка, то полная энергия E , попадающая в счетчик за время t прохождения отражающего положения при равномерном вращении кристалла с угловой скоростью ω , будет

$$E = I_0 \int_{\vartheta'}^{\vartheta''} \rho(\vartheta) dt, \quad (8.57)$$

где $\rho(\vartheta) = I(\vartheta)/I_0$ – отражательная способность кристалла под

углом ϑ . Так как $\omega = d\vartheta/dt$, то

$$E = (I_0/\omega) \int_{\vartheta'}^{\vartheta''} \rho(\vartheta) d\vartheta, \quad (8.58)$$

Интегральный коэффициент отражения имеет вид

$$\rho = \int_{\vartheta'}^{\vartheta''} \rho(\vartheta) d\vartheta = E\omega/I_0 = QV, \quad (8.59)$$

где Q – отражательная способность единицы объема кристалла (удельная отражательная способность), V – объем кристалла.

Очевидно, что ρ не зависит от I_0 и является характеристикой структуры кристалла.

Как указывалось, реальный кристалл имеет мозаичную структуру: он состоит из множества независимо рассеивающих фрагментов – блоков когерентного рассеяния. Размер блоков невелик ($\sim 1000 \text{ \AA}$) и поэтому к ним применима кинематическая теория рассеяния. Интенсивность рассеянного пучка складывается из интенсивности рассеяния отдельных блоков. Небольшому размеру блоков когерентного рассеяния отвечает заметное размытие узлов обратной решетки (объем узла обратной решетки обратно пропорционален объему блока).

Размытие узлов обратной решетки существенно влияет на зависимость интенсивности от брэгговского угла ϑ . Найдем эту зависимость.

Выделим из первичного пучка луч S_0 и проведем построение Эвальда (рис.8.17). При повороте кристалла вокруг некоторой оси, например перпендикулярной к плоскости чертежа, вращается и его обратная решетка. В момент пересечения узлом обратной решетки L сферы отражения возникает дифракционный максимум, угловая ширина которого пропорциональна углу Ω (углу, под которым видно сечение S узла из точки A – центра сферы отражения). Площадь сечения меняется по мере вращения кристалла в интервале от ϑ' до ϑ'' . Дифракционный максимум

наблюдается не только при выполнении условия $\mathbf{S} = \mathbf{H}$, но и при других направлениях вектора рассеяния \mathbf{S} , координаты которого

h_1, h_2, h_3 находятся в пределах объема узла обратной решетки.

Если кристалл вращается с угловой скоростью ω , то узел пересекает сферу отражения, и счетчик регистрирует при любом заданном положении кристалла интенсивность, рассеиваемую в направлении \mathbf{S} :

$$I_0 F^2 L(h_1 h_2 h_3);$$

где I_0 — интенсивность первичного пучка, F^2 — структурный множитель, $L(h_1 h_2 h_3)$ — интерференционная функция. Общая энергия излучения, попадающая в счетчик в единицу времени, равна

$$I_1 = \int_{\Omega} I_0 F^2 L(h_1 h_2 h_3) d\Omega. \quad (8.60)$$

По мере поворота кристалла сфера отражения захватывает ("заметает") узел обратной решетки (поворот кристалла заменен на рис.8.17 перемещением узла обратной решетки). Поворот кристалла на угол $d\varepsilon$ осуществляется за время $d\varepsilon/\omega$. Поэтому энергия излучения, попавшего в счетчик за время поворота кристалла на угол $d\varepsilon$, равна $I_1 d\varepsilon/\omega$. Общая энергия, рассеянная за время прохождения кристалла через отражающее положение, составляет

$$E = I_0 F^2 \int_{\theta'}^{\theta''} (d\varepsilon/\omega) \int_{\Omega} L(h_1 h_2 h_3) d\Omega =$$

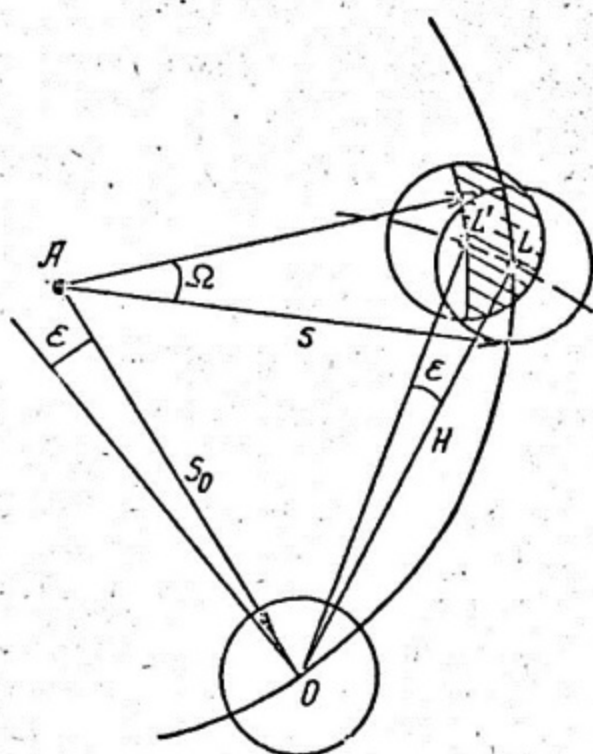


Рис.8.17. К выводу множителя Лоренца для монокристалла

$$= (I_0 F^2 / \omega) \int_{\vartheta'}^{\vartheta''} \int_{\Omega} L(h_1 h_2 h_3) d\varepsilon d\Omega. \quad (8.61)$$

