

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ТВЕРДОГО ТЕЛА

С. В. Черепанова

Теория рассеяния рентгеновских лучей

Учебное пособие

Новосибирск  
2017

УДК 539.26:548.73

ББК В37

Г872

Черепанова С. В. Теория рассеяния рентгеновских лучей: учебное пособие. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2017. 96 с.

ISBN

Предлагаемое учебное пособие направлено на применение теории рассеяния рентгеновских лучей к исследованию несовершенных кристаллов, каковыми являются реальные кристаллические материалы. Пособие предназначено для магистрантов физического факультета НГУ, специализация «Физические методы исследования твердого тела», а также заинтересованным студентам и магистрантам других специализаций.

Рецензент

к.х.н. Зюзин Д.А.

ISBN

©Новосибирский  
государственный университет,  
2017

©С.В. Черепанова, 2017

## Оглавление

Введение .....	4
1. Рассеяние свободным электроном .....	8
2. Рассеяние атомами.....	15
2.1. Рассеяние атомами решетки. Атомный фактор рассеяния. .....	18
2.2. Рассеяние беспорядочным скоплением атомов (разреженный газ).....	21
3. Рассеяние аморфными веществами .....	23
3.1. Рассеяние одноатомным газом: межмолекулярная дифракция.....	24
3.2. Рассеяние одноатомной жидкостью: межмолекулярная дифракция.....	34
3.3. Рассеяние многоатомными молекулами в газе: внутримолекулярная дифракция в газе .....	37
4. Рассеяние рентгеновских лучей на кристалле конечных размеров: условия интерференции Лауэ .....	45
5. Влияние теплового движения на рассеяние рентгеновских лучей: тепловой фактор.....	57
6. Влияние флуктуаций состава и параметров порядка на рассеяние рентгеновских лучей: метод флуктуационных волн .	62
7. Влияние малых размеров областей когерентного рассеяния и микроискажений на дифракцию: разделение вкладов в уширение пиков .....	65
7.1. Анализ интегральной ширины дифракционных линий...	65
7.2. Анализ формы профиля дифракционных линий .....	71
8. Влияние дефектов упаковки на дифракционные картины металлов с кубической плотнейшей упаковкой .....	75
9. Малоугловое рассеяние.....	77
11. Рассеяние рентгеновских лучей на одномерно разупорядоченном кристалле .....	84
11. Используемая литература.....	91

## Введение

Рентгеновское излучение является разновидностью электромагнитного излучения. В зависимости от длины волны излучения выделяют следующие диапазоны электромагнитных волн (таблица 1).

**Таблица 1.** Диапазоны электромагнитных излучений.

Диапазон	Длина волны, $\lambda$	Энергия, эВ
Радиоволны	$> 1$ мм	$< 1.2 \cdot 10^{-3}$
Инфракрасное излучение	760 нм – 1 мм	$1.2 \cdot 10^{-3} - 1.6$
Видимое излучение	380 – 760 нм	1.6 – 3.2
Ультрафиолетовое излучение	120 Å – 380 Å	3.2 – 100
Рентгеновское излучение	(0.012-120) Å	100 – $10^6$
Гамма-излучение	$< 0.012$ Å	$> 10^6$

Рентгеновские лучи (рентгеновское излучение) занимают спектральную область между гамма- и ультрафиолетовым излучением; с длиной волны  $\lambda < 2$  Å излучение условно называется жёстким, с  $\lambda > 2$  Å мягким.

Рентгеновские лучи были открыты в 1895 В. К. Рентгеном и названы им X-лучами (этот термин применяется во многих странах). В течение 1895-97 Рентген исследовал свойства рентгеновских лучей и создал первые рентгеновские трубки. Он обнаружил, что жёсткие рентгеновские лучи проникают через различные материалы и мягкие ткани человеческого тела. Это свойство рентгеновских лучей быстро нашло применение в медицине. Электромагнитная природа рентгеновского излучения была предсказана Дж. Стоксом и экспериментально подтверждена Ч. Баркла, открывшим их поляризацию. В 1912 году немецкие физики М. Лауэ, В. Фридрих и П. Книппинг обнаружили дифракцию рентгеновских лучей на атомной решётке кристаллов. В 1913 Г. В. Вульф и независимо от него

У. Л. Брэгг нашли простую зависимость между углом дифракции, длиной волны рентгеновского излучения и расстоянием между соседними параллельными атомными плоскостями кристалла.

*Источники рентгеновских лучей.* Наиболее распространённый источник рентгеновских лучей – рентгеновская трубка. В качестве источников рентгеновских лучей могут служить также некоторые радиоактивные изотопы. Одни из них непосредственно испускают рентгеновские лучи, ядерные излучения других (электроны или  $\alpha$ -частицы) бомбардируют металлическую мишень, которая испускает рентгеновские лучи. Интенсивность рентгеновского излучения изотопных источников на несколько порядков меньше интенсивности излучения рентгеновской трубки. Источниками рентгеновских лучей также могут служить синхротроны и накопители электронов с энергиями в несколько гэВ. По интенсивности рентгеновское излучение синхротронов превосходит в указанной области спектра излучение рентгеновской трубки на 2-3 порядка. Естественные источники рентгеновских лучей – Солнце и другие космические объекты.

*Свойства рентгеновских лучей.* В зависимости от механизма возникновения рентгеновских лучей их спектры могут быть *непрерывными* (тормозными) или *линейчатыми* (характеристическими). Непрерывный рентгеновский спектр испускают быстрые заряженные частицы в результате их торможения при взаимодействии с атомами мишени (тормозное излучение). Этот спектр достигает значительной интенсивности лишь при бомбардировке мишени электронами. Интенсивность тормозных рентгеновских лучей распределена по всем частотам до частоты, на которой энергия фотонов равна энергии бомбардирующих электронов. Этой частоте соответствует коротковолновая граница спектра. Линейчатое излучение возникает после ионизации атома с выбрасыванием электрона одной из его внутренних оболочек. Такая ионизация может быть результатом столкновения атома с быстрой частицей, например электроном (первичные рентгеновские лучи), или поглощения атомом фотона (флуоресцентные рентгеновские лучи). Ионизованный атом оказывается в начальном квантовом состоянии на одном из высоких уровней энергии и через  $10^{-16}$ – $10^{-15}$  секунд переходит в конечное состояние с меньшей энергией. При этом избыток энергии атом может испустить в виде фотона определённой

частоты. Частоты линий спектра такого излучения характерны для атомов каждого элемента, поэтому линейчатый рентгеновский спектр называется характеристическим. Зависимость частоты линий этого спектра от атомного номера определяется законом Мозли. Тормозное рентгеновское излучение, испускаемое очень тонкими мишенями, полностью поляризовано вблизи высокочастотной границы; с уменьшением частоты степень поляризации падает. Характеристическое излучение, как правило, не поляризовано.

При взаимодействии рентгеновских лучей с веществом может происходить *фотоэффект*, который наблюдается в том случае, когда атом, поглощая рентгеновский фотон, выбрасывает один из своих внутренних электронов, после чего может совершить либо излучательный переход, испустив фотон характеристического излучения, либо выбросить второй электрон при безызлучательном переходе (оже-электрон).

При прохождении рентгеновских лучей через слой вещества их начальная интенсивность уменьшается. Ослабление интенсивности происходит за счёт двух процессов: поглощения рентгеновских фотонов веществом и изменения их направления при рассеянии. В длинноволновой области спектра преобладает *поглощение* рентгеновских лучей, в коротковолновой – их *рассеяние*. Степень поглощения быстро растёт с увеличением атомного номера  $Z$  и длины волны  $\lambda$ . При поглощении рентгеновских лучей атомы вещества ионизируются.

Рассеяние рентгеновских лучей в области больших  $Z$  и  $\lambda$  происходит в основном без изменения  $\lambda$  и носит название *когерентного рассеяния*, а в области малых  $Z$  и  $\lambda$ , как правило,  $\lambda$  возрастает (*некогерентное рассеяние*). Известно два вида некогерентного рассеяния рентгеновских лучей – комптоновское и комбинационное. При комптоновском рассеянии, носящем характер неупругого корпускулярного рассеяния, за счёт частично потерянной рентгеновским фотоном энергии из оболочки атома вылетает электрон отдачи (эффект Комптона). При этом уменьшается энергия фотона и изменяется его направление. Изменение длины волны  $\lambda$  зависит от угла рассеяния. При комбинационном рассеянии рентгеновского фотона высокой энергии на лёгком атоме небольшая часть его энергии тратится на ионизацию атома и меняется направление движения

фотона. Изменение длины волны таких фотонов не зависит от угла рассеяния.

*Регистрация рентгеновских лучей.* Рентгеновские лучи регистрируют с помощью специальной рентгеновской фотоплёнки, содержащей повышенное количество AgBr. В области  $\lambda < 0.5 \text{ \AA}$  чувствительность этих плёнок быстро падает и может быть искусственно повышена плотно прижатым к плёнке флуоресцирующим экраном. В области  $\lambda > 5 \text{ \AA}$  чувствительность обычной позитивной фотоплёнки достаточно велика, а её зёрна значительно меньше зёрен рентгеновской плёнки, что повышает разрешение. При  $\lambda$  порядка десятков и сотен  $\text{\AA}$  рентгеновские лучи действуют только на тончайший поверхностный слой фотоэмульсии; для повышения чувствительности плёнки её сенсибилизируют люминесцирующими маслами. Рентгеновские лучи больших интенсивностей можно регистрировать с помощью ионизационной камеры, средних и малых интенсивностей при  $\lambda < 3 \text{ \AA}$  – сцинтилляционным счётчиком с кристаллом NaI (Tl), при  $0.5 < \lambda < 5 \text{ \AA}$  – счётчиком Гейгера – Мюллера и отпаянным пропорциональным счётчиком, при  $1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$  – проточным пропорциональным счётчиком, при  $\lambda < 120 \text{ \AA}$  – полупроводниковым детектором. В области очень больших  $\lambda$  (от десятков до  $1000 \text{ \AA}$ ) для регистрации рентгеновских лучей могут быть использованы вторично-электронные умножители открытого типа с различными фотокатодами на входе.

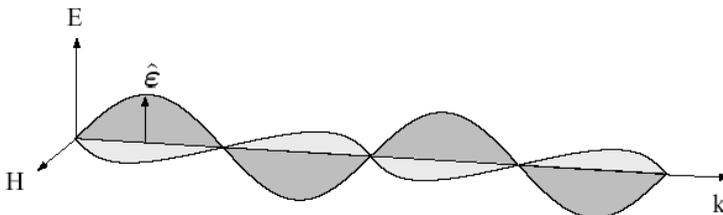
*Применение рентгеновских лучей.* Наиболее широкое применение рентгеновские лучи нашли в медицине для *рентгенодиагностики* и *рентгенотерапии*. Важное значение для многих отраслей техники имеет *рентгеновская дефектоскопия*, например для обнаружения внутренних пороков отливок (раковин, включений шлака), трещин в рельсах, дефектов сварных швов. *Рентгеновская микроскопия* позволяет, например, получить изображение клетки, микроорганизма, увидеть их внутреннее строение. *Рентгеновская спектроскопия* по рентгеновским спектрам изучает распределение плотности электронных состояний по энергиям в различных веществах, исследует природу химической связи, находит эффективный заряд ионов в твёрдых телах и молекулах. *Рентгеновский спектральный анализ* по положению и интенсивности линий характеристического спектра позволяет установить качественный и количественный состав

вещества и служит для экспрессного неразрушающего контроля состава материалов. *Рентгеновский структурный анализ* по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения позволяет исследовать структуру вещества. Рентгенография наряду с нейтронографией и электронографией является дифракционным структурным методом; в его основе лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей. Дифракционная картина зависит от длины волны используемых рентгеновских лучей и строения объекта. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны  $\sim 1 \text{ \AA}$ , т. е. порядка размеров атомов.

## 1. Рассеяние свободным электроном

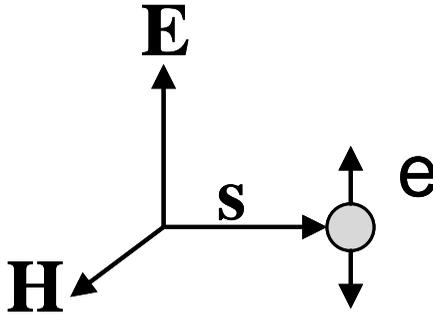
Электромагнитные волны являются поперечными, их свойства зависят от направления колебаний векторов  $\vec{E}$  и  $\vec{H}$ , характеризуемого понятием *поляризации*. Если в процессе распространения волн вектор  $\vec{E}$  (и  $\vec{H}$ ) изменяется только в одной плоскости, которая параллельна направлению их распространения, то такие волны называют *плоскополяризованными* (или *линейно поляризованными*). Плоскость колебаний вектора  $\vec{E}$  называют *плоскостью поляризации*. Излучение обычных источников не поляризовано. Это так называемый *естественный свет*, в котором колебания вектора  $\vec{E}$  изменяются случайным образом по всем направлениям.

Рассмотрим сначала рассеяние *плоскополяризованной* электромагнитной волны на электроны. Структура плоскополяризованной электромагнитной волны представлена на рисунке 1.1.



**Рис. 1.1.** Структура плоскополяризованной волны.

Под действием переменного электрического поля заряженная частица начинает колебаться (рис. 1.2) с той же частотой  $\omega_{vib}$ , что и частота падающей волны  $\omega_s$ , т.е.  $\omega_{vib} = \omega_s = \omega$ . При этом, магнитная составляющая электромагнитной волны в рентгеновской дифракции не играет никакой роли.



**Рис. 1.2.** Падение плоскополяризованной электромагнитной волны на электрон.

Запишем уравнение движения электрона

$$m\ddot{\vec{x}} = e\vec{E} = e\vec{E}_0 e^{i\omega t}$$

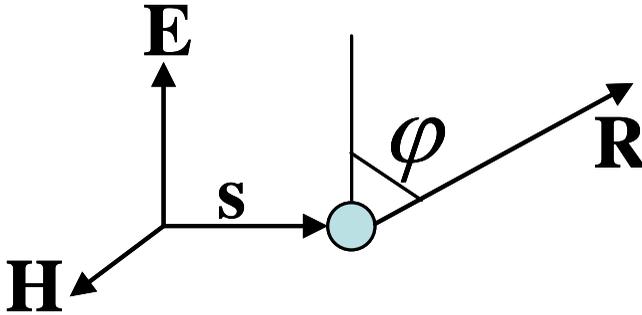
или

$$\ddot{\vec{x}} = \frac{e\vec{E}_0 e^{i\omega t}}{m}. \quad (1.1)$$

Направление колебаний электрона совпадает с направлением вектора напряженности электрического поля  $\vec{E}$  в падающей волне. Такой электрон становится источником сферической волны с амплитудой

$$|\vec{E}_p| = |\vec{H}_p| = \frac{e\ddot{x} \sin \varphi}{c^2 R}, \quad (1.2)$$

где  $\varphi$  – угол между направлением рассеяния и направлением вектора  $\vec{E}$  в падающей волне.

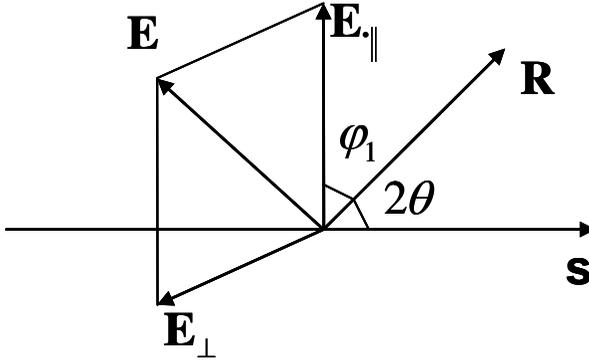


**Рис. 1.3.** К выводу формулы рассеяния плоскополяризованной электромагнитной волны свободным электроном.

Средний поток рассеянной энергии (интенсивность рассеяния) на расстоянии  $R$  от рассеивающего центра (рис. 1.3) определяется модулем вектора Умова-Пойнтинга (вектора, направление которого совпадает с направлением распространения энергии электрического поля, а величина равна энергии, протекающей в единицу времени через единицу поверхности, перпендикулярной к направлению вектора, т.е. потоку энергии).

$$\begin{aligned}
 I_{scat} &= \frac{1}{2} |\bar{S}| = \frac{c [\bar{E}_p \times \bar{H}_p^*]}{8\pi} = \frac{ce^2 \sin^2 \varphi (\ddot{x})^2}{8\pi c^4 R^2} = \\
 &= I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \sin^2 \varphi \frac{1}{R^2}
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

где  $I_0 = cE_0^2/8\pi$  – интенсивность падающей волны.



**Рис. 1.4.** К выводу формулы рассеяния плоскополяризованной электромагнитной волны электроном.

Рассмотрим случай, когда вектор  $\vec{E}$  лежит в плоскости, определенной векторами падающей волны  $\vec{s}$  и рассеянной  $\vec{R}$  (рис. 1.3). Обозначим такое направление вектора  $\vec{E}$  как  $\vec{E}_{\parallel}$ . Тогда соответствующая интенсивность рассеяния

$$I_{scat\parallel} = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \sin^2 \varphi_1 \frac{1}{R^2} = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cos^2 2\theta \frac{1}{R^2}. \quad (1.4)$$

Теперь рассмотрим случай, когда вектор  $\vec{E}$  перпендикулярен плоскости падающего и рассеянного лучей (рис. 1.3). Обозначим такое направление  $\vec{E}$  как  $E_{\perp}$ . Тогда соответствующая интенсивность рассеяния

$$I_{scat\perp} = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \sin^2 \varphi_2 \frac{1}{R^2} = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2}. \quad (1.5)$$

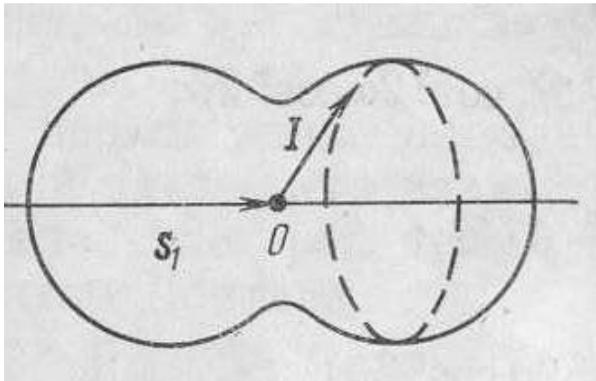
В общем случае падающая волна *неполяризована*. В неполяризованном излучении направление колебаний вектора  $\vec{E}$  быстро и хаотично меняется, оставаясь в плоскости, перпендикулярной  $S$ . Разложим неполяризованную волну на две плоскополяризованные с  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$ . Интенсивность падающей волны

для обоих поляризованных лучей одинакова и равна  $I_{0\parallel} = I_{0\perp} = I_0/2$ .  
А полная интенсивность рассеяния в заданном направлении будет равна

$$I_{scat} = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \sin^2 \varphi_1 \frac{1}{R^2} = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (1.6)$$

Множитель  $\left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2$  называется множителем Томсона, а множитель  $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$  – фактором поляризации.

Из формулы (1.6) видно, что распределение интенсивности, рассеянной одним электроном будет аксиально-симметричным относительно направления падающего луча. При  $2\theta = 90^\circ$  рассеянная интенсивность минимальна. При  $2\theta = 0$  и  $2\theta = \pi$  она максимальна (рис. 1.5). Радиус-вектор  $I$ , проведенный из точки  $O$  в любую точку изображенной поверхности, равен интенсивности рассеяния в соответствующем направлении.



**Рис. 1.5.** Распределение интенсивности, рассеянной одним электроном.

Проинтегрируем  $I_{scat}$  по сфере радиуса  $R$ , чтобы получить полный поток энергии, рассеянный одним электроном по всем направлениям.

$$E_{full} = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \int \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{ds}{R^2} =$$

$$I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \int \frac{2\pi R^2 (1 + \cos^2 2\theta) \sin 2\theta}{2R^2} d(2\theta) = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{8\pi}{3} \quad (1.7)$$

Отсюда, коэффициент рассеяния электрона

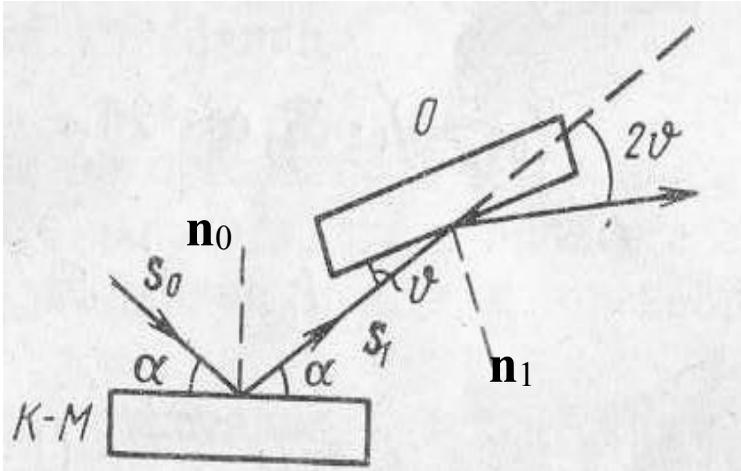
$$\sigma = \frac{E_{full}}{I_0} = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \sim 10^{-24} \text{ см}^2 \quad (1.8)$$

Рассчитаем общую энергию, рассеянную просвечиваемым объемом  $V = 1 \text{ мм}^3 = 10^{-3} \text{ см}^3$ . Примем радиус атома равным  $r = 1.5 \text{ \AA} = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Следовательно, объем, приходящийся на один атом в твердом теле,  $v = (2r)^3 = 27 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ . Тогда, количество атомов в освещаемом объеме примерно  $N_a = \frac{10^{-3}}{27 \cdot 10^{-24}} \approx 4 \cdot 10^{19}$ , и количество электронов, соответственно,  $N_e = N_a Z$ , где  $Z$  может меняться от 1 до 100. Полная энергия, рассеянная всеми электронами, равна сумме энергий, рассеянных каждым электроном,  $\sigma N_e I_0 = 10^{-24} \cdot 4 \cdot 10^{19} Z I_0$ , т.е. от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  от энергии падающей волны.