Телесный угол $d\Omega$ вырезает на сфере отражения площадку $d\Omega/\lambda^2 = dS$. При повороте сферы отражения на угол $d\varepsilon$ эта площадка порождает объем

$$dV^* = dS |H| \cos \vartheta d\varepsilon = d\varepsilon d\Omega \sin 2\vartheta / \lambda^2, \quad (8.62)$$

так как точка L перемещается в L' на расстояние $|H| \cos \vartheta d\varepsilon$ параллельно отражающей плоскости при повороте сферы отражения на угол $d\varepsilon$.

Подставляя выражение (8.62) в (8.61), получаем

$$E = \frac{I_0 F^2}{\omega} \frac{\lambda^3}{\sin 2\vartheta} \int L(h_1 h_2 h_3) dV^*.$$

Поскольку dV^* можно представить в виде

$$dV^* = dh_1 b_1 [dh_2 b_2 \cdot dh_3 b_3],$$

где V^* и V — объемы обратной и прямой элементарных ячеек соответственно,

$$E = \frac{I_0 F^2}{\omega} \frac{\lambda^3}{V \sin 2\vartheta} \int L(h_1 h_2 h_3) dh_1 dh_2 dh_3, \quad (8.63)$$

где

$$L(h_1 h_2 h_3) = \prod_{j=1,2,3} \frac{\sin^2 \pi h_j N_j}{\sin^2 \pi N_j}.$$

Рассмотрим интеграл

$$\int \frac{\sin^2 \pi h_j N_j}{\sin^2 \pi h_j} dh_j = \frac{1}{\pi} \int \frac{\sin^2 \pi h_j N_j}{\sin^2 \pi h_j} d(\pi h_j).$$

Введем обозначение $u = \pi h_j N_j$. При достаточно большом N_j

произведение $\pi h_j = u/N_j$ — величина малая. Поэтому можно принять, что в пределах узла обратного пространства

$$\sin^2 \pi \psi_j \approx (\pi \psi_j)^2 = u^2/N_j^2.$$

Поскольку $d(\pi h_j) = du/N_j$, то

$$\int \frac{\sin^2 \pi h_j N_j}{\sin^2 \pi h_j} d\psi_j = \frac{N_j}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 u}{u^2} du = N_j,$$

так как интеграл в указанных пределах равен π . После интегрирования выражения (8.63) получаем

$$E = \frac{I_0 F^2}{\omega} \frac{\lambda^2}{v \sin 2\vartheta} N_1 N_2 N_3. \quad (8.64)$$

Если V — отражающий объем кристалла, а $N = N_1 N_2 N_3$ — число элементарных ячеек в нем и n — число элементарных ячеек в единице объема, то $nV = N_1 N_2 N_3$. Отсюда $N_1 N_2 N_3/v = n^2 V$ и из соотношения (8.64) находим

$$\rho = E \omega / I_0 = n^2 \lambda^3 F^2 V / \sin 2\vartheta. \quad (8.65)$$

Учитывая, что $Q = \rho/V$ и поляризационный множитель

$$(e^4/m^2 c^4)(1 + \cos^2 2\vartheta)/2,$$

для отражающей способности единицы объема кристалла получим

$$Q = n^2 \lambda^3 F^2 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin 2\vartheta}. \quad (8.66)$$

Множитель $L(\vartheta) = 1/\sin 2\vartheta$ носит название *множителя Лоренца* для монокристалла. Этот множитель имеет большую величину для малых и больших углов ϑ , чем для промежуточных значений ϑ . Данный множитель называется также *множителем интегральной интенсивности*, или *кинематическим фактором*. Последний термин связан с тем, что множитель Лоренца учитывает время прохождения узла обратной решетки через сферу

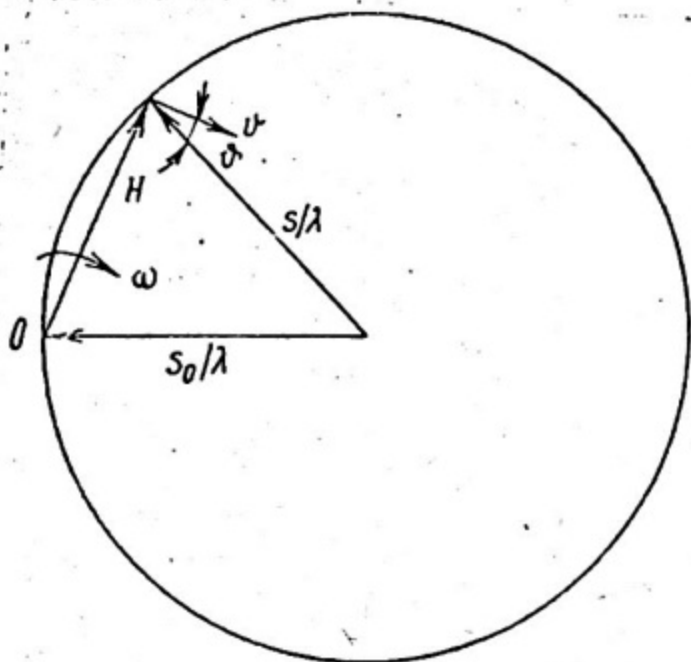
Эвальда. Множитель Лоренца зависит от геометрии дифракционного эксперимента.

Рассмотрим случай экваториальной геометрии (вращение кристалла с угловой скоростью ω вокруг оси O (рис.8.18), перпендикулярной к плоскости, содержащей лучи s_0 и s). Узел обратной решетки, определяемый вектором H при прохождении сферы Эвальда имеет линейную скорость $v = \omega |H| = \omega 2 \sin \vartheta / \lambda$, а компонента v_s , направленная по радиусу сферы Эвальда, равна

$$v_s = v \cos \vartheta = (\omega / \lambda) 2 \sin \vartheta \cos \vartheta = (\omega / \lambda) \sin 2 \vartheta.$$

Таким образом, в рассмотренном случае время прохождения узла через сферу Эвальда пропорционально $L = 1 / \sin 2 \vartheta$ — множителю Лоренца.

Рис.8.18. К вычислению времени прохождения узлом обратной решетки через сферу отражения



Для неэкваториальной геометрии множитель Лоренца имеет вид $L = 1 / \cos^2 \mu_n \sin \delta$.

В методе порошков выражение множителя Лоренца будет верно для каждого отдельного кристаллита (зерна). Однако здесь следует учитывать второй геометрический фактор. Этот фактор обусловлен тем, что интегральная интенсивность отражения под данным углом Вульфа — Брэгга зависит также от числа кристаллитов, ориентированных под углом ϑ и вблизи него. Это число не является постоянным, даже если ориентация кристаллитов

полностью хаотична. Найдем зависимость вероятности нахождения кристаллита в отражающем положении от угла ϑ . Поместим образец в центр сферы O (рис.8.19). Если рассматриваемая система плоскостей (hkl) может отражать в интервале углов $\Delta\vartheta$,

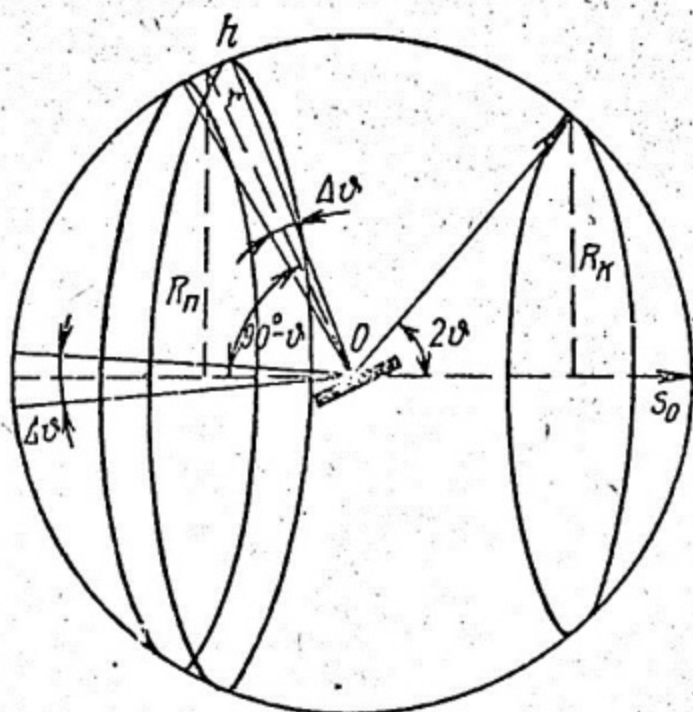


Рис.8.19. К определению вероятности отражения кристаллитом

то в отражающем положении будут те кристаллиты, нормали к плоскостям (hkl) которых окажутся в сферическом поясе шириной $h = r \Delta\vartheta$. Так как предполагается, что кристаллиты не имеют предпочтительной ориентации, то можно считать, что концы нормалей к рассматриваемому семейству плоскостей равномерно распределены по поверхности сферы. Если обозначить число кристаллитов, благоприятно ориентированных для отражения, ΔN , а общее число частиц N , то вероятность W попадания кристаллита в отражающее положение равно отношению $\Delta N/N$ или отношению площади сферического пояса к площади сферы:

$$W = \frac{\Delta N}{N} = \frac{2\pi R_n h}{4\pi r^2} = \frac{r \sin(90^\circ - \vartheta) r \Delta\vartheta}{2r^2} = \frac{\cos\vartheta \Delta\vartheta}{2},$$

где $R_{\text{ш}}$ – радиус сферического пояса; r – радиус сферы. Отсюда следует, что число кристаллитов, находящихся в отражающем положении, пропорционально $\cos \vartheta$ и очень мало для отражений под большими углами ϑ .