Из формулы (1.8) видно, что интенсивность рассеяния заряженной частицы обратно пропорциональна квадрату ее массы. Т.к масса протона в  $\sim 1.8 \cdot 10^3$  раз больше массы электрона, то рассеивающая способность протонов в  $\sim 3.4 \cdot 10^6$  раз меньше рассеивающей способности электронов, т.е. *протоны в рассеянии рентгеновских лучей практически не участвуют*.

В ряде случаев излучение бывает *частично поляризованным*, например, при работе с кристаллом-монокристаллом из-за преломления и отражения волн на границе двух сред. Рассмотрим случай съемки с кристаллом-монокристаллом при условии, что нормали к отражающим плоскостям монокристалла и объекта, а

также падающий и рассеянный лучи лежат в одной плоскости (рис. 1.6).



**Рис. 1.6.** Схема хода рентгеновских лучей при съемке с кристаллом монохроматором К-М, О – исследуемый объект.

Пусть на кристалл-монокроматор падает рентгеновский луч с интенсивностью  $I_0$ , а отражается с интенсивностью  $I'_0$  и рассеивается на исследуемом объекте с интенсивностью  $I'_{scat}$ .

Обозначим буквами  $\mathfrak{R}$  и  $\mathfrak{R}_1$  отражающие способности (в долях) кристалла-монокроматора и объекта, не зависящие от состояния поляризации падающих лучей. Напишем уравнения для компонент интенсивности рентгеновских лучей, отраженных от кристалла-монокроматора:

$$I'_{0\perp} = \frac{I_0}{2} \mathfrak{R} \tag{1.9}$$

$$I'_{0\parallel} = \frac{I_0}{2} \mathfrak{R} \cos^2 2\alpha$$

Из (1.9) следует, что отраженная от кристалла-монокроматора интенсивность равна

$$I'_0 = \frac{I_0}{2} \mathfrak{R}(1 + \cos^2 2\alpha). \quad (1.10)$$

Далее, напомним уравнения для компонент интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных на объекте:

$$I_{p\perp} = I'_{0\perp} \mathfrak{R}_1 = \frac{I_0}{2} \mathfrak{R} \mathfrak{R}_1 \quad (1.11)$$

$$I_{p\parallel} = I'_{0\parallel} \mathfrak{R}_1 \cos^2 2\vartheta = \frac{I_0}{2} \mathfrak{R} \mathfrak{R}_1 \cos^2 2\alpha \cos^2 2\vartheta$$

Из (1.11) следует, что рассеянная на объекте интенсивность равна

$$I_p = I_0 \frac{\mathfrak{R} \mathfrak{R}_1}{2} (1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\vartheta). \quad (1.12)$$

Из (1.9) и (1.11) следует

$$\frac{I_p}{I'_0} = \mathfrak{R}_1 \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\vartheta}{1 + \cos^2 2\alpha}. \quad (1.13)$$

Множитель  $P = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\vartheta}{1 + \cos^2 2\alpha}$  - есть фактор поляризации для указанных условий съемки.

## 2. Рассеяние атомами

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

Предположим, что система электронов раскачивается электромагнитной волной как единое целое. В этом случае заряд и масса электрона в формуле Томпсона должны умножаться на  $n$ , а интенсивность рассеяния такой системой будет равна интенсивности рассеяния одним электроном, умноженной на  $n^2$ . Можно также предположить, что каждый электрон рассеивает независимо и волны,

рассеянные разными электронами, некогерентны. В этом случае интенсивности рассеянных волн складываются арифметически и таким образом интенсивность рассеяния электронной системой равна интенсивности рассеяния одним электроном, умноженной на  $n$ . Первый случай относится к полностью когерентному рассеянию, а второй - к некогерентному.

Введем понятие атомного фактора (или функцию атомного рассеяния)  $f$  как отношение амплитуды волны  $A_a$ , рассеянной одним атомом, к амплитуде волны  $A_e$ , рассеянной одним свободным электроном,

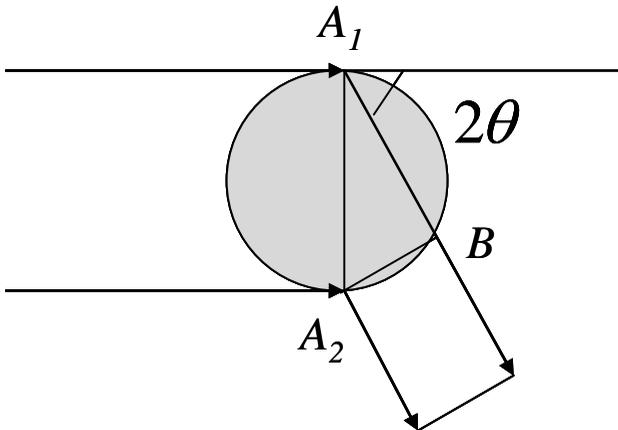
$$\text{т.е. } f = \frac{A_a}{A_e}.$$

Если бы все  $Z$  электронов атома были сконцентрированы в точке, то  $f$  было бы равно атомному номеру атома  $Z$ . Действительно, общий заряд  $Q = Ze$ , масса  $M = Zm$  и в соответствии с формулой Томпсона

амплитуда рассеянной волны  $A_a \sim \frac{Q^2}{M} = \frac{(Ze)^2}{Zm} = Z \frac{e^2}{m}$ . Амплитуда

рассеянной волны на свободном электроном  $A_e \sim \frac{e^2}{m}$ . Соответственно,

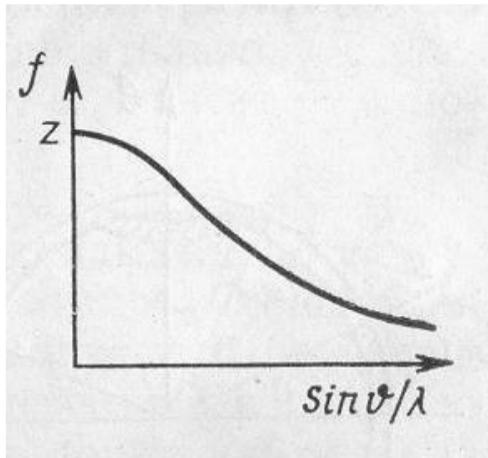
$$f = Z.$$



**Рис. 2.1** Возрастание разности хода с увеличением угла рассеяния.

На самом деле электроны в атомах распределены в некотором объеме вокруг ядра, причем размеры этого объема сравнимы с длиной волны рентгеновского излучения. В этом случае между волнами, рассеянными отдельными электронами, возникает разность хода. Из рисунка 2.1 видно, что чем больше угол рассеяния  $2\theta$  (т.е. угол между первичным и рассеянным лучами), тем значительнее разность хода  $\Delta = A_1 B$ . Следовательно, тем больше разность фаз  $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} d$  и

тем меньше амплитуда суммарного рассеяния двумя бесконечно малыми объемами атома вследствие интерференции волн. Таким образом,  $f$  является монотонно убывающей функцией от величины  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ . Когда  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0$ ,  $f$  равняется числу электронов в атоме  $Z$ , так как волны, рассеиваемые электронами атома в направлении первичного пучка, совпадают по фазе. С ростом  $\theta$  величина  $f$  быстро убывает.



**Рис. 2.2.** Общий вид атомного фактора (функции атомного рассеяния)  $f$ .

Найдем вид функции  $f$ , сделав следующие предположения:

1. Электроны атома рассеивают как свободные электроны, т.е. либо мала связь электронов с ядром, либо частота падающего

рентгеновского излучения существенно больше собственной частоты колебаний электрона.

2. Электроны можно считать покоящимися, т.е. период движения электронов по орбите существенно больше периода колебаний падающего излучения

Рассмотрим два случая.

### **2.1. Рассеяние атомами решетки. Атомный фактор рассеяния.**

Будем рассматривать рассеяние только в направлении структурных максимумов. Это значит, что нет разницы фаз между центрами всех структурно-эквивалентных атомов. Это эквивалентно тому, что все атомы находятся в одной точке. Таким образом,  $N$  атомов, в каждом из которых по  $Z$  электронов, эквивалентны синтезированному атому, в котором вокруг ядра электронное облако образовано  $NZ$  электронами.

Разность хода между волнами, рассеянными электроном, находящимся на расстоянии  $\vec{r}_i$  от центра атома, и центром атома, выраженная через скалярные произведения векторов

$$\Delta_i = (\vec{S}_1 \vec{r})_i - (\vec{S}_0 \vec{r}_i) = (\vec{S} \vec{r}_i), \quad (2.1)$$

где  $S_0$  и  $S_1$  - единичные векторы направлений падающей и рассеянной волн, а  $\vec{S} = \vec{S}_1 - \vec{S}_0$ .

Тогда разница фаз

$$\varphi_i = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_i = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{S} \vec{r}_i). \quad (2.2)$$

Просуммировав с учетом разницы фаз  $\varphi_i$  амплитуды волн  $A_e$ , рассеянных на всех электронах в синтезированном атоме, получим

$$A = \sum_i^{NZ} A_e e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} \vec{r}_i)}. \quad (2.3)$$

Пусть в обычном атоме в элементе объема  $d\tau$  находится  $\rho(r)d\tau$  электронов. Тогда в синтезированном атоме в том же объеме будет  $N\rho(r)d\tau$  электронов.

В этом случае суммирование в формуле (2.3) можно заменить интегрированием по объему одного атома  $V$

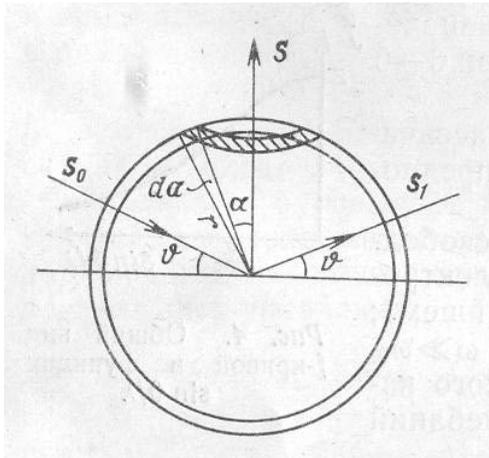
$$A = NA_e \int_V \rho(r) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{S}\vec{r})} d\tau. \quad (2.4)$$

Отсюда фактор атомного рассеяния

$$f = \frac{A}{NA_e} = \int_V \rho(r) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{S}\vec{r})} d\tau, \quad (2.5)$$

где  $S = 2\sin\theta$ ,  $\theta$  – угол падения и рассеяния относительно отражающей плоскости, а  $(\vec{S}\vec{r}) = 2r\sin\theta\cos\alpha$ ,  $\alpha$  – угол между векторами  $\vec{S}$  и  $\vec{r}$ .

Если  $\rho(\vec{r}) = \rho(r)$ , т.е. зависит только от  $r$  – величины вектора  $\vec{r}$ , то выберем в качестве элемента объема сферический пояс радиуса  $r\sin\alpha$ , ширины  $r d\alpha$  и толщины  $dr$  (рис.2.3).



**Рис. 2.3.** К выводу атомного фактор рассеяния.

Тогда

$$d\tau = 2\pi r^2 \sin \alpha d\alpha dr. \quad (2.6)$$

Подставив  $d\tau$  в формулу (2.5), получаем

$$f = \int_{\alpha=0}^{\pi} \int_{r=0}^{\infty} 2\pi r^2 \rho(r) \sin \alpha e^{\frac{4\pi i r}{\lambda} \sin \theta \cos \alpha} dr d\alpha = \quad (2.7)$$

$$f = \int_{r=0}^{\infty} 2\pi r^2 \rho(r) dr \int_{\alpha=0}^{\pi} e^{\frac{4\pi i r}{\lambda} \sin \theta \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha.$$

=

Проинтегрировав по  $\alpha$ , получаем

$$f = \int_{r=0}^{\infty} \rho(r) 4\pi r^2 \frac{\sin \frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}}{\frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}} dr \quad (2.8)$$

Обозначив  $4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} = \mu$  и  $4\pi r^2 \rho(r) = u(r)$ , перепишем выражение (2.8) в виде

$$f = \int_0^{\infty} u(r) \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr \quad (2.9)$$

Очевидно, что при таком определении функции  $u(r)$ ,  $u(r)dr$  – есть вероятность нахождения какого-либо электрона в сферическом слое с радиусом  $r$  и толщиной  $dr$ . Интегрируя по всему объему, получаем количество электронов в атоме

$$\int u(r) dr = Z \quad (2.10)$$

При  $\mu \rightarrow 0$  (т.е.  $\theta \rightarrow 0$ ) выражение  $\frac{\sin \mu r}{\mu r} \rightarrow 1$ . Следовательно, согласно формулам (2.9) и (2.10)  $f \rightarrow Z$ .

При возрастании  $\mu$  (т.е.  $\theta$ )  $\frac{\sin \mu r}{\mu r}$  уменьшается. Следовательно, при увеличении  $\theta$  значение  $f$  уменьшается.

Кроме того,  $f = f(\mu)$ , т.е.  $f = f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ .

## 2.2. Рассеяние беспорядочным скоплением атомов (разреженный газ)

Разница между атомами решетки и беспорядочным скоплением атомов (разреженным газом) в том, что в атомы решетки строго фиксированы, поэтому разность фаз волн, рассеянных любыми двумя атомами, также строго фиксирована. В разреженном газе расстояния между атомами и их взаимная ориентация непрерывно меняются. Следовательно, постоянно меняются разности фаз рассеянных ими волн.

Поэтому сначала рассчитаем интенсивность волн, рассеянных одним атомом. Как и в первом случае, интенсивность равна сумме амплитуд волн, рассеянных всеми электронами в атоме с учетом разницы фаз. Затем необходимо усреднить полученную интенсивность по всем конфигурациям электронов в атоме, т.е. по всем положениям электронов в атоме.

$$I = \left\langle \sum_n e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}\vec{r}_n)} \sum_m e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}\vec{r}_m)} \right\rangle = \left\langle \sum_n \sum_m e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}(\vec{r}_n - \vec{r}_m))} \right\rangle, \quad (2.11)$$

где  $I$  - интенсивность рассеяния, приходящаяся на один атом скопления, отнесенная к интенсивности рассеяния одним электроном,  $\vec{r}_n, \vec{r}_m$  - векторы, определяющие положения электронов  $n$  и  $m$  в атоме.

Разобьем выражение (2.11) для средней интенсивности на два слагаемых с  $n = m$  и  $n \neq m$ . Тогда

$$I = Z + \left\langle \sum_{n \neq m} \sum_{m \neq n} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}(\vec{r}_n - \vec{r}_m))} \right\rangle = Z + \sum_{n \neq m} \sum_{m \neq n} \left\langle e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}(\vec{r}_n - \vec{r}_m))} \right\rangle, \quad (2.12)$$

Чтобы произвести необходимые усреднения, введем  $\rho_n(r_n)d\tau_n$  и  $\rho_m(r_m)d\tau_m$  - вероятности того, что электроны  $n$  и  $m$  находятся внутри малых объемов  $d\tau_n$  и  $d\tau_m$ , положение которых в атоме определяется векторами  $\vec{r}_n$  и  $\vec{r}_m$ . Пусть положения электронов независимы. Тогда усреднение можно заменить интегрированием по объему атома.

$$I = Z + \sum_{n \neq m} \sum_{n \neq m} \int \rho_n(\vec{r}_n) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}\vec{r}_n)} d\tau_n \int \rho_m(\vec{r}_m) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}\vec{r}_m)} d\tau_m \quad (2.13)$$

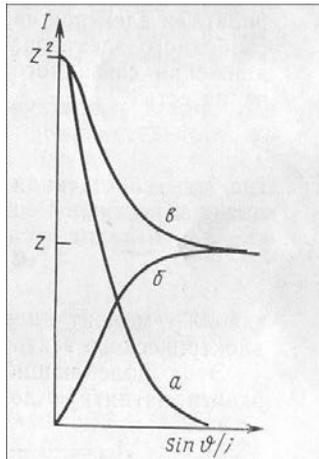
Но из предыдущего раздела мы знаем, что  $\int \rho(\vec{r}_n) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}\vec{r}_n)} d\tau_n = f_n$ , где  $f_n$  - функция рассеяния электрона  $n$  в атомах решетки. Тогда выражение (2.13) для интенсивности можно записать в виде

$$\begin{aligned} I &= Z + \sum_{n \neq m} \sum_{n \neq m} f_n f_m = Z + \sum_n \sum_m f_n f_m - \sum_n f_n^2 = \\ &= Z + f^2 - \sum_n f_n^2 = f^2 + \sum_n (1 - f_n^2) \end{aligned} \quad (2.14)$$

В первом приближении можно предположить, что функции рассеяния для всех электронов одинаковы, т.е.  $f_n = f/Z$ . Тогда

$$I = Z + f^2 - \sum_n \frac{f^2}{Z^2} = Z + f^2 + \frac{f^2}{Z} \quad (2.15)$$

Таким образом, при рассеянии решеткой интенсивность  $I_{lattice} = f^2$ , а при рассеянии разреженным газом  $I_{gas} = f^2 + Z - f^2/Z$ . Зависимость этих выражений от угла показана на рис 2.4.



**Рис. 2.4.** Зависимость а) интенсивности рассеяния атомами решетки  $I_{lattice} = f^2$ ; б) функции  $Z - f^2/Z$ ; в) интенсивности рассеяния беспорядочным скоплением атомов  $I_{gas} = f^2 + Z - f^2/Z$

С классической точки зрения, расхождение результатов объясняется разницей в способах усреднения, но квантовая теория дала более подробное разъяснение картины. Член  $f^2$  учитывает когерентное рассеяние (без изменения длины волны), а  $Z - f^2/Z$  - это комптоновское, которое растет с углом.

Вообще, комптоновское рассеяние – это рассеяние на свободном или слабо связанном электроне. Рентгеновский фотон при упругом соударении теряет часть своей энергии и импульса. В результате энергия фотона уменьшается и происходит увеличение длины волны фотона.

Если  $Z=1$ , то  $I_{gas} = f^2 + 1 - f^2 = 1$ . Т.е. одноэлектронные атомы дают такое же рассеяние, как свободный электрон.

Эффект комптоновского рассеяния также существенен в решетке атомов с малым  $Z$ , так как в легких атомах электроны слабо связаны.

### 3. Рассеяние аморфными веществами

Аморфные веществами являются газы, жидкости, твердые некристаллические вещества. Скопление атомов (молекул) в

аморфных веществах не является полностью беспорядочным. В газе молекулы не могут приблизиться на расстояние меньше, чем сумма атомных радиусов. В жидкости присутствует некоторая корреляция во взаимном расположении молекул. Таким образом, можно предположить, что при рассеянии на аморфных телах будут возникать эффекты межмолекулярной дифракции.

В многоатомных молекулах атомы располагаются определенным образом относительно друг друга, что должно приводить к возникновению эффектов внутримолекулярной дифракции.

Заранее, также можно предположить, что дифракционная картина, возникающая при рассеянии рентгеновских лучей на аморфном теле, будет аксиально-симметричной, т.е. будет представлять конусы с осью вдоль первичного пучка, так как все направления в аморфном объекте равноправны.

Для интерпретации дифракционной картины необходимо знать интенсивность *когерентного рассеяния*, т.е. исключить некогерентное комптоновское рассеяние и паразитный фон

Для минимизации фона необходимо

1. Использовать монохроматизированное излучение
2. Исключить рассеяние стенками сосуда

Для исключения комптоновского рассеяния производят вычитание рассчитанного по формуле.

### **3.1. Рассеяние одноатомным газом: межмолекулярная дифракция**

Вначале рассчитаем амплитуду волны, рассеянной одним атомом

$$A_a = A_e f(\theta) \quad (3.1)$$

Тогда амплитуда волны, рассеянной всеми атомами с учетом разности фаз:

$$A_N = \sum_j^N A_{aj} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{s}\bar{r}_j)} = \sum_j^N A_e f_j(\theta) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{s}\bar{r}_j)} \quad (3.2)$$

Интенсивность волны, рассеянной всеми атомами, равна квадрату модуля суммарной по всем атомам амплитуды рассеяния и с учетом

поляризационного множителя может быть выражена следующим образом

$$I_N = PA_N A_N^* = PA_e A_e^* \sum_j^N \sum_k^N f_k f_j e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{S}(\vec{r}_k - \vec{r}_j))} \quad (3.3)$$

Введем величину  $I'$  – интенсивность, нормированную на интенсивность рассеяния электроном и деленную на поляризационный множитель

$$I' = I_N / PI_e \quad (3.4)$$

Тогда можно записать

$$I'(\vec{S}) = \sum_j^N \sum_k^N f_k f_j e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{S}(\vec{r}_k - \vec{r}_j))} \quad (3.5)$$

Учитывая, что газ одноатомный и атомные факторы рассеяния для всех атомов одинаковы, т.е.  $f_k = f_j = f$  формула (3.5) может быть преобразована к виду

$$I'(\vec{S}) = f^2 \left( N + \sum_{k \neq j}^N \sum_{k \neq j}^N e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{S}(\vec{r}_k - \vec{r}_j))} \right) \quad (3.6)$$

Усредним интенсивность по всем возможным положениям атомов  $\vec{r}_j$  и  $\vec{r}_k$

$$I = \langle I'(\vec{S}) \rangle = \left\langle f^2 \left( N + \sum_{k \neq j}^N \sum_{k \neq j}^N e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{S}(\vec{r}_k - \vec{r}_j))} \right) \right\rangle \quad (3.7)$$

Допустим, *расположение атомов абсолютно беспорядочно*. Тогда при усреднении

$$\text{для } S = 0 \text{ интенсивность } I = N^2 f^2 \quad (3.8a)$$

$$\text{для } S > 0 \text{ интенсивность } I = Nf^2 \quad (3.8б)$$

Теперь допустим, что существует *некоторая корреляция во взаимном расположении атомов*. Определим функцию распределения атомов

$W(\vec{r}_{jk})$  следующим образом. Пусть атом  $j$  находится в любой точке объема объекта  $V_0$ . Тогда вероятность того, что на расстоянии  $r_{jk}$  в элементе объема  $dV$  находится атом  $k$ , есть  $W(\vec{r}_{jk}) \frac{dV_k}{V_0}$ .