В методе порошков промер интенсивностей дифракционных линий производится с помощью счетчика с измерительной щелью высотой H . Поэтому промер интенсивности ведут обычно на единицу длины дифракционного кольца, так как в щель счетчика попадает только часть этого кольца, которая зависит от угла ϑ (эта часть будет большой при малых и больших углах ϑ и малой при средних значениях ϑ). Найдем интенсивность, приходящуюся на единицу длины дифракционного кольца. Радиус дифракционного кольца $R_{\text{к}} = r \sin 2\vartheta$. Следовательно, длина окружности дифракционного кольца $2\pi R_{\text{к}} = 2\pi r \sin 2\vartheta$. Если r – радиус камеры, используемой для получения рентгенограммы, то интенсивность, приходящаяся на единицу длины кольца, пропорциональна $(2\pi r \sin 2\vartheta)^{-1}$. Тогда, учитывая все эти факторы, находим

$$\frac{1}{\sin 2\vartheta} \cos \vartheta \cdot \frac{1}{\sin 2\vartheta} \sim \frac{\cos \vartheta}{\sin^2 2\vartheta} \sim \frac{1}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} = L(\vartheta).$$

Обычно множитель Лоренца комбинируют с множителем поляризации Томсона $P(\vartheta)$. Для монокристаллов этот комбинированный угловой множитель будет

$$L(\vartheta)P(\vartheta) = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin 2\vartheta}. \quad (8.67)$$

Комбинированный множитель для метода порошков записывается в виде

$$L(\vartheta)P(\vartheta) = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}. \quad (8.68)$$

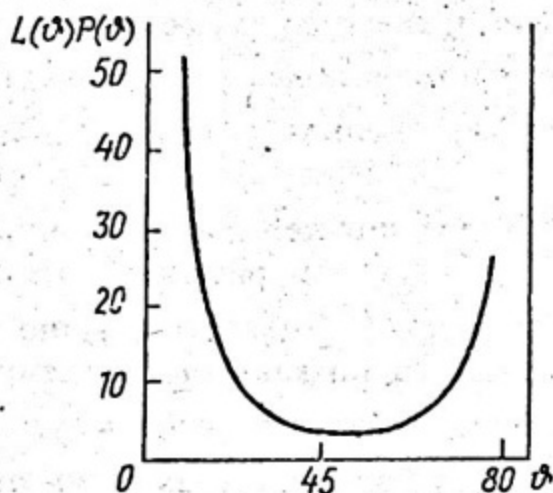


Рис.8.20. Угловая зависимость множителя Лоренца для поликристаллов

Графическое изображение функции $L(\vartheta)P(\vartheta)$ для поликристалла дано на рис.8.20.

§ 38. МНОЖИТЕЛЬ ПОВТОРЯЕМОСТИ

В методе порошков интенсивность дифракционных линий зависит также от вероятности нахождения кристаллов в отражающем положении. Эта вероятность в свою очередь зависит от числа эквивалентных плоскостей $\{hkl\}$, для которых квадратичная форма $(1/d^2)$ имеет одинаковое значение. Это число эквивалентных плоскостей M_{hkl} зависит от симметрии кристалла, не зависит от угла ϑ и называется *множителем повторяемости*.

Множитель повторяемости M_{hkl} имеет для кубического кристалла следующие значения: для плоскости типа $\{100\}$ $M_{hkl} = 6$, так как имеются плоскости (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$; для плоскостей типа $\{110\}$ $M_{hkl} = 12$ и для плоскостей типа $\{111\}$ $M_{hkl} = 8$; для плоскостей $\{hk0\}$ и $\{hhl\}$ $M_{hkl} = 24$; для плоскостей общего типа $\{hkl\}$ $M_{hkl} = 48$. Для кристаллов более низкой симметрии множитель повторяемости имеет меньшие значения. Например, для тетрагональной системы множитель повторяемости для плоскостей $\{100\}$

$M_{hkl} = 4$, для плоскостей $\{001\}$ $M_{hkl} = 2$ (это следует из того, что квадратичная форма имеет одинаковые значения для плоскостей типа $\{h00\}$ и $\{0k0\}$ при $h = k$). В этой системе для плоскостей типа $\{hkl\}$ $M_{hkl} = 16$.