При *полностью беспорядочном расположении атомов* эта вероятность равна отношению объемов  $\frac{dV_k}{V_0}$  и значение  $W(\vec{r}_{jk}) = 1$ .

Когда существует *корреляция во взаимном расположении атомов*, значение функции распределения атомов  $W(\vec{r}_{jk}) \neq 1$ .

Усреднение в формуле (3.7) эквивалентно усреднению второго члена

$$I(s) = f^2 \left( N + \left\langle \sum_{k \neq j}^N \sum_{k \neq j}^N e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s}(\vec{r}_k - \vec{r}_j))} \right\rangle \right) \quad (3.9)$$

В свою очередь, это эквивалентно усреднению каждого слагаемого

$$I = f^2 \left( N + \sum_{k \neq j}^N \sum_{k \neq j}^N \left\langle e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s}(\vec{r}_k - \vec{r}_j))} \right\rangle \right) \quad (3.10)$$

Для усреднения каждого слагаемого умножим его на вероятность совместного события  $W(\mathbf{r}_{jk}) \frac{dV_k}{V_0} \frac{dV_j}{V_0}$ , когда атом  $k$  находится в  $dV_k$ , определяемом вектором  $\vec{r}_k$ , а атом  $j$  в  $dV_j$ , определяемом вектором  $\vec{r}_j$ , на расстоянии  $\vec{r}_{jk} = \vec{r}_j - \vec{r}_k$  от атома  $k$  и проинтегрируем по всем возможным положениям  $\vec{r}_j$  и  $\vec{r}_k$ . Тогда каждое слагаемое приводится к следующему виду

$$\left\langle e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s}(\vec{r}_k - \vec{r}_j))} \right\rangle = \int_0^{V_0} \int_0^{V_0} W(\vec{r}_{jk}) e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s}(\vec{r}_k - \vec{r}_j))} \frac{dV_j}{V_0} \frac{dV_k}{V_0} \quad (3.11)$$

В формуле (3.10) все слагаемые под знаками суммы одинаковые, и их количество равняется  $N(N-1)$ .

Поэтому формула (3.10) может быть преобразована следующим образом

$$I(\bar{S}) = f^2 \left[ N + N(N-1) \int_0^{V_0} \int_0^{V_0} W(\bar{r}_{jk}) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{S}(\bar{r}_k - \bar{r}_j))} \frac{dv_j}{V_0} \frac{dv_k}{V_0} \right] \quad (3.12)$$

Произведем замену  $W(\bar{r}_{jk}) = 1 - (1 - W(\bar{r}_{jk}))$ . Тогда выражение (3.12) преобразовывается к следующему виду

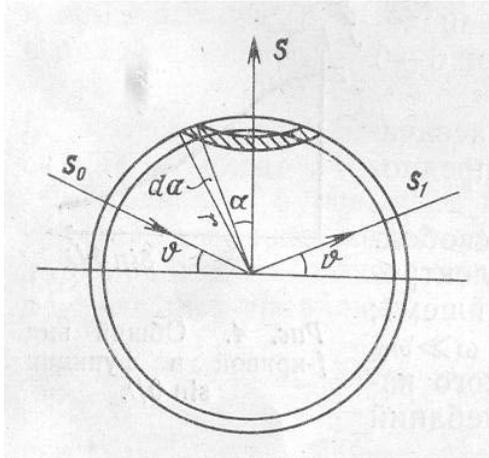
$$I(\bar{S}) = f^2 N(1 + (N-1) \int_0^{V_0} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{S}\bar{r}_j)} \frac{dv_j}{V_0} \int_0^{V_0} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{S}\bar{r}_k)} \frac{dv_k}{V_0} - (N-1) \int_0^{V_0} \int_0^{V_0} (1 - W(\bar{r}_{jk})) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{S}(\bar{r}_j - \bar{r}_k))} \frac{dv_j}{V_0} \frac{dv_k}{V_0}) \quad (3.13)$$

Первое слагаемое  $Nf^2$  – это лауэвский фон (часть когерентной интенсивности, которую бы дало абсолютно беспорядочное скопление частиц).

Третье слагаемое определяет межмолекулярную дифракцию, т.к. содержит функцию распределения  $W(\bar{r}_{jk})$ .

Второе слагаемое пропорционально произведению двух одинаковых

интегралов. Обозначим интеграл  $X = \int_0^{V_0} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{S}\bar{r})} \frac{dv}{V_0}$ . Выберем в качестве просвечивающего объема шар радиуса  $R$ .



**Рис. 3.1.** К выводу формулы...

Запишем скалярное произведение  $(\vec{S}\vec{r}) = 2 \sin \vartheta r \cos \alpha$ . Тогда

$$\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{S}\vec{r}) = \frac{4\pi}{\lambda} r \sin \vartheta \cos \alpha = \mu r \cos \alpha, \quad (3.14)$$

где  $\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta$ .

Введем обозначение

$$y = \mu r \cos \alpha. \quad (3.15)$$

Выберем в качестве  $dv$  объем сферического пояса радиуса  $r \sin \alpha$ , шириной по поверхности сферы  $r d\alpha$  и толщиной вдоль радиуса  $dr$  (Рис.3.1). Тогда

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

Умножим и разделим выражение () на  $\mu r$  и, используя, выражение для приращений

$$dy = -\mu r \sin \alpha d\alpha \quad (3.17)$$

получим

$$dv = 2\pi r \sin \alpha r d\alpha dr \frac{\mu r}{\mu r} = \frac{2\pi r^2 dr}{\mu r} (-dy) \quad (3.18)$$

Угол  $\alpha$  меняется от 0 до  $\pi$ . Следовательно,  $\cos \alpha$  меняется от 1 до -1 и  $y$  меняется от  $\mu r$  до  $-\mu r$ . Интегрирование по объему  $V$  можно свести к интегрированию по  $r$  и  $y$

$$\begin{aligned} X &= -\int_0^\infty \frac{2\pi r^2}{V_0 \mu r} dr \int_{\mu r}^{-\mu r} e^{iy} dy = \frac{2\pi}{V_0} \int_0^R \frac{r^2}{\mu r} (i \cos y \Big|_{\mu r}^{-\mu r} - \sin y \Big|_{\mu r}^{-\mu r}) dr = \\ &= \frac{2\pi}{V_0} \int_0^R \frac{r^2}{\mu r} (i \cos y \Big|_{\mu r}^{-\mu r} - \sin y \Big|_{\mu r}^{-\mu r}) dr = \frac{4\pi}{V_0} \int_0^R r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr \end{aligned} \quad (3.19)$$

Если ввести обозначение  $x = \mu r$ , то интеграл можно переписать в виде

$$X = \frac{4\pi}{V_0 \mu^3} \int_0^{\mu R} x \sin x dx \quad (3.20)$$

Такой интеграл можно взять по частям, т.е. воспользоваться равенством

$$\int u dv = uv - \int v du, \quad (3.21)$$

где  $u = x$ , а  $dv = d(\cos x)$ .

Интегрирование по частям приводит к следующему выражению

$$\begin{aligned} X &= -\frac{4\pi}{V_0 \mu^3} \int_0^{\mu R} x d \cos x = \frac{4\pi}{V_0 \mu^3} \int_0^{\mu R} \cos x dx - (x \cos x) \Big|_0^{\mu R} = \\ &= \frac{4\pi}{V_0 \mu^3} \sin \mu R - \mu R \cos \mu R \end{aligned} \quad (3.22)$$

Умножим и разделим полученное выражение на  $3R^3$

$$X = \frac{4\pi R^3}{3V_0} \frac{3(\sin \mu R - \mu R \cos \mu R)}{(\mu R)^3} \quad (3.23)$$

Введем функцию

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

Тогда выражение для  $X$  можно переписать в виде

$$X = \frac{4}{3} \frac{\pi R^3}{V_0} \Phi(\mu R) \quad (3.25)$$

Проанализируем функцию  $\Phi(\mu R)$ .

При  $\mu R = 0$  возникает неопределенность (деление на ноль), поэтому требуется разложение в ряд Тейлора в нуле. При  $\mu R \rightarrow 0$

$$\Phi(\mu R) \rightarrow \frac{3(\mu R - \frac{(\mu R)^3}{3!} - \mu R(1 - \frac{(\mu R)^2}{2!}))}{(\mu R)^3} = 1 \quad (3.26)$$

Функция  $\Phi(\mu R) = 0$ , когда  $\sin \mu R = \mu R \cos \mu R$ , т.е. когда  $\operatorname{tg}(\mu R) = \mu R + \pi n$ . Т.е.  $\Phi(\mu R)$  – периодическая затухающая функция (рис.3.2).

Первый раз функция  $\Phi(\mu R)$  пересекает ось абсцисс, когда  $\operatorname{tg}(\mu R) = \mu R$ .

Т.к.  $\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta$ , то ширина первого сильного максимума является

функцией от  $\frac{R \sin \vartheta}{\lambda}$ . Чем больше  $R$ , тем при меньших углах  $\vartheta$

значение  $\Phi(\mu R) = 0$ . Линейные размеры просвечиваемого объема во много раз больше длины волны рентгеновского излучения  $R \gg \lambda$ , поэтому первый максимум очень узкий (порядка нескольких секунд по углу  $\vartheta$ ).

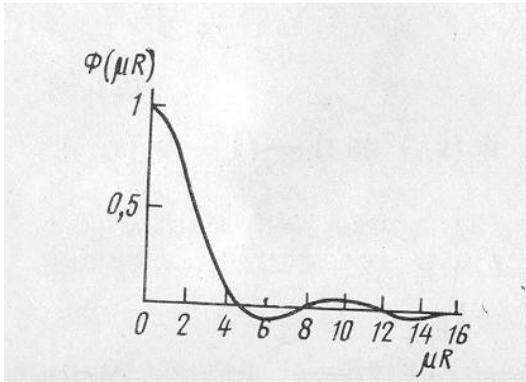


Рис.3.2. Вид функции  $\Phi(\mu R)$ .

Таким образом, выражение (3.13) может быть приведено к виду

$$I(\vec{S}) = f^2 N + f^2 N(N-1) \left( \frac{4\pi R^3}{3V_0} \right)^2 \Phi^2(\mu R) - \quad (3.27)$$

$$- f^2 N(N-1) \int_0^{V_0} \int_0^{V_0} (1 - W(\vec{r}_{jk})) e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S}(\vec{r}_j - \vec{r}_k))} \frac{dv_j}{V_0} \frac{dv_k}{V_0}$$

- Первое слагаемое представляет собой лауэвский фон, т.е. ту часть когерентной интенсивности, которую бы дало абсолютно беспорядочное скопление частиц). Лауэвский фон отличен от нуля во всей области углов рассеяния.
- Второе слагаемое определяет интенсивность лишь в области первичного пучка, когда размер объекта  $R \gg \lambda$ . Положение меняется, если объект имеет микроскопические размеры  $R < 100$  нм.
- Третье слагаемое определяет межмолекулярную дифракцию, т.к. содержит функцию распределения. При *абсолютно беспорядочном распределении атомов*, т.е. когда  $W(\vec{r}_{jk}) = 1$ , третье слагаемое равно нулю. Ранее мы получили для абсолютно беспорядочного распределения атомов значения интенсивности (3.8), что находится в соответствии с полученными данными.

Выбросим из рассмотрения начало координат, т.е. второе слагаемое. И рассмотрим более подробно третье слагаемое. Так как  $W(\vec{r}_{jk})$  зависит только от взаимного расположения атомов  $\vec{r}_{jk}$  и не зависит от положения первого атома  $\vec{r}_j$ , то третье слагаемое можно переписать в виде

$$\int_0^{V_0} \int_0^{V_0} (1 - W(\mathbf{r}_{jk})) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} \frac{dv_j}{V_0} \frac{dv_k}{V_0} =$$

$$= \int_0^{V_0} (1 - W(\mathbf{r}_{jk})) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} \frac{dv_k}{V_0} \int_0^{V_0} \frac{dv_j}{V_0}$$
(3.28)

Мы знаем, что

$$X = \int_0^{V_0} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}, \vec{r})} \frac{dv}{V_0} = \frac{4\pi}{V_0} \int_0^R r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr$$
(3.29)

Следовательно, выражение для интенсивности можно переписать в виде

$$I(s) = f^2 \left[ N - N(N-1) \frac{4\pi}{V_0} \int_0^{V_0} (1 - W(r)) r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr \right]$$
(3.30)

Полученная формула справедлива для любого скопления одноатомных частиц. Применим ее к одноатомному газу ( $a$  – диаметр частиц).

Функция распределения для одноатомного газа будет выглядеть следующим образом:

$$W = 0 \text{ при } r \leq a$$

$$W = 1 \text{ при } r \geq a$$

Подынтегральное выражение вне сферы радиуса  $a$  равно 0, так как  $1 - W = 0$ . Поэтому интеграл не равен нулю только внутри сферы

$$\begin{aligned}
 I(s) &= f^2 \left[ N - N(N-1) \frac{4\pi}{V_0} \int_0^{V_a} (1-W(r)) r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr \right] = \\
 &= f^2 \left[ N - N(N-1) \frac{4\pi a^3}{3V_0} \Phi(\mu a) \right]
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

Функция  $\Phi(\mu a)$  не падает так быстро с ростом угла  $\mathcal{G}$  как  $\Phi(\mu R)$ , т.к.

$$\Phi(\mu a) \sim \frac{1}{(\mu a)^3} = \left( \frac{\lambda}{4a\pi \sin \mathcal{G}} \right)^3, \tag{3.32}$$

а  $a \approx \lambda$ . Следовательно, ширина первого максимума составляет по углу  $\mathcal{G}$  несколько десятков градусов. Функция  $\Phi(\mu a)$  модулирует лауэвский фон, уменьшая его там, где  $\Phi(\mu a) > 0$ , создавая диффузное кольцо там, где  $\Phi(\mu a) = \min$ , так как входит в выражение для интенсивности со знаком минус.

Для большого скопления частиц ( $N \gg 1$ ) будет верным

$$\frac{4\pi a^3}{3V_0} (N-1) = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{a}{2} \right)^3 \frac{8}{V_0} (N-1) \approx \frac{8v_a N}{V_0} = \frac{\Omega}{V_0} \tag{3.33}$$

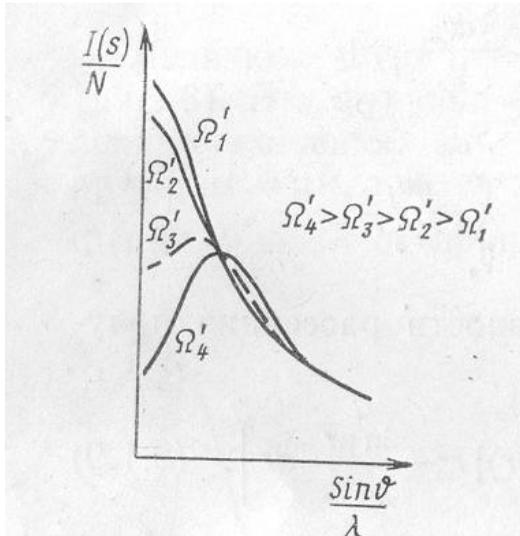
где  $\Omega$  – восьмикратный суммарный объем всех частиц. Тогда уравнение () можно преобразовать к следующему виду

$$I(s) = Nf^2 \left[ 1 - \frac{\Omega}{V_0} \Phi(\mu a) \right] \tag{3.34}$$

Очевидно, что возможности экспериментального обнаружения межмолекулярной дифракции существенно зависят от плотности газа.

При малой плотности  $\Omega/V_0 \rightarrow 0$  газ рассеивает рентгеновские лучи как абсолютно беспорядочное скопление атомов, так как  $I(s) \rightarrow Nf^2$ .

При увеличении плотности газа роль межмолекулярной дифракции возрастает (рис. 3.3)



**Рис. 3.3.** Интенсивность рассеяния одноатомным газом в зависимости от плотности газа.

### **3.2. Рассеяние одноатомной жидкостью: межмолекулярная дифракция**

Функция распределения для одноатомной жидкости существенно отличается от таковой для газа: при  $r \rightarrow \infty$  функция  $W(r_{jk}) \rightarrow 1$  и  $1 - W(r_{jk}) \rightarrow 0$ .

Можно переписать формулу () с интегрированием до бесконечности.

Если  $N \gg 1$ , то  $\frac{N-1}{N} \rightarrow 1$ . Следовательно, будет верным

$$I(s) = f^2 N \left[ 1 - 4\pi \int_0^\infty \left( \frac{N}{V_0} - \frac{N}{V_0} W(r) \right) r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr \right] \quad (3.35)$$

Введем функцию радиальной плотности  $\rho(r) = \frac{NW(r)}{V_0}$ , т.е. число атомов в единице объема на расстоянии  $r$  от начала координат.

Обозначим  $\rho_0 = \frac{N}{V_0}$  – среднюю плотность (среднее число атомов в

единице объема). Введем интенсивность, нормированную на лауэвский фон

$$I_a(s) = \frac{I(s)}{Nf^2} = 1 - 4\pi \int_0^\infty (\rho_0 - \rho(r)) r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr \quad (3.36)$$

Выражение () можно представить в виде

$$(I_a - 1)\mu = 4\pi \int_0^\infty [\rho(r) - \rho_0] r \sin \mu r dr \quad (3.37)$$

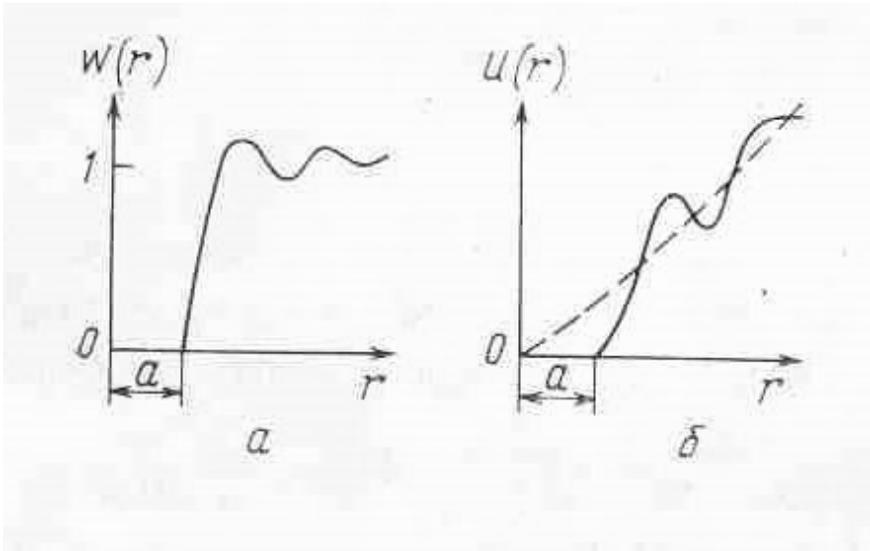
Введем функцию  $\Psi(\mu) = (I_a - 1)\mu$ , которая может быть вычислена из экспериментально определенных интенсивностей. Сделав Фурье преобразование, можно вычислить распределение радиальной плотности:

$$4\pi [\rho(r) - \rho_0] r^2 = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty \Psi(\mu) \sin \mu r d\mu \quad (3.38)$$

Для корректного определения  $\rho(r)$  необходимо:

- измерить интенсивность в широком интервале углов  $\vartheta$ ,
- исключить космический фон,
- выразить интенсивность в абсолютных единицах (для этого необходимо на той же установке измерить интенсивность рассеяния от стандартного объекта,
- исключить из интенсивности комптоновское рассеяние,
- получить значения  $I_a$ , а затем  $\Psi(\mu)$ .

Введем функцию  $U(r) = 4\pi r^2 \rho(r) dr$ . Тогда  $U(r) dr$  определяет число частиц в сферическом слое  $dr$ . Функция  $U(r)$  отличается от  $W(r)$  нормировкой. При  $r \rightarrow \infty$  функция  $U(r) \rightarrow \infty$ , а  $W(r) \rightarrow 1$ . При  $r < a$  обе функции равны нулю ( $U(r) = 0$  и  $W(r) = 0$ ).



**Рис. 3.4.** Вид функций  $W(r)$  и  $U(r)$  в зависимости от  $r$ .

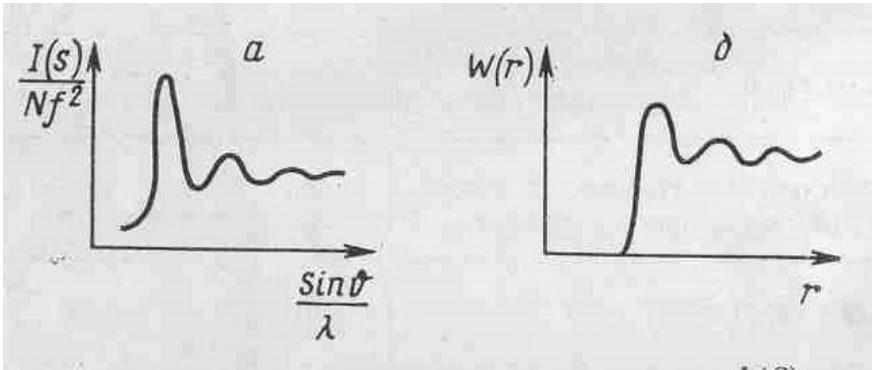
Можно провести сопоставление функций распределения частиц в жидкости и в кристалле. Для этого необходимо провести из любого атома сферы различных радиусов.  $U(r)$  равно количеству центров атомов на сфере радиуса  $r$  (координационное число).

В идеальных кристаллах соблюдается трансляционная симметрия и функция  $U(r)$  представляет собой штрих-диаграмму (набор штрихов). Положение штриха соответствует расстоянию между атомами, высота – координационному числу.

В жидкостях присутствует ближний порядок. Первая координационная сфера примерно соответствует плотной упаковке шаров со слегка измененными расстояниями (часть шаров отодвинута дальше от центрального). Происходит размытие штрихов в полосы. В то же время в жидкостях отсутствует дальний порядок. Чем больше расстояние  $r$ , тем размытие становится более сильным.

Функции  $W(r)$  и  $U(r)$  для многих жидкостей экспериментально определены. Например, на рисунке 3.5б приведена функция  $W(r)$ , определенная для ртути из экспериментального распределения

интенсивности (рис. 3.5а). Положение первого максимума определяется атомным радиусом.



**Рис. 3.5.** Экспериментальное распределение интенсивностей (нормированное на лауэвский фон) для ртути (а); рассчитанная функция распределения атомов  $W(r)$  для ртути (б).

Для плотной упаковки шаров число атомов в первой координационной сфере равно 12. Если в кристалле число атомов в первой координационной сфере меньше 12, то при плавлении координационное число возрастает, так как структура жидкости приближается к плотной упаковке. Если же в кристалле число атомов в первой координационной сфере равно 12, то при плавлении координационное число уменьшается вследствие нарушения порядка.

Для структуры воды характерно

- В точке плавления льда структура кристалла разрушается, но в ближайшем окружении (как всегда) упаковка молекул близка к таковой в кристалле
- В области от 0 до 4°C идет перестройка этой упаковки от структуры, аналогичной тридимиту, к более плотной структуре кварца. Поэтому плотность воды возрастает.

### **3.3. Рассеяние многоатомными молекулами в газе: внутримолекулярная дифракция в газе**

Рассмотрим разреженный газ. Межмолекулярной дифракцией в этом случае можно пренебречь. Между молекулами нет корреляции,

поэтому будем суммировать интенсивности рассеяния на каждой молекуле

$$I_{\Sigma} = NI_M \quad (3.39)$$

Интенсивность, рассеянная одной молекулой, определяется как квадрат амплитуды рассеяния одной молекулой

$$I_M = A_M A_M^*$$

Внутри молекулы есть корреляция, поэтому амплитуда рассеяния каждой молекулой равна сумме амплитуд рассеяния  $A_{aj}$  каждым атомом  $j$  с учетом фазового сдвига рассеянных волн

$$A_M = \sum_j A_{aj} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{S}\bar{r}_j)} = \sum_j A_e f_j(\theta) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{S}\bar{r}_j)} \quad (3.40)$$

Отсюда, интенсивность, рассеянная одной молекулой

$$I_M(\bar{S}) = A_M A_M^* = P A_e A_e^* \sum_p \sum_q f_p f_q e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{S}(\bar{r}_p - \bar{r}_q))}, \quad (3.41)$$

где  $p$  и  $q$  - номера атомов в одной молекуле.

Введем интенсивность рассеяния на одной молекуле  $I'(\bar{S})$  и суммарную интенсивность  $I'_{\Sigma}(\bar{S})$ , отнесенные к рассеянию одним электроном и деленные на поляризационный множитель

$$I'(\bar{S}) = \frac{I_M(\bar{S})}{PI_e}, \quad (3.42)$$

$$I'_{\Sigma}(\bar{S}) = \frac{I_{\Sigma}(\bar{S})}{PI_e} = NI'(\bar{S}).$$

Поскольку в газе молекулы случайным образом ориентированы друг относительно друга, необходимо провести усреднение суммарной интенсивности по всем направлениям, что равносильно усреднению по направлениям интенсивности, рассеянной одной молекулой.

$$I = \langle I_{\Sigma}' \rangle = N \langle I' \rangle. \quad (3.43)$$

Запишем выражение для усреднения. В общем случае, для разноатомных молекул ( $f_p \neq f_q$ ) выражение для интенсивности можно разбить на две суммы

$$\langle I'(\vec{S}) \rangle = \sum_p^M f_p^2 + \left\langle \sum_{p \neq q}^M \sum_{q \neq p}^M f_p f_q^* e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{S}(\vec{r}_p - \vec{r}_q))} \right\rangle \quad (3.44)$$

Так как  $-\vec{S}(\vec{r}_p - \vec{r}_q) = \vec{S}(\vec{r}_q - \vec{r}_p)$ , то при суммировании будут встречаться слагаемые, содержащие  $e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{S}(\vec{r}_p - \vec{r}_q))}$  и  $e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{S}(\vec{r}_p - \vec{r}_q))}$ .

Так как функция косинус является четной, т.е.  $\sin(x) = -\sin(-x)$ , а функция синус нечетной, т.е.  $\cos(x) = \cos(-x)$ , то сумма двух экспонент

$$e^{ix} + e^{-ix} = \cos(x) + i\sin(x) + \cos(-x) + i\sin(-x) = 2\cos(x) \quad (3.45)$$

Таким образом, выражение для интенсивности можно упростить, и усреднение интенсивности сводится к усреднению множителей, содержащих косинус

$$\langle I'(\vec{S}) \rangle = \sum_p^M f_p^2 + 2 \sum_{p>q}^M \sum_{q>p}^M f_p f_q^* \left\langle \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \vec{S} \vec{r}_{pq}\right) \right\rangle \quad (3.46)$$

Так как скалярное произведение можно записать как

$$\vec{S} \vec{r}_{pq} = S r_{pq} \cos \alpha = 2 \sin \theta_{pq} \cos \alpha,$$

то усреднение косинусов можно выразить как интегрирование по углу  $\alpha$  между векторами  $\vec{S}$  и  $\vec{r}$

$$\left\langle \cos \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{S} \mathbf{r}_{pq} \right\rangle = \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^\pi \cos \frac{2\pi}{\lambda} (2 \sin \theta r_{pq} \cos \alpha) \frac{2\pi r_{pq} \sin \alpha r_{pq} d\alpha}{4\pi r_{pq}^2} = \\ &= \frac{1}{2} \int \cos \left( \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} r_{pq} \cos \alpha \right) \sin \alpha d\alpha \end{aligned}$$

Если ввести  $\mu = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ , то

$$\left\langle \cos \left( \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{S} \mathbf{r}_{pq} \right) \right\rangle = -\frac{1}{2} \int_0^\pi \cos(\mu r_{pq} \cos \alpha) \frac{d(\mu r_{pq} \cos \alpha)}{\mu r_{pq}} = \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{1}{2\mu r_{pq}} \sin(\mu r_{pq} \cos \alpha) \Big|_0^\pi = \\ &= -\frac{1}{2\mu r_{pq}} (\sin(-\mu r_{pq}) - \sin(\mu r_{pq})) = \frac{\sin \mu r_{pq}}{\mu r_{pq}} \end{aligned}$$

Таким образом, выражение для суммарной интенсивности выглядит следующим образом

$$I(S) = N \langle I'(S) \rangle = N \left[ \sum_p f_p^2 + 2 \sum_{p>q} \sum f_p f_q^* \frac{\sin \mu l_{pq}}{\mu l_{pq}} \right], \quad (3.49)$$

где  $l_{pq}$  - расстояния между атомами в молекулах газа.

Первое слагаемое в формуле – это сумма по всем атомам в молекуле (лауэвский фон, т.е часть когерентной интенсивности, которую бы дало абсолютно беспорядочное скопление атомов). Второе слагаемое – это сумма по каждой паре атомов в молекуле (внутримолекулярная дифракция)

Соответственно, интенсивность рассеяния молекулами двухатомного газа

$$I(S) = 2Nf^2 \left( 1 + \frac{\sin \mu l}{\mu l} \right), \quad (3.50)$$

где  $l$  - расстояние между двумя атомами.

В жидкости или аморфном твердом теле в отличие от газа нельзя пренебречь межмолекулярной дифракцией. В интенсивности добавляется третье слагаемое, определяющее межмолекулярную дифракцию. Максимумы межмолекулярной дифракции всегда расположены при меньших углах  $\vartheta$ , чем максимумы внутримолекулярной дифракции.

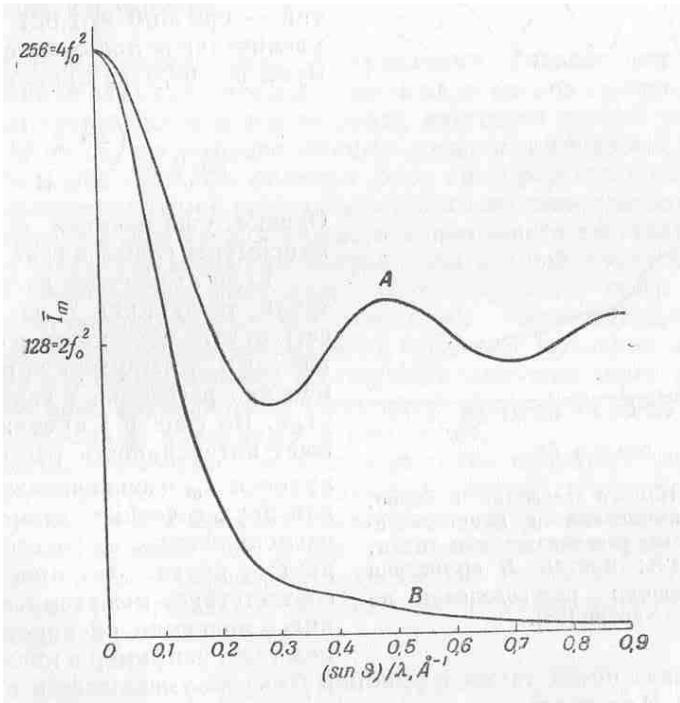
Проанализируем функцию рассеяния одной молекулой в двухатомном газе:

$$\langle I'(S) \rangle = 2f^2 \left( 1 + \frac{\sin \mu l}{\mu l} \right). \quad (3.51)$$

Главный максимум находится при  $\mu \rightarrow 0$ , где функция  $\langle I'(S) \rangle \rightarrow 4f^2$ .

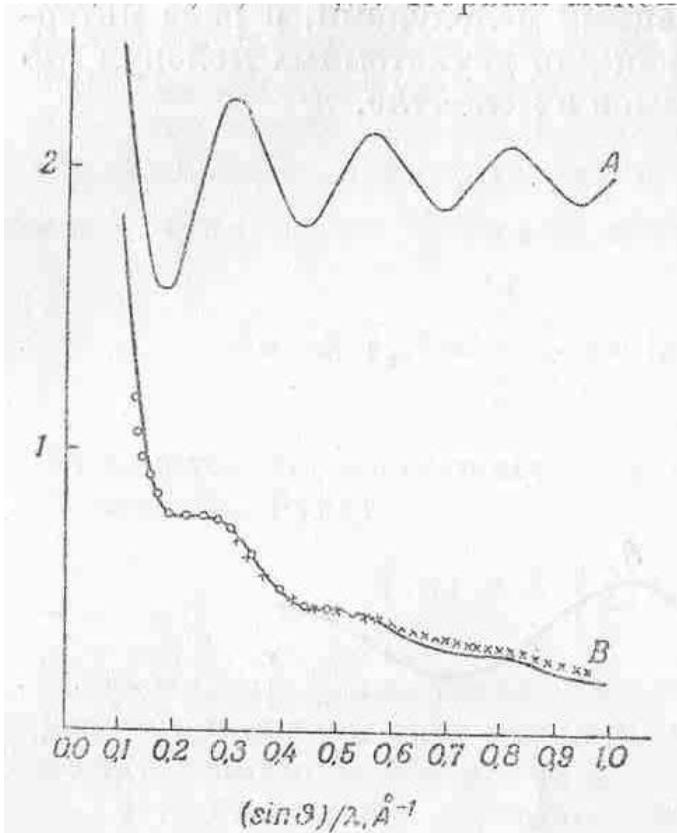
При  $\mu \rightarrow \infty$  функция  $\langle I'(S) \rangle \rightarrow 4f^2$ .

Для промежуточных значений  $\mu$  побочные максимумы практически незаметны на кривой рассеяния для азота  $N_2$  и кислорода  $O_2$  вследствие быстрого уменьшения  $f$  (рис. 3.6).



**Рис. 3.6.** Средняя интенсивность рассеяния молекулой  $O_2$  ( $l = 1.25 \text{ \AA}$ ) (кривая А) в предположении, что  $f$  не зависит от угла рассеяния  $f = \text{const} = Z_O = 8$ ; (кривая В)  $f = f\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)$ .

В более тяжелых атомах концентрация электронов около центра атома больше, и функция  $f$  медленнее падает с углом. Поэтому побочные максимумы заметны, но точное определение их положения невозможно (рис. 3.7).



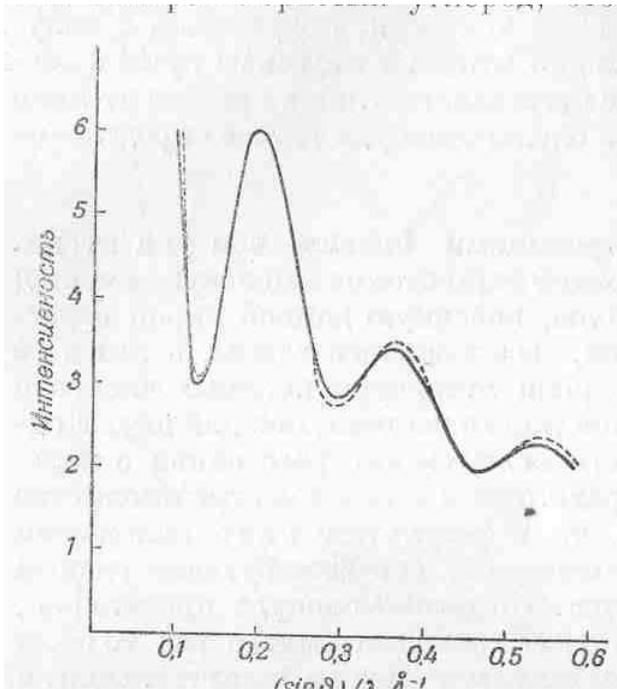
**Рис. 3.7.** Средняя интенсивность рассеяния молекулой  $\text{Cl}_2$  ( $2.0 \text{ \AA}$ ) (кривая А) в предположении, что  $f$  не зависит от угла рассеяния

$$f = \text{const} = Z_{\text{Cl}} = 17; \text{ (кривая В) } f = f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right).$$

Рассмотрим рассеяние молекулами, содержащими больше двух атомов (например). Атом С окружен четырьмя атомами Cl (тетраэдр), то есть в молекуле  $\text{CCl}_4$  шесть расстояний Cl-Cl (ребро  $l$ ) и четыре расстояния C-Cl (радиус  $r$ ). Формула для средней интенсивности рассеяния одной молекулой  $\text{CCl}_4$ :

$$\langle I'(S) \rangle = f_c^2 + 4f_{\text{Cl}}^2 + 12f_{\text{Cl}}^2 \frac{\sin \mu l}{\mu l} + 8f_c f_{\text{Cl}} \frac{\sin \mu r}{\mu r} \quad 3.52$$

Характер формулы рассеяния таков, что прямую задачу определения из дифракции структуры молекул решить невозможно. Но возможно решение обратной задачи: из предполагаемой структуры определить дифракцию и сравнить расчет с экспериментом. Для молекулы  $\text{CCl}_4$  обратная задача была успешно решена (рис. 3.8).



**Рис. 3.8.** Дифракция на молекуле  $\text{CCl}_4$ : рассчитанная (сплошная линия), экспериментальная (пунктирная линия).

Формула (3,49) является общей для расчета интенсивности рассеяния рентгеновских лучей на совокупности идентичных объектов со случайной ориентацией. Т.е. кроме многоатомных молекул в газе или в относительно легком растворителе, она подходит для идеального порошка (твердых частиц, необязательно кристаллических, с равновероятной ориентацией в пространстве). Ограничение для применения этой формулы является то, что частицы должны быть относительно небольшого размера ( $< 10$  нм), так как количество расстояний пропорционально  $N^2$ , где  $N$  – количество частиц.

#### 4. Рассеяние рентгеновских лучей на кристалле конечных размеров: условия интерференции Лауэ

Рассмотрим рассеяние рентгеновских лучей на кристалле конечных размеров, состоящем из одинаковых рассеивающих атомов. Каждый атом решетки становится центром рассеянных сферических волн. Рассчитаем результирующую амплитуду вторичных волн в некоторой точке, находящейся вне кристалла, на расстоянии значительно большем, чем линейные размеры последнего. Введем некоторые упрощающие предположения:

1. Первичный пучок распространяется в кристалле со скоростью света. Это значит, что мы пренебрегаем взаимодействием между падающим пучком волн и рассеянными волнами. Т.е. мы считаем, что показатель преломления кристалла для рентгеновских лучей равен единице.
2. Практически отсутствует многократное рассеяние, т.е. рассеянные вторичные волны проходят сквозь кристалл без вторичного рассеяния на других узлах решетки
3. Практически отсутствует поглощение как падающего, так и рассеянного излучений.

Второе и третье условия будут выполняться в случае малых кристаллов.

Возьмем маленький параллелепипед, выделенный в кристаллической решетке с элементарной ячейкой, определенной векторами трансляции  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$ , вдоль которых находится соответственно  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$  узлов.

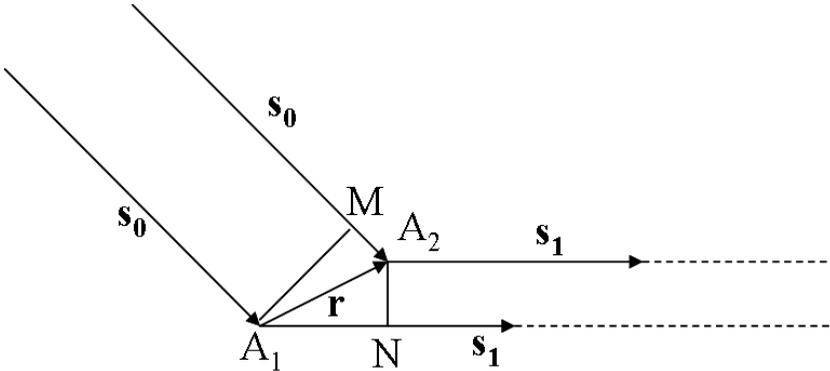
Найдем разность фаз между вторичными волнами, рассеянными на любых двух узлах  $A_1$  и  $A_2$ , в точке  $Q$ , расположенной на расстоянии  $R$  от  $A_1$  и  $A_2$  (рис.1). Пусть  $\vec{s}_0$  – единичный вектор падающей волны, узел  $A_2$  смещен по отношению к  $A_1$  на вектор  $\vec{r}$ . Т.к. предполагается, что  $R \gg A_1A_2$ , то направления  $A_1Q$  и  $A_2Q$  можно считать параллельными и определить их единичным вектором  $\vec{s}$ . Разность хода между волнами, рассеянными на двух узлах  $\Delta = A_1N - A_2M$ . В векторной форме  $d$  можно выразить как разность между скалярными произведениями векторов:

$$\Delta = \vec{r}\vec{s}_1 - \vec{r}\vec{s}_0 = \vec{r}(\vec{s}_1 - \vec{s}_0) \quad (4.1)$$

Тогда разность фаз

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{r}(\vec{s}_1 - \vec{s}_0)) = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{S}\vec{r}), \quad (4.2)$$

где  $\lambda$  -длина волны применяемого излучения,  $\vec{S} = \vec{s}_1 - \vec{s}_0$ .



**Рис. 1.** Схема рассеяния рентгеновских лучей на двух узлах.

Предположим, что  $\Phi_0$ -амплитуда рассеянной волны на единичном расстоянии в направлении  $\vec{s}$ . Тогда амплитуда волны, рассеянной узлом, находящимся в начале координат, и достигающей точки  $Q$ , заданной вектором  $\vec{R}$  за время  $t$ , будет равна

$$A_0 = \frac{\Phi_0}{R} e^{i\omega t - \frac{2\pi}{\lambda}\vec{s}_1\vec{R}} \quad (4.3)$$

Суммарная амплитуда волны, рассеянной всеми узлами кристаллической решетки, будет равна

$$A = \sum_{\vec{r}_j} \frac{\Phi_0}{R} e^{i\omega t - i\frac{2\pi}{\lambda}\vec{S}\vec{r}_j} \quad (4.4)$$

Так как все узлы кристаллической решетки занимают определенные положения, то  $\vec{r}_j = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ , где  $m, n, p$  –целые числа от нуля до соответственно  $N_1 - 1, N_2 - 1$  и  $N_3 - 1$ .