§ 39. МНОЖИТЕЛЬ ПОГЛОЩЕНИЯ

Длинноволновое рентгеновское излучение, используемое в рентгеноструктурном анализе, значительно поглощается в исследуемых моно- и поликристаллах. Поэтому выведенные ранее формулы интенсивности верны только для микроскопических кристаллов или для кристаллов с малым линейным коэффициентом поглощения μ . Желательно учитывать изменение интенсивности в результате поглощения в кристалле, что можно было бы сделать путем введения множителя поглощения $A(\mu, \vartheta)$. Нетрудно видеть, что этот множитель зависит от геометрии кристалла. Рассмотрим кристалл произвольной формы. Пусть на кристалл падает пучок рентгеновских лучей, который, пройдя путь s_1 , достигнет объема dV , в результате чего произойдет ослабление излучения в $\exp(-\mu s_1)$ раз. Рассеянный под углом ϑ объемом dV пучок лучей, пройдя путь s_2 и дойдя до границы кристалла, также ослабляется в $\exp(-\mu s_2)$ раз. Следовательно, интенсивность I рассматриваемого интерференционного максимума будет определяться выражением

$$I = I_0 \int_V Q \exp[-\mu(s_1 + s_2)] dV, \quad (8.69)$$

где Q — отражающая способность кристаллографической плоскости, $Q = P(\vartheta)L(\vartheta)F^2(H)\exp(-2M)$. Таким образом, множитель поглощения должен рассчитываться для определенной геометрии кристалла.

В качестве примера рассмотрим вычисление множителя поглощения для простейшего случая — плоскопараллельной кристаллической пластины толщиной d , когда отражающая плоскость параллельна внешней грани кристалла. Пусть на

кристалл под углом ϑ падает пучок первичных лучей, интенсивность которого I_0 , а площадь поперечного сечения S (рис.8.21).

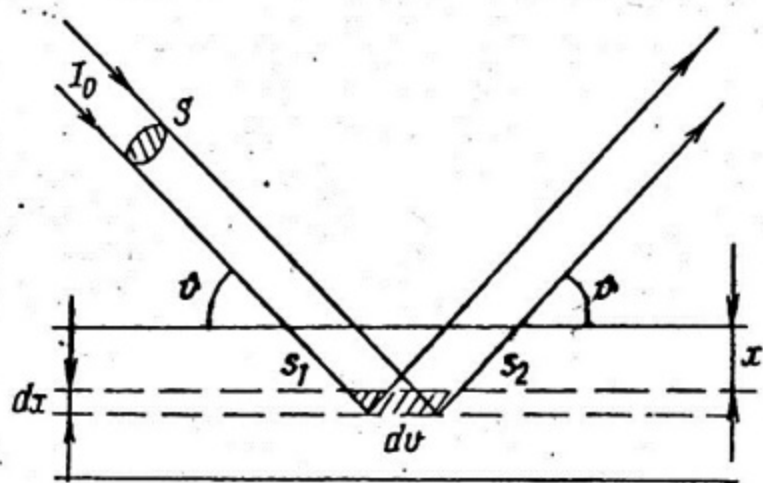


Рис.8.21. К выводу множителя поглощения для плоскопараллельной монокристаллической пластинки

Выделим на глубине x слой толщиной dx , в котором можно пренебречь поглощением. Путь первичного луча s_1 до элемента объема dv в выделенном слое и отраженного луча s_2 до выхода на поверхность кристалла одинаков и равен $s_1 = s_2 = x \sin \vartheta$. Общее уменьшение интенсивности первичного и отраженного от объема dv пучка будет пропорционально $\exp(-2\mu x/\sin \vartheta)$. Интегральная интенсивность для объема dv равна

$$dI = I_0 Q \exp(-2\mu x/\sin \vartheta) dv.$$

Если пучок имеет круглое сечение с площадью S , то объем dv равен объему наклонного цилиндра, т.е. площади основания S , умноженной на длину образующей этого цилиндра l ($l = dx/\sin \vartheta$). Тогда интегральная интенсивность для всего кристалла будет

$$I = I_0 \int_0^d Q(S dx/\sin \vartheta) \exp(-2\mu x/\sin \vartheta) = \\ = I_0 (QS/2\mu) [1 - \exp(-2\mu d/\sin \vartheta)].$$

Если кристалл настолько толстый, что в нем полностью

поглощается первичный пучок рентгеновских лучей, то полученная формула упрощается, так как можно считать, что $d \rightarrow \infty$. Положив $S = 1$, находим

$$I = I_0 Q / (2\mu) = I_0 Q A(\mu), \quad (8.70)$$

где $A(\mu) = 1/(2\mu)$.

Вычислить множитель поглощения для цилиндрического образца (метод порошков) значительно сложнее. Для сильнопоглощающего образца найдено, что

$$A(\vartheta) = 1 + \frac{\cos^2 \vartheta}{2 \sin \vartheta} \ln \left[\frac{\cos 2\vartheta + \sin \vartheta}{(1 + \sin \vartheta)(1 + 2 \sin \vartheta)} \right], \quad (8.71)$$

а интегральная интенсивность равна

$$I = I_0 Q (r/\mu) h A(\vartheta), \quad (8.72)$$

где r — радиус; h — высота освещенного участка цилиндрического образца. $A(\vartheta)$ зависит только от угла ϑ и может быть найдено в справочных таблицах.