Если подставить  $\vec{r}_j$  в формулу (4.4), то получится

$$A = A_0 \sum_{m=0}^{N_1-1} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}m(\bar{S}\bar{a})} \sum_{n=0}^{N_2-1} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}n(\bar{S}\bar{b})} \sum_{p=0}^{N_3-1} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}p(\bar{S}\bar{c})} \quad (4.5)$$

Каждый из трех множителей представляет собой сумму геометрической прогрессии типа  $\sum_{n=0}^{N-1} e^{-inx}$ , где  $x = \frac{2\pi}{\lambda}(\bar{S}\bar{a})$ . Так как сумма геометрической прогрессии равна

$$\sum_{n=1}^N b_n = b_1 \frac{1-q^n}{1-q} \quad (4.6)$$

где первый член  $b_1 = 1$  и знаменатель  $q = e^{-ix}$ , то сумма геометрической прогрессии будет равна

$$\sum_{n=0}^{N-1} e^{-inx} = \frac{1-e^{-iNx}}{1-e^{-ix}}. \quad (4.7)$$

Так как интенсивность пропорциональна квадрату структурной амплитуды

$$I \sim AA^* = |A|^2, \quad (4.8)$$

то необходимо найти  $\left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{-inx} \right|^2$ .

Чтоб убрать мнимую часть в знаменателе, умножим и разделим

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{N-1} e^{-inx} \text{ на } 1 - e^{ix} \\ & \sum_{n=0}^{N-1} e^{-inx} = \frac{1 - e^{-iNx}}{1 - e^{-ix}} * \frac{1 - e^{ix}}{1 - e^{ix}} = \frac{1 - e^{-iNx} - e^{ix} + e^{-iNx+ix}}{1 - e^{-ix} - e^{ix} + e^0} = \\ & = \frac{1 - e^{-iNx} - e^{ix} + e^{-iNx+ix}}{2(1 - \cos x)}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Умножим  $\sum_{n=0}^{N-1} e^{-inx}$  на комплексно сопряженное число

$$\left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{-inx} \right|^2 = \frac{1 - e^{-iNx} - e^{ix} + e^{-iNx+ix}}{2(1 - \cos x)} \cdot \frac{1 - e^{iNx} - e^{-ix} + e^{iNx-ix}}{2(1 - \cos x)}. \quad (4.10)$$

Числитель выражения ( ) может быть приведен к виду

$$\begin{aligned} & 4 - 2e^{ix} - 2e^{-ix} - 2e^{iNx} - 2e^{-iNx} + 2e^{iNx}(e^{ix} + e^{-ix}) + 2e^{-iNx}(e^{ix} + e^{-ix}) = \\ & = 4 - 4 \cos x - 4 \cos Nx + 4 \cos x \cos Nx = \\ & = 4(1 - \cos x) - 4 \cos Nx(1 - \cos x). \end{aligned}$$

Квадрат структурной амплитуды

$$\left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{-inx} \right|^2 = \frac{4(1 - \cos x)(1 - \cos Nx)}{4(1 - \cos x)^2} = \frac{1 - \cos Nx}{1 - \cos x} = \frac{\sin^2 \frac{Nx}{2}}{\sin^2 \frac{x}{2}} \quad (4.11)$$

То есть, для интенсивности будет верным записать

$$I = AA^* = A_0^2 \frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1} \frac{\sin^2 N_2 \Psi_2}{\sin^2 \Psi_2} \frac{\sin^2 N_3 \Psi_3}{\sin^2 \Psi_3} = A_0^2 I_0, \quad (4.12)$$

где  $\Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda}(\bar{S}\bar{a})$ ,  $\Psi_2 = \frac{\pi}{\lambda}(\bar{S}\bar{b})$ ,  $\Psi_3 = \frac{\pi}{\lambda}\bar{S}\bar{c}$ . Выражение

$$I_0 = \frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1} \frac{\sin^2 N_2 \Psi_2}{\sin^2 \Psi_2} \frac{\sin^2 N_3 \Psi_3}{\sin^2 \Psi_3} \quad (4.13)$$

называется *интерференционной функцией Лауэ*.

Проанализируем интерференционную функцию, рассмотрев отдельно любой из трех подобных сомножителей (4.13), например, первый. Когда  $\Psi_1 = h\pi$ , где  $h$  – целое число или нуль, этот множитель достигает максимума, равного  $N_1^2$  и называемого главным. При

изменении  $\Psi_1$  от  $h\pi$  до  $\left(h \pm \frac{1}{N_1}\right)\pi$  значение этого сомножителя

меняется от  $N_1^2$  до нуля. Между каждой парой главных максимумов, соответствующих последовательным целым значениям  $h$ , есть

$N_1 - 2$  побочных максимумов при значениях  $\Psi_1 = \left(h \pm \frac{3}{2N_1}\right)\pi$ ,

$\Psi_1 = \left(h \pm \frac{5}{2N_1}\right)\pi$  и т.д. Два побочных максимума по обе стороны от

главного максимума достигают по величине около 5% от величины главного максимума, интенсивности последующих максимумов падают очень быстро. Если  $N_1$  велико, то значения этого сомножителя ощутимы лишь при значениях  $\Psi_1$  очень близких к  $h\pi$ .

Интенсивность максимальна при условии, что каждый из трех множителей максимален, и равна

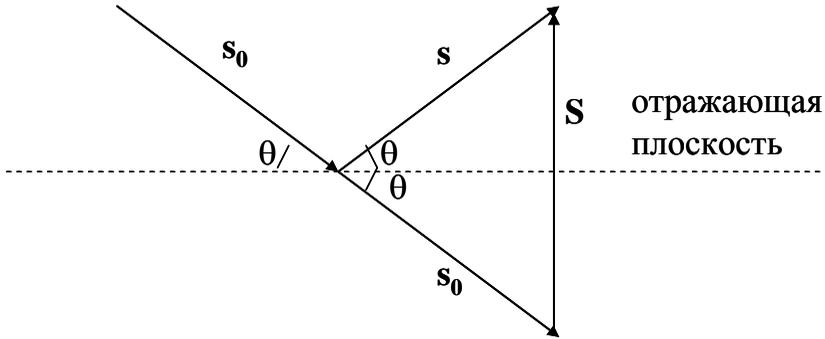
$$I_{\max} = A_0^2 N_1^2 N_2^2 N_3^2 \quad (4.14)$$

если выполняются условия интерференции Лауэ:

$$\begin{aligned} \bar{S}\bar{a} &= Sa \cos \alpha = H\lambda, \\ \bar{S}\bar{b} &= Sb \cos \beta = K\lambda, \\ \bar{S}\bar{c} &= Sc \cos \gamma = L\lambda, \end{aligned} \quad (4.15)$$

где  $H, K, L$  – целые числа,  $\alpha, \beta, \gamma$  – углы, которые образует вектор  $\bar{S}$  с трансляционными векторами  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$  и  $\bar{c}$ .

Условия (4.15) имеют простой геометрический смысл. Рассмотрим сначала, геометрический смысл вектора  $\bar{S} = \bar{s}_1 - \bar{s}_0$ .



**Рис.4.2.** Геометрический смысл вектора  $\vec{S} = \vec{s}_1 - \vec{s}_0$

Из рисунка 4.2 видно, что вектор  $\vec{S}$  расположен перпендикулярно к плоскости, отражающей направление падения  $\vec{s}_0$  в направление рассеяния  $\vec{s}$ . Принято называть эту плоскость отражающей.

Из (4.15) видно, что направляющие косинусы  $\cos \alpha$ ,  $\cos \beta$  и  $\cos \gamma$  вектора  $\vec{S}$  пропорциональны соответственно  $\frac{H}{a}$ ,  $\frac{K}{b}$  и  $\frac{L}{c}$ :

$$\cos \alpha : \cos \beta : \cos \gamma = \frac{H}{a} : \frac{K}{b} : \frac{L}{c} \quad (4.16)$$

Если у чисел  $H$ ,  $K$  и  $L$  есть общий делитель  $n$ , то

$$H = nh, \quad K = nk, \quad L = nl \quad \text{и}$$

$$\cos \alpha : \cos \beta : \cos \gamma = \frac{h}{a} : \frac{k}{b} : \frac{l}{c} \quad (4.17)$$

Т.к.  $h, k, l$  – целые числа, то вектор  $\vec{S}$  является нормалью к семейству плоскостей кристалла с индексами  $hkl$ . Действительно, плоскости решетки кристалла с индексами  $hkl$  пересекают оси  $a, b$  и  $c$  соответственно на интервалах  $a/h, b/k$  и  $c/l$ , поэтому направляющие косинусы нормалей к этим плоскостям тоже пропорциональны этим величинам.

Таким образом, условия интерференции Лауэ (4.15) означают, что плоскости ( $hkl$ ) должны быть параллельны к отражающей плоскости.

Т.е. в кристаллической решетке рассеяние рентгеновского пучка будет существенным в том случае, когда кристаллографические плоскости  $(hkl)$  будут находиться в отражающем положении.

Однако условия (4.15) являются более строгими, т.к. определяют не только направление, но и величину вектора  $\vec{S}$ . Поскольку вектор  $\vec{S}$  направлен нормально к плоскости  $(hkl)$ , то межплоскостное расстояние для плоскостей типа  $(hkl)$  равно

$d(hkl) = \frac{a}{h} \cos \alpha = \frac{b}{k} \cos \beta = \frac{c}{l} \cos \gamma$ . Подставляя эти равенства в формулы (4.15), получаем  $d(hkl)S = n\lambda$ . Так как  $S = 2 \sin \theta$  (см. рис.4.2), то

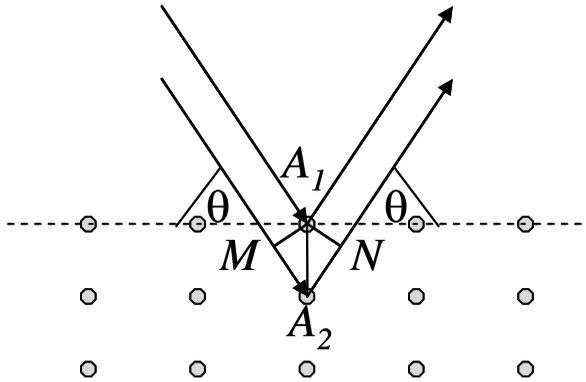
$$2d(hkl) \sin \theta = n\lambda \quad (4.18)$$

Таким образом, интерференция рассеянных лучей происходит тогда, когда

1. Падающий пучок лучей «отражается» в одном из семейств плоскостей решетки, т.е. когда угол падения рентгеновских лучей равен углу отражения.
2. Выполняется условие (4.18), связывающее между собой межплоскостное расстояние этого семейства плоскостей и длину волны излучения.

Соответствующий максимум следует считать либо отражением  $n$ -го порядка от плоскостей решетки с межплоскостным расстоянием  $d(hkl)$ , либо отражением первого порядка от семейства плоскостей, но с межплоскостным расстоянием равным  $d(hkl)/n$

Уравнение (4.18) есть не что иное, как закон Вульфа-Брэгга, который может быть получен из следующего геометрического построения (рис.4.3).



**Рис. 3.** Условия интерференции в виде закона отражения (закон Вульфа-Брэгга).

Здесь сразу предполагается, что кристаллографические плоскости находятся в отражательном положении, т.е. угол падения рентгеновских лучей равен углу рассеяния. Тогда разница хода между волнами будет равна  $\Delta = MA_2 + A_2N = 2A_1A_2 \sin \theta = 2d(hkl) \sin \theta$ . Чтобы произошла интерференция необходимо, чтобы на этой разнице укладывалось целое число длин волн, т.е.  $2d(hkl) \sin \theta = n\lambda$ .

Выразим условия интерференции через векторы обратной решетки. Пусть  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$  - элементарные трансляции кристаллической решетки, а  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  и  $\vec{c}^*$  - элементарные трансляции обратной решетки. Тогда

$$\vec{a}^* \perp \vec{b}, \vec{a}^* \perp \vec{c},$$

$$\vec{b}^* \perp \vec{c}, \vec{b}^* \perp \vec{a}, \quad (4.19)$$

$$\vec{c}^* \perp \vec{a}, \vec{c}^* \perp \vec{b}.$$

Через скалярные произведения выражения (4.19) можно выразить следующим образом

$$(\vec{a}\vec{b}^*) = (\vec{a}\vec{c}^*) = (\vec{b}\vec{c}^*) = (\vec{b}\vec{a}^*) = (\vec{c}\vec{a}^*) = (\vec{c}\vec{b}^*) = 0 \quad (4.20)$$

Величины обратных векторов определяются следующим образом

$$\vec{a}\vec{a}^* = \vec{b}\vec{b}^* = \vec{c}\vec{c}^* = 1 \quad (4.21)$$

Приведем без доказательства два свойства обратной решетки

1. Радиус-вектор  $\vec{r}^*(hkl)$  узла  $hkl$  обратной решетки нормален к плоскостям  $(hkl)$  прямой решетки.
2. По абсолютной величине  $r^*(hkl)$  радиус-вектор равен обратной величине межплоскостного расстояния плоскостей  $(hkl)$  прямой решетки, т.е.  $r^*(hkl) = \frac{1}{d(hkl)}$ .

Термин «межплоскостное расстояние» необходимо понимать в общем смысле. Если у чисел  $h, k, l$  нет общего делителя, то узел  $hkl$  обратной решетки является первой точкой на прямой, проходящей через начало координат обратной решетки. Длина вектора  $r^*(hkl)$  является величиной, обратной к межплоскостному расстоянию  $d(hkl)$ . Следующим узлом в этом ряду будет узел  $2h, 2k, 2l$ , а соответствующий радиус-вектор по величине равен обратной величине половины межплоскостного расстояния  $d(hkl)$ . Вообще,  $n$ -й от начала узел в данном ряду соответствует отражению  $n$ -го порядка от тех плоскостей кристаллической решетки, к которым перпендикулярно направление этого ряда. Каждый узел обратной решетки соответствует в этом смысле возможному спектру от кристаллической решетки, и вся совокупность спектров, которые при любых обстоятельствах могут быть получены от данного кристалла, изображается узлами обратной решетки.

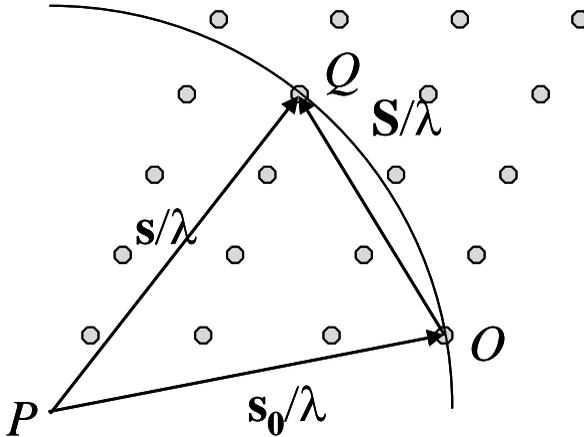
Выразим через векторы обратной решетки условия интерференции Лауэ (4.15).

$$r^*(hkl) = \frac{1}{d(hkl)} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{S}{\lambda} \quad (4.22)$$

$$\vec{r}^*(hkl) = \frac{\vec{S}}{\lambda} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}$$

Воспользуемся построением Эвальда, чтобы выразить условия интерференции (4.15) графически. Точками на рисунке 4 обозначены узлы обратной решетки. Считая  $O$  началом координат обратной

решетки, отложим вектор  $PO$  длиной  $1/\lambda$  в направлении  $\bar{s}_0$  падающей волны. Опишем сферу радиусом  $1/\lambda$  с центром в точке  $P$ . Тогда условия интерференции (4.15) эквивалентны условию, что дифракционный пучок не может возникнуть, если на эту сферу не попадает еще какой-нибудь из узлов обратной решетки, например  $Q$ . Если этот узел лежит на сфере; тогда  $PQ$  есть направление волны возможного дифрагированного пучка.



**Рис. 4.** Построение Эвальда для дифракционного максимума в обратном пространстве.

Представление об обратной решетке, в котором совокупность плоскостей заменяется совокупностью точек, значительно упрощает решение геометрических задач, возникающих при дифракции рентгеновских лучей.

Для конечного кристалла заметное рассеяние происходит в определенной угловой области вблизи точного направления, соответствующего дифракционному максимуму, причем эта область тем больше, чем меньше кристалл.

Выразим вектор  $\bar{S}$  через векторы обратной решетки.

$$\frac{\bar{S}}{\lambda} = \bar{r}^*(hkl) = \xi \bar{a}^* + \eta \bar{b}^* + \zeta \bar{c}^*, \quad (4.23)$$

где  $\xi, \eta, \zeta$  - текущие координаты, выраженные в долях  $a^*, b^*, c^*$ . Величины  $\Psi_1, \Psi_2$  и  $\Psi_3$  из уравнения (4.13) определяется тогда равенствами

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{\pi}{\lambda}(\bar{S}\bar{a}) = \pi(\xi\bar{a}^* + \eta\bar{b}^* + \zeta\bar{c}^*)\bar{a} = \pi\xi \\ \Psi_2 &= \frac{\pi}{\lambda}(\bar{S}\bar{b}) = \pi(\xi\bar{a}^* + \eta\bar{b}^* + \zeta\bar{c}^*)\bar{b} = \pi\eta \\ \Psi_3 &= \frac{\pi}{\lambda}(\bar{S}\bar{c}) = \pi(\xi\bar{a}^* + \eta\bar{b}^* + \zeta\bar{c}^*)\bar{c} = \pi\zeta\end{aligned}\quad (4.24)$$

Тогда подстановка значений для  $\Psi_1, \Psi_2$  и  $\Psi_3$  в уравнение (4.13) приводит к следующему виду интерференционной функции Лауэ

$$I_0 = \frac{\sin^2(\pi N_1 \xi)}{\sin^2(\pi \xi)} \frac{\sin^2(\pi N_2 \eta)}{\sin^2(\pi \eta)} \frac{\sin^2(\pi N_3 \zeta)}{\sin^2(\pi \zeta)} \quad (4.25)$$

Интерференционная функция представляет собой периодическое распределение в обратном пространстве. Главный максимум функции  $I_0 = N_1^2 N_2^2 N_3^2$  возникает во всех узлах обратной решетки, т.е. если

$$\xi = h, \quad \eta = k, \quad \zeta = l$$

где  $h, k, l$  - целые числа

Эти условия эквивалентны условиям (4.15). Согласно (4.22), они также эквивалентны утверждению, что  $\frac{\bar{S}}{\lambda}$  является вектором, идущим от начала координат к узлу  $hkl$  обратной решетки; как мы видели выше.

Заметная дифракция имеет место не только, когда конец вектора  $\frac{\bar{S}}{\lambda}$  точно попадает на узел  $hkl$ , но и когда он лежит внутри малой области вокруг этого узла в пределах

$$\xi = h \pm \frac{1}{N_1}, \quad \eta = k \pm \frac{1}{N_2}, \quad \zeta = l \pm \frac{1}{N_3} \quad (4.26)$$

Следовательно, при рассмотрении дифракции на конечном кристалле необходимо заменить каждый узел обратной решетки небольшим объемом, в данном случае, параллелепипедом с ребрами  $\frac{2\bar{a}^*}{N_1}$ ,  $\frac{2\bar{b}^*}{N_2}$  и

$\frac{2\bar{c}^*}{N_3}$ . Если сфера Эвальда проходит через этот объем, то имеется

рассеянный пучок, интенсивность которого падает до нуля для направления, соответствующего пересечению сферы отражения с границами параллелепипеда, и возрастает по мере приближения сферы Эвальда к центру параллелепипеда.

Для одного атома в ячейке:

$$\frac{|\Phi_0|^2}{R^2} = \frac{I_0}{R^2} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 f^2 P \quad (4.27)$$

Общий вид формулы:

$$\frac{|\Phi_0|^2}{R^2} = \frac{I_0}{R^2} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 |F|^2 P, \quad \text{где}$$

$$F = \sum_j f_j e^{\frac{2\pi i(Sr_j)}{\lambda}} = \sum_j f_j e^{2\pi i(Hr_j)} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Коснемся теперь вкратце применения выведенных нами принципов к некоторым из основных методов наблюдения дифракции рентгеновских лучей на кристаллах.

Из рисунка () очевидно, что для любых произвольных угла падения и длины волны, иначе говоря, для всяких произвольных направления и длины вектора  $PO$  по отношению к кристаллической решетке в общем случае нет узла обратной решетки, лежащего на сфере распространения, и не может получиться дифрагированный пучок. Вращением кристалла, а следовательно, и обратной решетки, или соответствующим подбором направления падения луча на кристалл можно привести узлы ре-

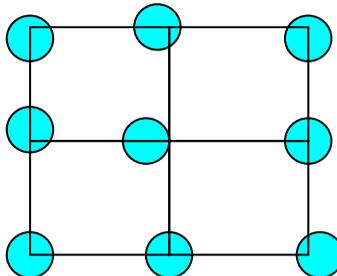
шетки на сферу распространения; тогда дифракция может осуществиться. Этот принцип лежит в основе всех тех методов, в которых употребляется монохроматическое излучение, а именно:

- *метод рентгеновского дифрактометра*, в котором спектры исследуются один за другим путем соответствующего подбора угла падения;
- *методы вращения и колебания кристалла*, в которых при вращении кристалла узлы обратной решетки проходят поочередно через сферу распространения и возникающие при этом спектры фиксируются на фотопластинке;
- *метод кристаллических порошков*, в котором произвольная ориентировка кристаллических обломков дает такой же эффект, как и вращение усредненного кристалла во всех направлениях.

В методе, который применяли Фридрих, Книшшнг и Лауэ в их исходном эксперименте, направление падения сохраняется неизменным, а выполнение условий дифракции достигается путем использования «белого» излучения, дающего непрерывный ряд длин волн.

## 5. Влияние теплового движения на рассеяние рентгеновских лучей: тепловой фактор

Рассмотрим рассеяние на решетке, где атомы колеблются вокруг их равновесных положений вследствие теплового движения (Рис.5.1).



**Рис.5.1.** Смещения атомов вследствие теплового движения.

Пусть равновесное положение атома  $mnp$  задается вектором  $\vec{r}_{mnp}$ , а его смещение за счет теплового движения из положения равновесия

задается вектором  $\vec{u}_{mnp}$ . Тогда положение атома в любой момент определяется вектором:

$$\vec{R}_{mnp} = \vec{r}_{mnp} + \vec{u}_{mnp} \quad (5.1)$$

Пусть для простоты вычислений кристалл состоит из атомов одного сорта. Тогда суммарная амплитуда волн, рассеянных всеми атомами будет равна:

$$A = A_a \sum_{mnp} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} \vec{R}_{mnp})} \quad (5.2)$$

Введем интенсивность рассеяния всем кристаллом, отнесенную к интенсивности рассеяния одним атомом:

$$\begin{aligned} I' &= \frac{AA^*}{A_a A_a^*} = \sum_{mnp} \sum_{m'n'p'} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} (\vec{R}_{mnp} - \vec{R}_{m'n'p'}))} = \\ &= \sum_{mnp} \sum_{m'n'p'} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} (\vec{r}_{mnp} - \vec{r}_{m'n'p'}))} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} (\vec{u}_{mnp} - \vec{u}_{m'n'p'}))} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Так как частота тепловых колебаний намного меньше частоты падающего излучения, то атомы можно считать неподвижными, т.е. можно пренебречь эффектом Доплера.

И так как время наблюдения намного больше периода колебаний решетки, то необходимо усреднить интенсивность по всевозможным положениям атомов, возникающим вследствие теплового движения, т.е. по всем векторам  $\vec{u}_{mnp}$ :

$$I = \langle I' \rangle = \sum_{mnp} \sum_{m'n'p'} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} (\vec{r}_{mnp} - \vec{r}_{m'n'p'}))} \left\langle e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} (\vec{u}_{mnp} - \vec{u}_{m'n'p'}))} \right\rangle \quad (5.4)$$

Обозначим

$$P_{mm'} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{S}, \vec{u}_{mnp} - \vec{u}_{m'n'p'}) \quad (5.5)$$

Тогда

$$\left\langle e^{\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{u}_{mnp} - \mathbf{u}_{m'n'p'})} \right\rangle = \left\langle e^{ip_{mm'}} \right\rangle \quad (5.6)$$

Экспонента  $e^x$  при  $x \rightarrow 0$  может быть разложена в ряд Тейлора:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \dots \quad (5.7)$$

Поэтому можно записать, что

$$\left\langle e^{ip_{mm'}} \right\rangle = 1 + \left\langle ip_{mm'} \right\rangle - \frac{\left\langle P_{mm'}^2 \right\rangle}{2!} - i \frac{\left\langle P_{mm'}^3 \right\rangle}{3!} + \frac{\left\langle P_{mm'}^4 \right\rangle}{4!} + \dots \quad (5.8)$$

Среднее значение всех членов нечетной степени равно нулю, поэтому

$$\left\langle e^{ip_{mm'}} \right\rangle = 1 - \frac{\left\langle P_{mm'}^2 \right\rangle}{2!} + \frac{\left\langle P_{mm'}^4 \right\rangle}{4!} + \dots = e^{-\left\langle \frac{P_{mm'}^2}{2} \right\rangle}. \quad (5.9)$$

Вычислим среднее значение

$$\begin{aligned} \left\langle P_{mm'}^2 \right\rangle &= \left\langle \left[ \frac{2\pi}{\lambda} (\bar{\mathbf{S}} (\bar{\mathbf{u}}_{mnp} - \bar{\mathbf{u}}_{m'n'p'})) \right]^2 \right\rangle, \\ &= \frac{4\pi^2}{\lambda^2} 4 \sin^2 \theta \left\langle u_{ms}^2 + u_{m's}^2 - 2u_{ms} u_{m's} \right\rangle \end{aligned} \quad (5.10)$$

где  $u_{ms}$  – проекция вектора  $\bar{\mathbf{u}}_{mnp}$  на вектор  $\bar{\mathbf{S}}$ .

Так как среднеквадратичное смещение вдоль вектора  $\bar{\mathbf{S}}$  не зависит от номера атома и одинаково для всех атомов, то

$$\langle u_{ms}^2 \rangle = \langle u_{m's}^2 \rangle = \langle u_s^2 \rangle \quad (5.11)$$

В приближении независимого друг от друга смещения атомов

- усредненные произведения смещений различных атомов, т.е. слагаемые с  $m \neq m'$  равны нулю  $\langle u_{ms} u_{m's} \rangle = 0$  и  $\frac{\langle p_{mm'}^2 \rangle}{2} = 16\pi^2 \langle u_s^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{\langle p^2 \rangle}{2}$  не зависит от номеров атомов.
- среднеквадратичные смещения атомов, т.е. слагаемые с  $m = m'$  не равны нулю  $\langle u_{ms} u_{m's} \rangle = u_s^2$  и  $\langle p_{mm'}^2 \rangle = 0$ .

Выделим в выражении слагаемые с  $m = m'$  и  $m \neq m'$ . Количество слагаемых с  $m = m'$  равно  $N$ , каждое из которых равно 1. Таким образом

$$I = N + e^{-\frac{p^2}{2}} \sum_{mnp \neq m'n'p'} \sum e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s}(\vec{r}_{mnp} - \vec{r}_{m'n'p'}))}. \quad (5.12)$$

К полученному выражению добавим и вычтем  $Ne^{-\frac{p^2}{2}}$ .

$$I = N + e^{-\frac{p^2}{2}} \sum_{mnp \neq m'n'p'} \sum e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s}(\vec{r}_{mnp} - \vec{r}_{m'n'p'}))} + Ne^{-\frac{p^2}{2}} - Ne^{-\frac{p^2}{2}} \quad (5.13)$$

Объединим слагаемые первое с четвертым и второе с третьим

$$I = e^{-\frac{p^2}{2}} \left( N + \sum_{mnp \neq m'n'p'} \sum e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s}(\vec{r}_{mnp} - \vec{r}_{m'n'p'}))} \right) + N(1 - e^{-\frac{p^2}{2}}) \quad (5.14)$$

Выражение в первых скобках может быть переписано в виде:

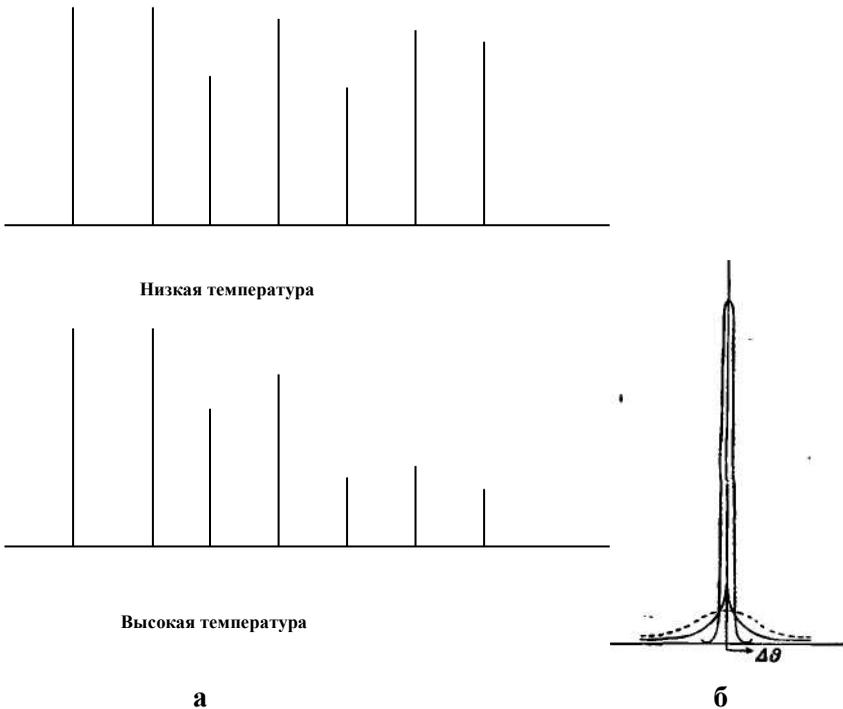
$$N + \sum_{mnp \neq m'n'p'} \sum e^{\left( \frac{2\pi i}{\lambda} \vec{s}(\vec{r}_{mnp} - \vec{r}_{m'n'p'}) \right)} = \sum_{mnp} \sum_{m'n'p'} e^{\left( \frac{2\pi i}{\lambda} \vec{s}(\vec{r}_{mnp} - \vec{r}_{m'n'p'}) \right)} = I_0. \quad (5.15)$$

Таким образом, выражение в первых скобках в выражении (5.14) есть интерференционная функция Лауэ  $I_0$  и интенсивность рассеяния кристаллом с учетом теплового движения будет равна

$$I = e^{-\frac{p^2}{2}} I_0 + N(1 - e^{-\frac{p^2}{2}}) \quad (5.16)$$

Таким образом, в приближении независимых друг от друга смещений:

- Первое слагаемое в выражении ( ) определяет интенсивность брэгговских максимумов с учетом смещений атомов в результате тепловых колебаний. В результате теплового движения происходит ослабление интенсивности брэгговских. При этом форма пиков не меняется. Чем больше температура, тем больше среднеквадратичные смещения, тем больше ослабление пиков. Кроме того, чем больше угол отражения, тем больше ослабление пиков.
- Второе слагаемое описывает диффузное рассеяние, которое монотонно возрастает с ростом угла отражения и величины среднеквадратичных смещений.



**Рис.5.2.** Поведение первого (а) и второго (б) слагаемых. Уменьшение интенсивности и возрастание диффузного рассеяния с углом отражения

Энергия рассеянного излучения не может теряться. Если происходит ослабление интерференционных максимумов, то где-то интенсивность должна возрасти.

## 6. Влияние флуктуаций состава и параметров порядка на рассеяние рентгеновских лучей: метод флуктуационных волн

В методе флуктуационных волн, разработанном Кривоглазом, предполагается, что есть некая усредненная структура, которая обеспечивает брэгговское рассеяние. Флуктуации состава и параметров порядка вызывают отклонения от усредненной структуры и приводят к появлению диффузного рассеяния.

В случае композиционного беспорядка структурный фактор  $f_\mu(\mathbf{T})$  атома в положении  $\mu$  в ячейке, заданной вектором  $\mathbf{T}$ , усредненной структуры отличается от усредненного  $\langle f_\mu \rangle$  и с учетом всевозможных концентрационных флуктуационных волновых векторов  $\mathbf{q}_c$  имеет вид:

$$f_\mu(\mathbf{T}) = \langle f_\mu \rangle \left[ 1 + \sum_{\mathbf{q}_c} \alpha_\mu(\mathbf{q}_c) \exp(2\pi i \mathbf{q}_c \mathbf{T}) \right] \quad (6.1)$$

Аналогично, в случае беспорядка смещения сдвиг атома  $\mathbf{u}_\mu(\mathbf{T})$  из усредненного положения с учетом всевозможных флуктуационных волновых векторов положения  $\mathbf{q}_d$  может быть выражен в форме:

$$\mathbf{u}_\mu(\mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{q}_d} \mathbf{e}_\mu(\mathbf{q}_d) \exp(2\pi i \mathbf{q}_d \mathbf{T}) \quad (6.2)$$

Здесь  $\alpha_\mu(\mathbf{q}_c)$  и  $\mathbf{e}_\mu(\mathbf{q}_d)$  – комплексные амплитуды флуктуаций концентрации и положения, соответственно. Полученные выражения должны быть подставлены в формулу для структурного фактора:

$$F(\mathbf{s}) = \sum_{\mathbf{T}} \sum_{\mu} f_\mu(\mathbf{T}) \exp\{-2\pi i \mathbf{s}(\mathbf{T} + \mathbf{r}_\mu + \mathbf{u}_\mu(\mathbf{T}))\} \quad (6.3)$$

Далее, умножая структурный фактор на его комплексно сопряженный, можно получить выражение для интенсивности рассеянных волн, которое может быть представлено в виде двух слагаемых:

$$I(\mathbf{s}) = I_0(\mathbf{s}_0) + I_1(\mathbf{s}) \quad (6.4)$$

где вектор  $\mathbf{s}$  определяет любую точку в обратном пространстве,  $s = 2 \sin \theta / n\lambda$ , вектор  $\mathbf{s}_0$  определяет узел обратной решетки,  $s_0 = 2 \sin \theta_{Bragg} / n\lambda = 1 / d_{hkl}$ .

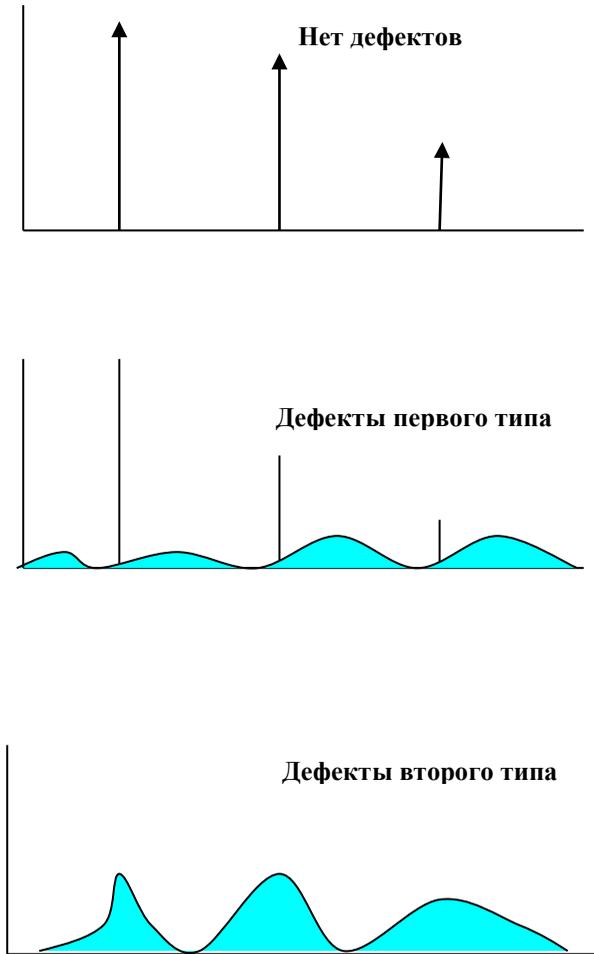
Первое слагаемое  $I_0(\mathbf{s}_0)$  пропорционально  $\delta$ -функции (в случае бесконечного кристалла), что позволяет назвать эту часть интенсивности брэгговской. Она отличается от интенсивности брэгговских отражений в идеальных кристаллах заменой структурного фактора ячейки на усредненный структурный фактор, наличием множителя  $\exp(-2M)$ , определяющего ослабление интенсивности отражений за счет статистических смещений, а также изменением вектора  $\mathbf{S}_0$  вследствие средней деформации решетки, возникающей при введении дефектов и приводящей к смещению брэгговских максимумов.

Второе слагаемое не содержит  $\delta$ -функции и описывает плавное распределение диффузного рассеяния.

По Кривогазу, различного типа дефекты можно разделить на два класса. Для дефектов первого класса величина  $M$  конечна. В этом случае введение дефектов в кристалл не изменяет  $\delta$ -образной формы распределения интенсивности брэгговского отражения (не приводит к уширению линий). Влияние дефектов сводится к сдвигу линий, к изменению их интегральной интенсивности за счет изменения среднего структурного фактора рассеяния и за счет появления фактора ослабления интенсивности, а также к появлению диффузного рассеяния.

Для дефектов второго класса величина  $M$  обращается в бесконечность. При этом слагаемое  $I_0$  исчезает и выражение для интенсивности рассеяния, определяемое только слагаемым  $I_1$ , более не содержит  $\delta$ -функции. Распределение интенсивности рассеяния

становится плавным и даже в пределе бесконечного кристалла не может быть разбито на линии и фон. При небольших концентрациях дефектов эти распределения имеют узкие резкие максимумы в окрестностях узлов обратной решетки, ширины которых пропорциональны концентрации дефектов. Получившиеся пики естественно назвать расширенными брэгговскими отражениями и говорить при этом об уширении линий на рентгенограмме при введении в кристалл дефектов.



**Рис.6.1.** Схематическое изображение дифракционных эффектов для дефектов первого и второго типа.

Общие принципы теории рассеяния несовершенными кристаллами и метод флукуационных волн, развитые Кривоглазом, были успешно использованы при анализе многочисленных частных случаев флукуаций состава и параметров дальнего порядка: рассеяние при наличии хаотически распределенных линейных дислокаций, рассеяние на дислокационных петлях, выделения (зародыши) фазы в матрице твердого раствора и т.д.

## **7. Влияние малых размеров областей когерентного рассеяния и микроискажений на дифракцию: разделение вкладов в уширение пиков**

### **7.1. Анализ интегральной ширины дифракционных линий**

Анализ интегральной ширины дифракционных линий является наиболее часто применяемым ввиду его простоты, особенно если вместо интегральной ширины использовать ширину на половине высоты максимума (далее полуширину) дифракционных линий, приблизительно считая, что интегральная ширина на 10% больше полуширины. С помощью этого метода можно определять средние размеры ОКР и величину микроискажений.

В отсутствие микроискажений кристаллиты малого размера вызывают уширение дифракционных линий такое, что интегральная ширина профиля дифракционной линии обратно пропорциональна размеру кристаллитов и согласно формуле Селякова-Шеррера равна

$$\beta_s = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (7.1)$$

где  $D$  – эффективный размер кристаллита, который зависит от его формы и направления  $[hkl]$  и связан с истинным размером через константу,  $\beta_s$  – интегральная ширина линии. Можно показать, что в обратном пространстве уширение, вызванное малым размером ОКР, не зависит от порядка отражения.

Более сложная теория уширения дифракционных линий включает определенный тип микроискажений (микроискажения второго рода по терминологии Гинье) как другой источник, приводящий к уширению. Зависимость интегральной ширины от величины микроискажений может быть получена следующим образом. Предположим, что в результате пластической деформации в кристалле сохранилась

правильная решетка, но вследствие возникших напряжений появились зоны сжатия и растяжения. Можно считать, что образец разбит на блоки, каждый из которых характеризуется в выбранном направлении  $[hkl]$  своим значением межплоскостного расстояния, лежащим в пределах от  $d - \Delta d$  до  $d + \Delta d$ . В этом приближении каждый такой блок рассеивает рентгеновские лучи независимо от других блоков и дает дифракционный максимум в положении, соответствующем своему значению межплоскостного расстояния. В итоге суммарный максимум от всего образца оказывается размытым. Приравнивая интегральную ширину  $\beta_D$  в шкале углов  $2\theta$  диапазону межплоскостных расстояний  $[d - \Delta d, d + \Delta d]$  и используя уравнение Брэгга(), получаем

$$\beta_D = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \text{tg} \theta \quad (7.2)$$

Работая в другом приближении, можно предположить, что деформированный кристалл представляет собой одну область когерентного рассеяния, и величина среднеквадратичного микроискажения не зависит от количества ячеек  $n$ , разделяющих две выбранных ячейки в столбце, перпендикулярном отражающим плоскостям, т.е.  $\langle \varepsilon_n^2 \rangle^{1/2} = \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \varepsilon$ . Под среднеквадратичным микроискажением подразумевается величина  $\langle Z_n^2 \rangle^{1/2} / n$ , где  $\langle Z_n^2 \rangle^{1/2}$  - среднеквадратичное относительное отклонение ячеек от относительного среднего расстояния  $nd / d = n$ . Тогда выражение для уширения дифракционных линий будет выглядеть следующим образом:

$$\beta_D = 2(2\pi)^{1/2} \varepsilon \text{tg} \theta \approx 5\varepsilon \text{tg} \theta \quad (7.3)$$

Можно показать, что в обратном пространстве уширение, вызванное микроискажениями, зависит от порядка отражения.

Использование формул (1) и (2) позволяет определять размер ОКР и величину микроискажений в том случае, если уширение дифракционных линий обусловлено либо эффектом малого размера, либо микроискажениями. Для этого предварительно необходимо

сделать поправку на инструментальное уширение. Как известно, экспериментальный профиль линии  $h(x)$  является сверткой дифракционного  $f(x)$  и инструментального  $g(x)$  профилей:

$$h(x) = f(x) * g(x) \quad (7.4)$$

где  $*$ - оператор свертки двух функций. Профиль  $g(x)$  может быть получен, например, с использованием эталона, т.е. максимально идеального образца.

Если предположить, что эти профили можно описать аналитическими функциями, то можно найти связь между интегральной шириной всех профилей, входящих в формулу (3). На этом основан метод аппроксимаций. Обычно это функции типа Гаусса  $G(x) = A \exp(-\alpha x^2)$ , Коши  $C(x) = A/(1 + \alpha x^2)$ , Лоренца  $L(x) = A/(1 + \alpha x^2)^2$ . Допустим, что профили  $h(x)$  и  $g(x)$  можно аппроксимировать функциями Коши. Тогда интегральные ширины  $\beta$ ,  $b$  и  $B$  профилей  $f(x)$ ,  $g(x)$  и  $h(x)$  соответственно связаны соотношением:

$$B = \beta + b \quad (7.5)$$

.Если предположить, что профили  $h(x)$  и  $g(x)$  – функции Гаусса, то для интегральных ширин профилей справедливо соотношение:

$$B^2 = \beta^2 + b^2 \quad (7.6)$$

Подобные соотношения могут быть получены для любых комбинаций сворачиваемых функций. Таким образом, предполагая тип функций, описывающих профили  $f(x)$  и  $g(x)$ , и определив интегральные ширины дифракционных линий образца  $B$  и эталона  $b$ , можно рассчитать интегральные ширины дифракционных профилей  $\beta$ , используя формулы типа (4).