§ 40. СВОДНЫЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ДИФРАКЦИОННЫХ МАКСИМУМОВ

Приводим формулы интегральной интенсивности, полученные на основе кинематической теории. Формулы применимы для малых или мозаичных кристаллов.

Для монокристалла

$$\begin{aligned} I &= I_0 Q A(\mu, \vartheta) V = I_0 A(\mu, \vartheta) L(\vartheta) P(\vartheta) F^2(H) \exp(-2M) V = \\ &= I_0 A(\mu, \vartheta) n^2 \lambda^3 \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin 2\vartheta} F^2(H) \exp(-2M) V, \end{aligned} \quad (8.73)$$

где $e^4/(m^2 c^4) = 7,9 \cdot 10^{-26}$. Для плоскопараллельной кристаллической пластинки $A(\mu, \vartheta) = 1/(2\mu)$, V — облученный объем образца.

Для полукристаллического образца

$$I = I_0 A(\mu, \vartheta) L(\vartheta) P(\vartheta) F^2(H) \exp(-2M) \rho V =$$

$$= I_0 A(\mu, \vartheta) F^2(H) n^2 \lambda^3 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \exp(-2M) \rho V. \quad (8.74)$$

§ 41. ПОНЯТИЕ О ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ

Для расчета интенсивности отражения от больших кристаллов с идеальной структурой формула (8.73) не применима. В этом случае используют формулы динамической теории интерференции, учитывающей взаимодействие первичного и рассеянного излучений. Динамическую теорию разработали Дарвин, Эвальд, Валлер, Лауэ.

Наиболее простой вариант теории дал Дарвин, рассматривавший появление рентгеновских дифракционных максимумов как результат отражения первичного пучка от атомных плоскостей кристалла, при котором отраженные лучи в свою очередь могут испытывать многократное отражение. Отраженные лучи, взаимодействуя с первичным пучком, ослабляют его интенсивность.

Рассмотрим это явление подробнее. Пусть кристалл находится не в отражающем положении. Тогда первичный пучок, проходя через кристалл, испытывает обычное поглощение, характеризуемое линейным коэффициентом ослабления μ . Если кристалл находится в отражающем положении под брэгговским углом ϑ по отношению к первичному пучку, то отраженные от атомных плоскостей лучи попадают на лежащие выше атомные плоскости под углом ϑ и поэтому испытывают повторное отражение (рис.8.22). Вторично отраженные лучи отстают по фазе от первичного луча на π (это объясняется тем, что при каждом отражении фаза волны изменяется на $\pi/2$). В результате взаимодействия первичной и вторичной рассеянных волн происходит ослабление интенсивности первичного пучка. Это явление носит название *первичной экстинкции*. Ослабление первичного пучка можно характеризовать коэффициентом ϵ .

Для полукристаллического образца

$$I = I_0 A(\mu, \vartheta) L(\vartheta) P(\vartheta) F^2(H) \exp(-2M) \rho V =$$

$$= I_0 A(\mu, \vartheta) F^2(H) n^2 \lambda^3 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \exp(-2M) \rho V. \quad (8.74)$$

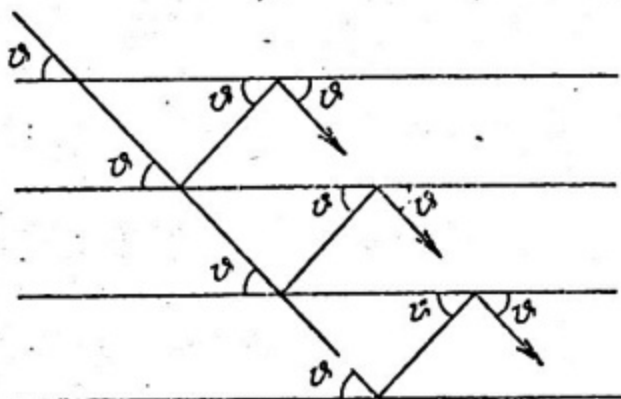
§ 41. ПОНЯТИЕ О ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ

Для расчета интенсивности отражения от больших кристаллов с идеальной структурой формула (8.73) не применима. В этом случае используют формулы динамической теории интерференции, учитывающей взаимодействие первичного и рассеянного излучений. Динамическую теорию разработали Дарвин, Эвальд, Валлер, Лауэ.

Наиболее простой вариант теории дал Дарвин, рассматривавший появление рентгеновских дифракционных максимумов как результат отражения первичного пучка от атомных плоскостей кристалла, при котором отраженные лучи в свою очередь могут испытывать многократное отражение. Отраженные лучи, взаимодействуя с первичным пучком, ослабляют его интенсивность.