Метод аппроксимаций позволяет также разделять эффекты малого размера ОКР и микроискажений. Профиль  $f(x)$  может быть представлен сверткой профилей  $f_S(x)$ , обусловленного малым размером ОКР, и  $f_D(x)$ , обусловленного микроискажениями:

$$f(x) = f_S(x) * f_D(x) \quad (7.7)$$

Так как в отличие от интегральной ширины  $b$  инструментального профиля  $g(x)$  ни интегральная ширина  $\beta_S$  профиля  $f_S(x)$ , ни интегральная ширина  $\beta_D$  профиля  $f_D(x)$  не могут быть определены экспериментально, необходимо использование двух порядков отражения от одного семейства дифрагирующих плоскостей. Тогда размер и величина микроискажений являются решением системы уравнений типа (4), записанных относительно интегральных ширин  $\beta_S$ ,  $\beta_D$  и  $\beta$

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \beta_{1S} + \beta_{1D} \\ \beta_2 &= \beta_{2S} + \beta_{2D} \end{aligned} \quad (7.8)$$

либо

$$\begin{aligned} \beta_1^2 &= \beta_{1S}^2 + \beta_{1D}^2 \\ \beta_2^2 &= \beta_{2S}^2 + \beta_{2D}^2 \end{aligned} \quad (7.9)$$

с соответствующей подстановкой (1) и (2). Естественно, что предварительно делаются предположения о типе функций, аппроксимирующих профили  $f_S$  и  $f_D$ , и, исходя из этого, выводится соотношение для интегральных ширин профилей  $\beta_S$  и  $\beta_D$ .

Существует также графический метод Вильямсона-Холла разделения размера и микроискажений, основанный на графике зависимости  $\beta \cos \theta$  от  $\sin \theta$ , который визуально показывает некоторые присутствующие в образце несовершенства, т.к. наклон пропорционален величине микроискажений, а пересечение графика с осью ординат обратно пропорционально размеру ОКР. Также может быть использован график зависимости  $\beta^2 \cos^2 \theta$  от  $\sin^2 \theta$ . Очевидно, что графики Вильямсона-Холла являются графическим вариантом метода аппроксимаций.

Первый график строится в предположении, что функции Коши описывают как вклад размера, так и искажений:

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} + 5\varepsilon \operatorname{tg} \theta \quad (7.10)$$

Отсюда

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 5\varepsilon \sin \theta. \quad (7.11)$$

Второй график строится исходя из предположения, что вклады размера и искажений описываются функциями Гаусса.

$$\beta^2 = \left( \frac{\lambda}{D \cos \theta} \right)^2 + (5\varepsilon \operatorname{tg} \theta)^2 \quad (7.12)$$

Отсюда

$$(\beta \cos \theta)^2 = \left( \frac{\lambda}{D} \right)^2 + (5\varepsilon \sin \theta)^2 \quad (7.13)$$

Оба этих подхода (аналитический и графический) могут использоваться лишь для приблизительных оценок размера ОКР и микроискажений решетки.

Существует более серьезный подход к анализу ширины линий, основанный на использовании аналитических функций с подгоняемыми параметрами для того, чтобы наилучшим образом описать индивидуальные профили. Одним из наиболее известных методов является анализ ширины дифракционной линии с использованием функции Войта – свертки функций Коши и Гаусса. Применение функции Войта оправдано тем, что обычно инструментальные профили подобны функции Коши, если данные получены на обычном рентгеновском дифрактометре и приближаются к функции Гаусса, если получены от синхротронного источника. Крылья профилей линий, обусловленные малыми размерами, определяются обратно-квадратичными членами (подобны функции Коши), хотя точная форма профиля зависит от формы кристаллитов и распределения по размерам. Профили, обусловленные микроискажениями, обычно близки к функции Гаусса. Метод основан на таком свойстве функции Войта, что интегральная ширина функции и отношение полуширины к интегральной ширине однозначно определяют интегральные ширины компонент Коши и Гаусса. Для

того чтобы сделать поправку на инструментальное уширение и провести разделение эффектов размера и напряжения, необходимо соотношения (3) и (5) переписать в предположении, что  $f_S(x), f_D(x), f(x), g(x), h(x)$  – функции Войта

$$h_C * h_G = f_C * f_G * g_C * g_G \quad (7.14)$$

$$f_C * f_G = f_{SC} * f_{SG} * g_{DC} * g_{DG} \quad (7.15)$$

Тогда, используя формулы (4), можно рассчитать ширины компонент Коши  $\beta_C$  и Гаусса  $\beta_G$  дифракционного профиля, из которых могут быть найдены все параметры функции Войта, аппроксимирующей дифракционный профиль  $f(x)$ . Исходя из полученных параметров, может быть проведен анализ размера ОКР и величины микроискажений, который выполняется:

- а) либо с использованием двух и более порядков отражения, если для них имеются надежные данные,
- б) либо по одиночной линии, если высокие порядки отражений неточно определяются из-за перекрытия пиков или отсутствуют.

Если анализируется одиночная линия, то размер ОКР и величина микроискажений могут быть разделены в предположении, что профили, вызванные размерным эффектом и микроискажениями, имеют форму функции Коши и Гаусса соответственно. Тогда оценки размера ОКР и величины микроискажений могут быть получены по формулам (1) и (2).

Основные ошибки этого метода возникают из-за используемых приближений и неадекватности функции Войта. Хотя это влияет на абсолютную точность любого полученного параметра, этим методом можно получить относительные значения. Использование одиночной линии вводит большую систематическую ошибку по сравнению с анализом нескольких линий.

Вообще, любой метод анализа интегральной ширины приводит к разделению независимого и зависимого от порядка отражения вкладов в функции  $f(x)$ . В случае, когда уширение вызвано другими несовершенствами (кроме малого размера ОКР и микроискажений),

полученные значения размера и микроискажений не имеют физического смысла.

## 7.2. Анализ формы профиля дифракционных линий

В отличие от методов, в которых в качестве характеристики уширения применяется ширина дифракционной линии, в этих методах используется ее форма. На основе анализа интегральной ширины дифракционных пиков может быть получена информация только о средних размерах ОКР и величинах микроискажений. Более полная информация, включая параметры распределения, может быть получена из анализа формы дифракционного профиля  $f(x)$ , свертка которого с инструментальным профилем  $g(x)$  дает экспериментальный профиль  $h(x)$ . В свою очередь дифракционный профиль  $f(x)$  является сверткой профилей  $f_S(x)$  и  $f_D(x)$ , обусловленных конечным размером ОКР и микроискажениями. Операция развертки, необходимая для извлечения компонент профиля, трудна для реализации, но использование преобразования Фурье «сокращает» свертку до произведения. Если сворачиваемые функции разложить в ряд Фурье, то для коэффициентов Фурье справедливы соотношения:

$$H(n) = F(n)G(n) \quad (7.16)$$

$$F(n) = F_S(n)F_D(n) \quad (7.17)$$

где  $n$  – номер гармоники,  $F_S(n), F_D(n), F(n), G(n), H(n)$  – комплексные в общем случае коэффициенты Фурье профилей  $f_S, f_D, f, g, h$  соответственно.

Это свойство коэффициентов Фурье послужило основой поправки на инструментальное уширение по методу Стокса и метода гармонического анализа (или метода Уоррена-Авербаха) для разделения эффектов размера и микроискажений, используя коэффициенты Фурье дифракционного профиля  $f(x)$ . Для получения этих коэффициентов необходимо ввести поправку на инструментальное уширение. Коэффициенты Фурье дифракционного профиля  $f(x)$  связаны с коэффициентами Фурье профилей эталона  $g(x)$  и образца  $h(x)$  соотношением, вытекающим из формулы ():

$$A_n = \operatorname{Re} H(n)/G(n) \quad (7.18)$$

$$B_n = \operatorname{Im} H(n)/G(n) \quad (7.19)$$

где  $A_n$  и  $B_n$  - косинусные и синусные коэффициенты Фурье дифракционного профиля  $f(x)$ . Таким образом могут быть определены лишь коэффициенты  $F(n)$ , определяющие разложение в ряд Фурье профиля  $f(x)$ . Чтобы разделить эффекты размера и микроискажений, необходимо разделить коэффициенты  $F_S(n)$  и  $F_D(n)$ . Это облегчается тем, что коэффициенты  $F_S(n)$  всегда вещественны, а коэффициенты  $F_D(n)$  мнимы, если положительные и отрицательные деформации равновероятны, и, самое главное, что эти коэффициенты по разному зависят от порядка отражения  $l$ , а именно:

$$\ln A_n = \ln A_n^S - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle \quad (7.20)$$

где  $A_n^S$  - косинусные коэффициенты Фурье функции формы  $f_S(x)$ ;  $\langle Z_n^2 \rangle$  - квадрат среднеквадратичного относительного изменения расстояния между плоскостями, отстоящими на  $n$  плоскостей друг от друга. В общем случае эта зависимость справедлива для малых значений  $n$  и  $l$  и верна для всех значений  $l$ , если отклонения  $Z_n$  распределены по Гауссу. Таким образом, построив график зависимости  $\ln A_n(l)$  от  $l^2$  при постоянном  $n$  и линейно экстраполировав его к  $l = 0$ , можно определить  $\langle Z_n^2 \rangle$  по наклону касательной и  $\ln A_n^S$  по отрезку, отсекаемому этой касательной на оси ординат. Затем, построив график зависимости  $A_n^S$  от  $n$ , по отрицательной величине начального наклона этой кривой можно найти средний размер ОКР, так как

$$-\left(\frac{dA_n^S}{dn}\right)_{n=0} = \frac{1}{\langle N \rangle} \quad (7.21)$$

где  $\langle N \rangle$  - среднее число ячеек в колонне, перпендикулярной дифрагирующим плоскостям. Кроме того, исследование кривизны кривой  $A_n^S$  при разных  $n$  в принципе дает возможность определить  $p_n$  - распределение колонн вдоль выбранного направления по числу ячеек, так как вторая производная по  $n$  выражается непосредственно через  $p_n$ :

$$\frac{d^2 A_n^S}{dn^2} = \frac{p_n}{\langle N \rangle} \quad (7.22)$$

Очевидно, что характер этого распределения определяется как формой отдельных кристаллитов, так и распределением кристаллитов по размерам.

Таким образом, для разделения эффектов размера и микроискажения по методу гармонического анализа необходимо более одного порядка отражения от каждой системы дифрагирующих плоскостей. При определении соответствующих профилей уровень фона обычно завышается из-за перекрытия длинных «хвостов» соседних рефлексов, а также потому, что из-за малых размеров ОКР «хвосты» никогда не достигают нулевого значения. Неточность в определении фона и неизбежный обрыв профиля на конечном диапазоне может приводить к большим систематическим ошибкам в анализе профиля линий методом гармонического анализа.

Альтернативный гармоническому анализу метод для преодоления проблем, связанных с разверткой профилей, состоит в использовании свойств дисперсии (второго центрального момента) сворачиваемых функций и называется методом моментов (или дисперсионным методом). Метод обладает рядом удобств, связанных с аддитивностью дисперсий функций, входящих в свертку для дифракционного профиля. Это позволяет легко отделить эффекты инструментальных искажений и разделить эффекты, связанные с размерами и деформациями. Метод моментов основывается на предположении, что интенсивность в «хвостах» профиля падает до нуля как обратный квадрат расстояния от центра тяжести линии. Тогда дисперсия профиля  $W$  изменяется линейно с интервалом интегрирования  $x$ :

$$W = Ax + B \quad (7.23)$$

Несовершенства кристаллической решетки связаны с дисперсией дифракционного профиля следующим образом:

$$A = \frac{k\lambda}{2\pi^2 D \cos \theta} \quad (7.24)$$

$$B = 4 \operatorname{tg}^2 \theta \langle \varepsilon^2 \rangle \quad (7.25)$$

где  $D$  - размер ОКР,  $k$  - постоянная, обусловленная формой частиц,  $\langle \varepsilon^2 \rangle$  – квадрат среднеквадратичного микроискажения. Таким образом, вычисляя  $W$  как функцию диапазона интегрирования можно определить размер ОКР и величину микроискажений.

Для того чтобы учесть неизбежный обрыв профиля, необходимо ввести поправки на недостающие «хвосты». Кроме того, существуют две другие поправки, не возникающие в методе гармонического анализа. Свойство аддитивности справедливо при нахождении моментов свертки в бесконечных пределах, но некоторые инструментальные функции падают до нуля на конечном диапазоне. Поэтому требуется поправка на неаддитивность. Кроме того, при больших значениях интервала интегрирования возникает слабая остаточная кривизна зависимости дисперсии от интервала интегрирования, для которой также делается поправка.

Для исключения влияния интервала на точность расчетов можно использовать два порядка отражения от данной системы плоскостей. В этом подходе рассчитываются моменты второго порядка для всей дифракционной линии.

Обобщая, можно сказать, что метод гармонического анализа и метод моментов дают информацию о микроструктуре исследуемых образцов. Уширение, вызванное эффектом размера, дает средний размер ОКР в различных направлениях и, следовательно, обеспечивает информацией об их форме. Метод моментов дает величины среднеквадратичных микроискажений  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ , а из коэффициентов Фурье могут быть найдены зависимости среднеквадратичных микроискажений  $\langle \varepsilon_n^2 \rangle^{1/2}$  от  $n$ .

Но в обоих методах существует ограниченность приближений. На самом деле, в методе разделяются независимая и зависимая от порядка отражения части уширения. Эти части, традиционно приписываемые размеру и микроискажению, могут также содержать вклады от других видов несовершенств. Следовательно, предпочтительнее говорить об эффективном размере и об эффективной величине микроискажений. Кроме того, применение этих методов требует хорошего разрешения дифракционных линий и, таким образом, образцы ограничиваются материалами с высокой симметрией или с высокой степенью преимущественной ориентации.

## **8. Влияние дефектов упаковки на дифракционные картины металлов с кубической плотнейшей упаковкой**

Одноатомные структуры с простыми (двух- и трехслойными) плотнейшими упаковками характерны, прежде всего, для большинства металлов, причем многие из них (Co, Ni, La и др.) кристаллизуются как в кубической, так и в гексагональной формах, т.к. разница энергий решетки для этих двух типов упаковок очень невелика. Последнее обстоятельство делает облегченным процесс образования дефектов упаковки в этих структурах.

В общепринятых обозначениях двухслойная гексагональная упаковка может быть представлена как последовательность слоев типа АВ АВ... (2Н политип), а трехслойная кубическая - как последовательность слоев типа АВС АВС... (3С политип). Структура каждого слоя описывается двумерной гексагональной сеткой, в узлах которой находятся атомы. Модель 2Н политипа может быть получена последовательным смещением одного и того же слоя то на вектор  $(2/3, 1/3)$  (способ наложения 1), то на вектор  $(1/3, 2/3)$  (способ наложения 2):  $A^1B^2A^1B^1\dots$ . Модель 3С политипа получается последовательным смещением одного и того же слоя на вектор  $(2/3, 1/3)$ :  $A^1B^1C^1A^1B^1C^1\dots$ . Если слой смещать на вектор  $(1/3, 2/3)$ , то получится также 3С политип, являющийся двойником для АВС АВС...:  $A^2C^2B^2A^2C^2B^2\dots$ . Появление дефекта упаковки связано со случайным смещением слоя на альтернативный вектор. Для гексагональной упаковки это означает появление нехарактерного для структуры слоя типа С и появление, таким образом, фрагмента кубической упаковки:  $A^1B^2A^1B^1C^1A^2C^1A^1\dots$  (деформационный дефект) либо  $A^1B^2A^1B^1C^2B^1C^2B^1\dots$  (двойниковый дефект). В кубической упаковке происходит нарушение в чередовании слоев (например, на

месте слоя В появляется слой С и т.п.), в результате чего возникает фрагмент гексагональной упаковки:  $A^1B^1C^1A^2C^1A^1B^1C...$  (деформационный дефект вычитания),  $A^1B^1C^1A^2C^2B^1C^1A...$  (деформационный дефект или внедрения) или  $A^1B^1C^1A^2C^2B^2A^2C^2B...$  (двойниковый дефект). Деформационный дефект представляет собой скачок в последовательности расположения слоев (внедрение дополнительного слоя или, напротив, “потеря” очередного слоя), в то время как двойниковый дефект представляет изменение этой последовательности.

На основе проведенного анализа для случая малой концентрации дефектов упаковки получены аналитические выражения, связывающие концентрацию дефектов со значениями интегральной ширины и/или смещения дифракционных пиков в зависимости от индексов отражения. Так для г.ц.к. металлов (3С политип) выражения выглядят следующим образом:

$$\Delta H = \frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_0} + \frac{1.5\alpha + \beta}{a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \frac{\sum_P |(h+k+l)\delta|}{P} \quad (8.1)$$

$$\Delta(2\theta) = \frac{\sqrt{3}\alpha}{2\pi} \frac{\tan\theta}{h^2 + k^2 + l^2} \frac{\sum_P (h+k+l)\delta}{P} \quad (8.2)$$

где  $\alpha$  – концентрация деформационных дефектов,  $\beta$  – концентрация двойниковых дефектов,  $\delta = 0, \pm 1$  в соответствии с тем, каким условиям удовлетворяет  $L = h + k + l$  ( $L = 3n + 0$ ;  $L = 3n \pm 1$ ),  $h, k, l$  – индексы отражения,  $P$  – фактор повторяемости,  $a$  – параметр г.ц.к. решетки,  $D_0$  – действительный размер ОКР,  $D_{eff}$  – эффективный размер, определяемый по интегральной ширине дифракционных пиков  $\Delta H$ ,  $\Delta(2\theta)$  – смещение дифракционных пиков.

На этих выражениях основана методика для определения размеров ОКР и концентрации дефектов упаковки. Выражение (1) позволяет определить размеры ОКР и концентрацию дефектов упаковки, используя данные об интегральной ширине дифракционных пиков с разными индексами отражения, однако только в том случае, если  $D_0$  остается постоянным для разных кристаллографических направлений.

Кроме того, при определении  $D_{eff}$  должно быть учтено возможное уширение рефлексов за счет микроискажений структуры, для чего необходимо анализировать форму пиков двух порядков отражения от одной системы плоскостей. По смещению дифракционных пиков, используя выражение (2), можно непосредственно определить концентрацию деформационных дефектов. Однако, как правило, это смещение очень мало и не превосходит  $0.1^\circ$  по  $2\theta$ . Экспериментально не всегда удается надежно установить такое смещение пиков, особенно если они сильно уширены.

## 9. Малоугловое рассеяние

Рассмотрим рассеяние в нулевом узле обратной решетки, т.е. в узле 000. На порошковой рентгенограмме этому узлу соответствует пик, расположенный при  $2\theta = 0$ . Расширение нулевого узла обратной решетки и вызванное этим рассеяние под малыми углами получило название малоуглового рассеяния.

Нулевой узел в отличие от остальных узлов не несет никакой структурной информации, но обладает некоторыми преимуществами по сравнению с остальными узлами.

1. Ширина нулевого узла обратной решетки определяется только размерным эффектом, т.к. микроискажения (вариации межплоскостных расстояний) не вносят свой вклад в уширение пика. Действительно, уширение пика, обусловленное эффектом микроискажений, тангенциально зависит от угла отражения  $\theta$ . Поэтому при  $\theta = 0$  уширения пика вследствие микроискажений не происходит.
2. В нулевом узле обратной решетки всегда присутствует интерференционный максимум, независимо от структуры исследуемого объекта. Это происходит вследствие того, что разность хода для волн, рассеянных любыми двумя атомами, равна нулю при  $\theta = 0$ . Т.е. интерференционный максимум в нулевом узле также будет наблюдаться и для аморфных объектов.

Таким образом, исследуя нулевой узел можно определять размеры нанобъектов с любой структурой.

Рассчитаем интенсивность рассеяния для нулевого узла. Для этого сначала запишем выражение для амплитуды волны, рассеянной в

любом направлении  $\vec{S}$  и отнесенной к амплитуде рассеяния одним электроном

$$A(\vec{S}) = \int_{\nu} \rho(\vec{r}) e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{S}, \vec{r})} d\tau, \quad (9.1)$$

где  $\rho(\vec{r})$  - распределение электронной плотности.

Точное распределение  $\rho(\vec{r})$  не имеет значения, т.к. разность фаз волн, рассеянных всеми элементарными ячейками точно в направлении интерференционного максимума, равна нулю, а в направлении, близком к интерференционному максимуму мала. Т.е. можно считать  $\rho(\vec{r})$  постоянной величиной  $\rho$  и вынести ее из-под интеграла

$$A(\vec{S}) = \rho \int_{\nu} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{S}, \vec{r})} d\tau \quad (9.2)$$

Функция  $\rho(\vec{r})$  может быть разложена на сумму синусоидальных распределений электронной плотности:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\nu} \sum_m F_m e^{2\pi i(\vec{H}_m \vec{r})} \quad (9.3)$$

Каждый структурный максимум можно рассматривать как результат рассеяния рентгеновских лучей на одном синусоидальном распределении электронной плотности в кристалле. Поэтому, определяя интенсивность вблизи узла  $m$ , из всех членов суммы (3)

можно взять член  $\frac{1}{\nu} F_m e^{2\pi i(\vec{H}_m \vec{r})}$ . Вектор  $\vec{S}$  в уравнении (1) можно

представить как  $\frac{\vec{S}}{\lambda} = \vec{H}_m + \vec{R}_m$ , где  $\vec{R}_m$  –расстояние от узла обратной

решетки  $\vec{H}_m$  до точки в обратной решетке, в которой измеряется интенсивность. Тогда

$$A(\bar{S}) = \frac{1}{v} \int F_m e^{2\pi i(\bar{H}_m \bar{r})} e^{-2\pi i((\bar{H}_m + \bar{R}_m) \bar{r})} d\tau \quad (9.4)$$

Для нулевого узла  $\bar{H}_m = 0$  и  $\bar{R}_m = \frac{\bar{S}}{\lambda}$ . Тогда выражение для амплитуды рассеяния можно переписать в виде

$$A(\bar{S}) = \frac{F_m}{v} \int e^{-2\pi i(\bar{R}_m \bar{r})} d\tau \quad (9.5)$$

Вблизи нулевого узла  $\frac{F_m}{v} = \frac{\sum_k Z_k}{v} = \langle \rho \rangle$ , где  $Z_k$  – число электронов в атоме  $k$  в ячейке, и суммирование ведется по всем атомам ячейки,  $\langle \rho \rangle$  – средняя плотность электронов в решетке. Таким образом, вблизи нулевого узла

$$A(\bar{S}) = \langle \rho \rangle \int e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{S} \bar{r})} d\tau \quad (9.6)$$

Сравнение выражений (2) и (6) показывает, что вблизи нулевого узла  $\rho = \langle \rho \rangle$ . На использовании соотношения (6) основан метод определения размера малых рассеивающих объектов по кривым распределения интенсивности вблизи нулевого узла обратной решетки.