Рассмотрим это явление подробнее. Пусть кристалл находится не в отражающем положении. Тогда первичный пучок, проходя через кристалл, испытывает обычное поглощение, характеризуемое линейным коэффициентом ослабления μ . Если кристалл находится в отражающем положении под брэгговским углом ϑ по отношению к первичному пучку, то отраженные от атомных плоскостей лучи попадают на лежащие выше атомные плоскости под углом ϑ и поэтому испытывают повторное отражение (рис.8.22). Вторично отраженные лучи отстают по фазе от первичного луча на π (это объясняется тем, что при каждом отражении фаза волны изменяется на $\pi/2$). В результате взаимодействия первичной и вторичной рассеянных волн происходит ослабление интенсивности первичного пучка. Это явление носит название *первичной экстинкции*. Ослабление первичного пучка можно характеризовать коэффициентом ϵ .

Рис.8.22. К объяснению эффекта первичной экстинкции



Таким образом, ослабление первичного пучка определяется суммой коэффициентов $\mu + \epsilon$, где μ не зависит от угла ϑ , а $\epsilon \neq 0$ только при нахождении кристалла в отражающем положении. Первичная экстинкция тем больше, чем больше отражательная способность плоскости, и поэтому имеет разное значение для различных плоскостей (hkl).

Корректный учет взаимодействия первичной и рассеянной волн возможен в динамической теории с квантомеханическим расчетом. В простейшем случае рассеяние плоской волны ψ_0 пластинкой идеального кристалла толщиной L_0 под брэгговским углом в симметричном положении дается величиной $\psi'(r) = \chi(r) \exp(ikr)$, где k — волновой вектор, $\chi(r)$ — амплитуда рассеянной волны.

Если нормаль к отражающей плоскости совпадает с осью z , перпендикулярной к поверхности кристалла, то амплитуда рассеянной волны может быть представлена в виде

$$\chi = -i(z/L_e),$$

где z — глубина проникновения волны в кристалл, L_e — экстинкционная длина.

Экстинкционная длина рассчитывается по формуле:

$$L_e = v_x \sin \vartheta / \lambda f A_e,$$

где v_x — объем элементарной ячейки, f — атомная амплитуда,

$$A_e = e^2 / mc^2.$$

В кинематической теории дифракции $\chi \sim (z/L_e) \ll 1$ и толщина кристалла $L \ll L_e$. Кинематическая теория применима для исследования брэгговских отражений от кристаллов, у которых характерный размер или область когерентного рассеяния L не слишком велика: $\lambda \ll L \ll L_e$.

Так, экстинкционная длина:

для рентгеновских лучей $L_e^p \sim 1$ мкм,

для нейтронов $L_e^H \sim 10$ мкм,

для электронов $L_e^e \sim 10^{-1} - 10^{-2}$ мкм.

Для рентгеновских лучей и нейтронов экстинкционная длина значительно меньше характерных длин поглощения t (для рентгеновских лучей $t^p \sim 10$ мкм, для нейтронов $t^H \sim 1$ см).

Интегральная отражательная способность идеального кристалла определяется выражением

$$Q = \frac{8}{3\pi} \cdot \frac{e^2}{mc^2} n \lambda^2 \frac{1 + |\cos 2\vartheta|}{2 \sin 2\vartheta} |F(H)|. \quad (8.75)$$

Для вычисления интенсивности отражения от монокристалла, состоящего из p атомных слоев, можно использовать формулу (8.73) кинематической теории, вводя поправку на экстинкцию:

$$I = I_0 A(\vartheta, \mu) Q V \operatorname{th}(pq)/(pq), \quad (8.76)$$

где q – отражательная способность, отнесенная к одной атомной плоскости:

$$q = \frac{e^2}{mc^2} N \frac{d_{hkl} \lambda}{\sin \vartheta} |F(H)|,$$

N – число рассеивающих атомов в единице объема; d_{hkl} – межплоскостное расстояние для плоскостей (hkl) ; λ – длина волны; $F(H)$ – структурная амплитуда.

Анализ зависимости $\operatorname{th}(pq)/(pq)$ от pq показывает, что

эффект первичной экстинкции становится заметным при $pq > 0,4$; при $pq \leq 0,2 + 0,3$ первичной экстинкцией можно пренебречь. Очевидно, это имеет место при небольших p (кристалл мал) или малых q [отражение от плоскости с большими индексами (hkl)].

В мозаичных кристаллах наблюдается *вторичная экстинкция*, заключающаяся в экранировании нижних блоков верхними. Вторичная экстинкция так же, как и первичная, приводит к ослаблению интенсивности первичного пучка. Пусть кристалл состоит из блоков, слегка разориентированных относительно друг друга. Тогда при вычислении интенсивности первичного пучка, дошедшего до находящегося в отражающем положении блока 2 (рис.8.23), предполагается, что он

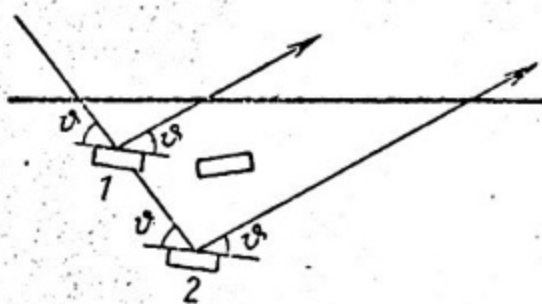


Рис.8.23. К объяснению эффекта вторичной экстинкции

ослабился в $\exp(-\mu s)$ раз (μ — линейный коэффициент ослабления, s — путь первичного луча в кристалле до блока 2). Однако если на пути первичного луча встретится хотя бы один блок (например, 1), ориентированный так же, как и блок 2, то интенсивность первичного пучка будет уменьшена вследствие отражения блоком 1. Это явление и называется вторичной экстинкцией. Величина эффекта зависит от вероятности нахождения на пути луча блоков с одинаковой ориентацией, которая уменьшается с увеличением угла мозаичности ψ .

Для случая плоскопараллельной кристаллической пластинки с отражающей плоскостью, параллельной грани кристалла, при учете вторичной экстинкции формула (8.70) принимает вид

$$I = I_0 Q / [2(\mu + gQ)], \quad (8.77)$$

где g — коэффициент вторичной экстинкции. Коэффициент g можно определить, измерив интегральные интенсивности двух отражений с большим и малым значениями Q . Однако в ряде случаев это сделать трудно из-за одновременного влияния как первичной, так и вторичной экстинкции. В общем случае выражение (8.77) принимает вид

$$I = I_0 \frac{Q'}{2(\mu + gQ')}, \text{ где } Q' = Q \frac{\text{th}(pq)}{pq}.$$

Разделить вклады обеих экстинкций удастся благодаря тому, что зависимость их от угла ϑ различна. Измерив интенсивности ряда отражений под разными углами ϑ , можно определить вклад той и другой экстинкции.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Васильев Д.М. Дифракционные методы исследования структур. М.: Металлургия, 1977, 248 с.

Жданов Г.С., Илюшин А.С., Никитина С.В. Дифракционный и резонансный структурный анализ. М.: Наука, 1980, 254 с.

Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1972, 246 с.

Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967, 336 с.

Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С.Уманский, Ю.А.Скаков, А.Н.Иванов, Л.Н.Расторгуев. М.: Металлургия, 1982, 632 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Амплитуда 11
- атомная 11
- структурная 27

В

- Вектор рассеяния 5
- Вращения монокристалла метод 24

Д

- Дифракционная теория 4
- динамическая 4, 52
- кинематическая 4
- Дифракционная функция 6

И

- Идеально-мозаичный кристалл 39
- Индексы интерференции 18
- Интенсивность интегральная 40
- сводные формулы 51
- Интерференционная функция 14
- анализ 16
- вывод 14
- главные максимумы 16
- побочные максимумы 16
- представление в обратном пространстве 22
- Интерференционное уравнение 17
- графическая интерпретация 21

К

- Качания кривая 39

Л

- Лауэинтерференционная функция 16
- Лауэ метод 24
- Лауэ уравнения 17

М

- Метод 24
- вращения монокристалла 24
- Лауэ 24
- порошков 26
- Множители интенсивности 4
- атомный 11
- комбинированный 47
- Лоренца 38
- повторяемости 48
- поглощения 49
- структурный 28
- температурный 34
- Монокристалл идеально-мозаичный 39

О

- Отражательная способность кристалла 40
- интегральный коэффициент 41

П

- Парсивалья соотношение 10
- Паттерсона функция 9
- Погасания структурные 28
- зональные 28
- интегральные 28
- сериальные 28
- Пространство 7
- обратное 8
- прямое 7

Р

- Рассеяние рентгеновских лучей 13
- аномальное 13

С

- Свертка функций 8
- Структурный множитель 28

- гексагональная плотноупакованная структура 31
 - гранецентрированная решетка 29
 - объемноцентрированная решетка 28
 - структура типа алмаза 33
 - структура типа NaCl 30
 - структура типа CsCl 29
- Сфера Эвальда, отражения, распространения 21

Ф

- Фактор формы кристалла 19
- Фриделя правило 8

Функция 6

- дифракционная 6
- Паттерсона 9

Э

- Эвальда сфера 21
- Экстинкционная длина 53
- Экстинкция 52
 - вторичная 55
 - первичная 52



Артемий Арсеньевич Русаков
Валерий Николаевич Яльцев

ОСНОВЫ РЕНТГЕНОГРАФИИ МЕТАЛЛОВ

Редактор *М.В.Макарова*
Тех.редактор *И.В.Печенкин*
Корректор *Н.Н.Антонова*

Тем.план 1993 г., поз.32

Лицензия ЛР № 020676 от 09.12.92 г.
Подписано в печать 11.07.94 Формат 60x84 1/16
Печ.л. 3,75 Уч.-изд.л. 3,25 Тираж 130 экз.
Изд. №0186-1 Заказ

Московский государственный инженерно-физический институт
(технический университет). Типография МИФИ.
115409, Москва, Каширское шоссе, 31