Рассмотрим рассеяние на макроскопическом объекте со средней электронной плотностью  $\rho_0$ , в который вкраплены маленькие частицы со средней электронной плотностью  $\rho_1$ . Мысленно такой объект можно заменить системой, состоящей из области 1 без вырезов с равномерной средней электронной плотностью  $\rho_0$ , и области 2 из частиц со средней электронной плотностью  $(\rho_1 - \rho_0)$ .

Рассеяние на области 1 в нулевом узле обратной решетки представляет собой чрезвычайно узкий пучок, так как размеры этой области велики. Частицы из области 2, наоборот, малы и дают заметное малоугловое рассеяние. Их можно считать рассеивающими

независимо, т.е. рассматривать результирующую интенсивность, как сумму интенсивностей, рассеянных каждой частицей (если число частиц не слишком велико, то можно предположить, что они хаотически распределены в объеме объекта).

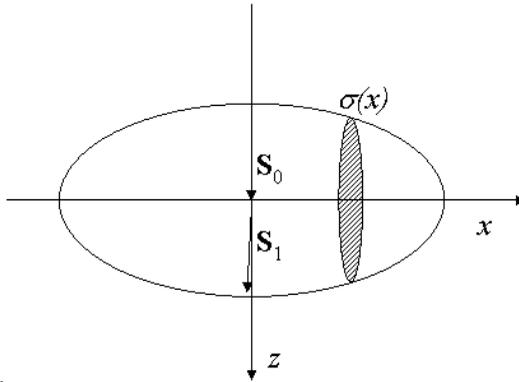
Амплитуда волны, рассеянной каждой такой частицей,

$$A(\vec{S}) = (\rho_1 - \rho_0) \int_v e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{S}\vec{r})} d\tau \quad (9.7)$$

Пусть на частицу объема  $v$  падает рентгеновское излучение вдоль оси  $z$ . Рассмотрим рассеяние вблизи нулевого узла обратной решетки. При  $\theta \rightarrow 0$  вектор  $\vec{S} = \vec{s}_1 - \vec{s}_0$  можно считать перпендикулярным к оси  $z$ .

Тогда скалярное произведение

$$(\vec{S}\vec{r}) = Sx \quad (9.8)$$



**Рис.1.** К выводу формулы 12

Поместим начало координат (рис.1) в центр массы частицы и разобьем ее на тонкие диски толщиной  $dx$ , перпендикулярные оси  $x$ . Площадь каждого из дисков  $\sigma(x)$ . Тогда

$$A(S) = (\rho_1 - \rho_0) \int_v \sigma(x) e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} Sx} dx \quad (9.9)$$

Так как  $S = 2 \sin \theta \rightarrow 0$ , то можно разложить в уравнении (9.9) множитель  $e^{\frac{2\pi i S x}{\lambda}}$  в ряд Тейлора. Ограничимся первыми тремя членами разложения. Тогда

$$\frac{A(S)}{\rho_1 - \rho_0} = \int_v \sigma(x) dx - \frac{2\pi i S}{\lambda} \int_v \sigma(x) x dx - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \int_v \sigma(x) x^2 dx \quad (9.10)$$

Так как начало координат находится в центре массы частицы, то  $\int_v \sigma(x) x dx = 0$ . Кроме того,  $\int_v \sigma(x) dx = v$ , где  $v$  – объем частицы.

Введем так называемый радиус инерции частицы  $R_0$ , который

определяется как  $R_0^2 = \frac{\int_v \sigma(x) x^2 dx}{v}$  (в частности, для сферической частицы  $R_0^2 = a\sqrt{\frac{1}{5}}$ , где  $a$  – радиус частицы).

Тогда уравнение можно переписать в виде

$$A(S) = (\rho_1 - \rho_0) v \left( 1 - \frac{2\pi S^2}{\lambda^2} R_0^2 \right) = v (\rho_1 - \rho_0) e^{-\frac{2\pi^2 S^2 R_0^2}{\lambda^2}} \quad (9.11)$$

Если ввести обозначение  $n^2 = v^2 (\rho_1 - \rho_0)^2$ , то выражение для интенсивности запишется в виде

$$I(S) = n^2 e^{-\frac{4\pi^2}{\lambda^2} S^2 R_0^2} \quad (9.12)$$

Если в просвечивающем объеме вкраплено  $N$  одинаковых и одинаково ориентированных частиц, то суммарная интенсивность

$$I(S) = N n^2 e^{-\frac{4\pi^2}{\lambda^2} S^2 R_0^2} \quad (9.13)$$

В общем случае частицы ориентированы произвольным образом относительно друг друга, а, следовательно, и относительно первичного пучка. Если частицы не сферические, то радиус инерции

$R_0^2$  будет зависеть от ориентировки частицы относительно первичного пучка. Поэтому вводят понятие среднего значения радиуса инерции

$$\langle R_0^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{\int r^2 dv}{v} \quad (9.14)$$

Окончательное выражение для интенсивности рассеяния  $I$  хаотически расположенными частицами запишется в виде

$$I(S) = Nn^2 e^{-\frac{4\pi^2}{\lambda^2} S^2 \langle R_0^2 \rangle} \quad (9.15)$$

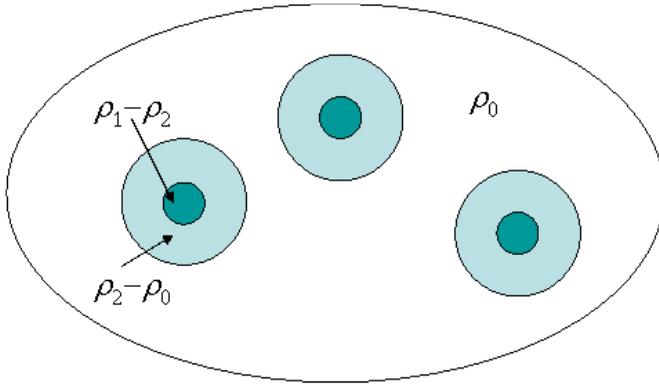
Чтобы найти радиус инерции частиц, можно построить график зависимости  $\ln I(S)$  от  $S^2$ . График представляет собой прямую

$\ln I(S) = \ln(Nn^2) - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} S^2 \langle R_0^2 \rangle$ . Тангенс угла наклона этой прямой

деленный на  $\frac{4\pi^2}{\lambda^2}$  равен среднему радиусу инерции частиц. Величина отрезка, отсекаемого на оси ординат, позволяет определять общее число частиц, если известны их электронная плотность и объем.

Если в объеме имеется набор частиц различных размеров, зависимость  $\ln I(S)$  от  $S^2$  уже не будет прямолинейной. В настоящее время уже разработаны различные способы определения функции распределения частиц по размерам.

Рассмотрим еще один пример. Пусть в стареющем сплаве возникло выделение в виде сферической частицы радиусом  $R_1$ , обогащенное одним из компонентов сплава. И пусть эти выделения окружены сферическими областями радиусом  $R_2$ , обедненными этим компонентом (рис. 2).



**Рис.2.** К выводу формулы

Амплитуду малоуглового рассеяния для такого объекта можно записать в виде

$$A(S) = (\rho_2 - \rho_0) \int_{v_2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S,r)} dv + (\rho_1 - \rho_2) \int_{v_1} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S,r)} dv \quad (9.16)$$

Согласно формуле (12) выражение для амплитуды можно переписать в виде

$$A(S) = \frac{4}{3} \pi R_2^3 (\rho_2 - \rho_0) e^{\frac{2\pi^2 R_02^2}{\lambda^2}} + \frac{4}{3} \pi R_1^3 (\rho_1 - \rho_2) e^{\frac{2\pi^2 R_01^2}{\lambda^2}} \quad (9.17)$$

Внутри частицы выполняется условие

$$(\rho_1 - \rho_0) \frac{4}{3} \pi R_1^3 = (\rho_0 - \rho_2) \frac{4}{3} \pi (R_2^3 - R_1^3) \quad (9.18)$$

Откуда

$$(\rho_1 - \rho_2) v_1 = -(\rho_2 - \rho_0) v_2 \quad (9.19)$$

Окончательно для амплитуды рассеяния получим

$$A(S) = (\rho_2 - \rho_0) v_2 \left( e^{\frac{2\pi^2}{\lambda^2} S^2 R_02^2} - e^{\frac{2\pi^2}{\lambda^2} S^2 R_01^2} \right) \quad (9.20)$$

Это выражение обращается в нуль при  $S = 0$  и  $S \rightarrow \infty$  и проходит через максимум для

$$S_{\max} = \sqrt{\frac{\ln R_{01}^2 - \ln R_{02}^2}{\frac{2\pi^2}{\lambda^2}(R_{01}^2 - R_{02}^2)}} \quad (9.21)$$

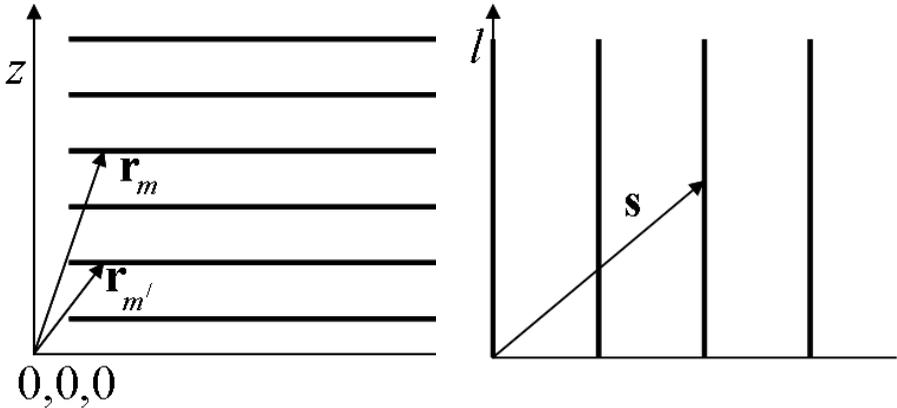
Это объясняет характерные черты дифракционной картины. Зная  $S_{\max}$ , т.е. положение максимума на рентгенограмме, можно примерно оценить радиус частиц.

Таким образом, метод малоуглового рассеяния позволяет изучать пространственные неоднородности вещества, размеры которых превышают межатомные расстояния, т.е. составляют от 5—10Å до ~10000Å. Рассеянное рентгеновское излучение в этом случае концентрируется вблизи первичного пучка — в области малых углов рассеяния. Малоугловое рассеяние применяют для исследования пористых и мелкодисперсных материалов, сплавов и сложных биологических объектов: вирусов, клеточных мембран, хромосом. Для изолированных молекул белка и нуклеиновых кислот метод позволяет определить их форму, размеры, молекулярную массу; в вирусах — характер взаимной укладки составляющих их компонент: белка, нуклеиновых кислот, липидов; в синтетических полимерах — упаковку полимерных цепей; в порошках и сорбентах — распределение частиц и пор по размерам; в сплавах — возникновение и размеры фаз; в текстурах (в частности, в жидких кристаллах) — форму упаковки частиц (молекул) в различного рода надмолекулярные структуры. Рентгеновский малоугловой метод применяется и в промышленности при контроле процессов изготовления катализаторов, высокодисперсных углей и т.д. В зависимости от строения объекта измерения производят для углов рассеяния от долей минуты до нескольких градусов.

## 11. Рассеяние рентгеновских лучей на одномерно разупорядоченном кристалле

Одномерно разупорядоченные кристаллы можно рассматривать как совокупность двумерно упорядоченных слоев, чередующихся в направлении нормали к слою (обычно ось  $z$ , заданная вектором  $\vec{c}$ ) с той или иной степенью порядка (Рис. 1а). Отсутствие полного порядка в одном из направлений приводит к тому, что в обратном пространстве интенсивность рассеянных рентгеновских волн отлична от нуля не только в точках, определяемых целочисленными

координатами  $h, k, l$ , но и вдоль стержней, параллельных оси  $z^*$  (заданной вектором  $c^*$ ) обратного пространства и проходящих через узлы обратной решетки  $hk$  (Рис.1б). Точка на таком стержне задается целочисленными координатами  $k$  и  $h$  и непрерывной переменной  $l$ .



**Рис.1.** Прямое (объект) и обратное пространство (рассеяние) для упаковки бесконечных слоев.

Для одного кристаллита, содержащего  $N$  слоев, суммарная амплитуда рассеяния рентгеновских лучей определяется выражением:

$$A(\mathbf{s}) = \sum_{m=1}^N \Phi_m(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_m) \quad (11.1)$$

где  $\mathbf{s}$  - вектор дифракции, определяющий положение произвольной точки  $(x^*, y^*, z^*)$  в обратном пространстве, построенном на векторах  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ , которые взаимны векторам  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  прямого пространства;  $\Phi_m(\mathbf{s})$  – амплитуда рассеяния слоем  $m$ , отстоящим на вектор  $\mathbf{r}_m$  от начала координат.

Интенсивность, приведенную к одной элементарной ячейке, удобно представить в виде двух слагаемых:

$$i(\mathbf{s}) = \frac{\Omega}{N\sigma} A(\mathbf{s})A^*(\mathbf{s}) = \quad (11.2)$$

$$= \frac{\Omega}{N\sigma} \left\{ \sum_{m=1}^N \Phi_m(\mathbf{s})\Phi_m^*(\mathbf{s}) + \sum_{m=1}^N \sum_{m'=1}^N \Phi_m(\mathbf{s})\Phi_{m'}^*(\mathbf{s}) \exp[-2\pi i \mathbf{s}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'})] \right\}$$

Первое слагаемое в выражении (2) представляет собой вклад в интенсивность, обусловленный независимым рассеянием всех слоев, второе зависит от относительного смещения  $m$  и  $m'$  слоев, что позволяет перейти от общего начала координат к понятию  $n$ -ого соседнего слоя от любого слоя, выбранного за начальный. Таким образом, выражение (2) можно переписать в виде:

$$i(\mathbf{s}) = \frac{\Omega}{N\sigma} * \quad (11.3)$$

$$* \left\{ \sum_{m=1}^N |\Phi_m(\mathbf{s})|^2 + 2 \operatorname{Re} \left[ \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{m=1}^{N-n} \Phi_m(\mathbf{s})\Phi_{m+n}^*(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_n) \right] \right\}$$

где  $\mathbf{r}_n$  - трансляция между  $n$ - соседними слоями,  $\mathbf{r}_n = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'}$ , при  $n = |m - m'|$ .

Выражение (3) пригодно для расчетов в случае заданной последовательности слоев, т.е. последовательности, в которой известно, какой именно слой находится в позиции  $m$ . Если ввести средние значения

$$\langle |\Phi(\mathbf{s})|^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N |\Phi_m(\mathbf{s})|^2 \quad \text{и} \quad (11.4)$$

$$\langle \Phi(\mathbf{s})\Phi_n^*(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_n) \rangle = \quad (11.5)$$

$$= \frac{1}{N-n} \sum_{m=1}^{N-n} \Phi_m(\mathbf{s})\Phi_{m+n}^*(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_n)$$

то выражение (3) преобразуется к виду:

$$i(\mathbf{s}) = \frac{\Omega}{\sigma} * \left\{ \left\langle |\Phi(\mathbf{s})|^2 \right\rangle + 2 \operatorname{Re} \left[ \sum_{n=1}^{N-1} \frac{N-n}{N} \left\langle \Phi(\mathbf{s}) \Phi_n^*(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_n) \right\rangle \right] \right\} \quad (11.6)$$

Рассмотрим теперь рассеяние *одним слоем с двумерно периодическим распределением атомов*. Область отражения для такого слоя представляет собой стержни, проходящие через узлы обратной двумерной решетки и имеющие

- а) *в случае бесконечного слоя* бесконечно малое сечение;
- б) *в случае слоя конечных размеров* сечение, размер и форма которого зависит от размера и формы слоя.

Выражение для амплитуды рассеяния слоем, нормированной на площадь ячейки, выглядит:

- а) *в случае бесконечного слоя*

$$\Phi(\mathbf{s}) = F_{hk}(l)/\Omega \quad (11.7)$$

где  $l$  - относительная координата вдоль стержня, проходящего через узел обратной двумерной решетки, заданный целыми числами  $h$  и  $k$ ;  $F_{hk}(l)$  - структурный фактор, характеризующий рассеяние бесконечным бипериодическим слоем в точке обратного пространства, заданной вектором  $\mathbf{s} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ ;

- б) *в случае слоя конечных размеров*

$$\Phi(\mathbf{s}) = F_{hk}(l)D(\varepsilon_h, \varepsilon_k)/\Omega \quad (11.8)$$

где  $D(\varepsilon_h, \varepsilon_k)$  - функция, зависящая от размеров и формы слоев в их собственной плоскости,  $\varepsilon_h, \varepsilon_k$  - координаты вдоль осей  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$  в окрестности стержня  $hk$ ;  $\mathbf{s} = (h + \varepsilon_h)\mathbf{a}^* + (k + \varepsilon_k)\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ .

Чтобы рассчитать интенсивность рассеяния по формуле (5) необходимо найти вероятности появления любых наперед заданных подпоследовательностей, состоящих из двух, трех и более слоев, для которых известны типы первого и последнего слоев а также

положение последнего слоя относительно первого в единой заранее выбранной системе координат. Это возможно, если в качестве вероятностного правила для генерирования последовательности слоев использовать статистическую цепь Маркова. Предполагается, что кристаллы содержат слои разного состава и строения, а их последовательность вдоль нормали к слоям и способ взаимного наложения в базисной плоскости могут характеризоваться разной степенью порядка-беспорядка. Характеристикой степени порядка в распределении слоев разных типов вдоль нормали к плоскости (001) кристалла служит число предшествующих слоев, от которых зависит вероятность нахождения слоя данного типа. Это число называется фактором ближнего порядка в чередовании слоев вдоль нормали к плоскости (001) и обозначается буквой  $S$ . С другой стороны, способ наложения слоев в произвольной паре смежных слоев кристалла может зависеть от способа наложения слоев в предшествующих ей парах. Обозначим через  $G$  число предшествующих пар смежных слоев, взаимное расположение которых оказывает влияние на способ расположения слоев в конечной паре. Это число называется фактором ближнего порядка в наложении слоев в базисной плоскости. В общем случае чередование слоев в структуре вдоль нормали к (001) и их наложение в базисной плоскости могут характеризоваться произвольными факторами ближнего порядка  $S$  и  $G$ . Различные  $S$  и  $G$  определяют свой набор вероятностных коэффициентов, тем самым описывая различные модели слоистых структур.

Какиноки и Комура предложили удобную для практических расчетов матричную форму выражения (5) для описания усредненного дифракционного эффекта от кристалла конечных размеров, в котором с фактором  $S \geq 1$  чередуются слои разных типов. Сахаров и др. показали, что выражение в матричной форме, предложенное Какиноки и Комура, справедливо также для структур с фактором  $G \geq 1$ . При этом различия сводятся только к заполнению матриц.

Подставляя выражение для  $\Phi(\mathbf{s})$  из формул (6а) и (6б) в матричную форму выражения (5) получаем распределение интенсивности

а) для упаковки  $N$  бесконечных слоев в виде:

$$i_{hk}(l) = \frac{1}{\Omega\sigma} \left\{ \text{TraceFW} + 2\text{Re} \sum_n^{N-1} \frac{N-n}{N} \text{TraceFWQ}^n \right\} \quad (11.9)$$

где  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{W}$ ,  $\mathbf{Q}$  – квадратные матрицы, Trace- след матрицы.  $\mathbf{W}$  – диагональная матрица, составленная из произведений полных вероятностей нахождения слоевых последовательностей длиной  $S$  и полных вероятностей различных способов упаковки в слоевых последовательностях длиной  $G+1$ ,  $\mathbf{F}$  – матрица, составленная из произведений структурных факторов слоев,  $\mathbf{Q}$  – матрица, элементы которой представляют собой произведения условной вероятности нахождения каждой последовательности из  $S+1$  слоев разных типов, условной вероятности нахождения каждого способа упаковки в последовательности из  $G+2$  слоев и соответствующего фазового множителя. Детальный вид матриц  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{W}$ ,  $\mathbf{Q}$  для разных значений факторов ближнего порядка можно найти в монографиях [6,7].

б) для *кристаллита, содержащего  $N$  слоев конечных размеров* в виде:

$$i_{hk}(\mathbf{s}) = i_{hk}(l)G(\varepsilon_h, \varepsilon_k) \quad (11.10)$$

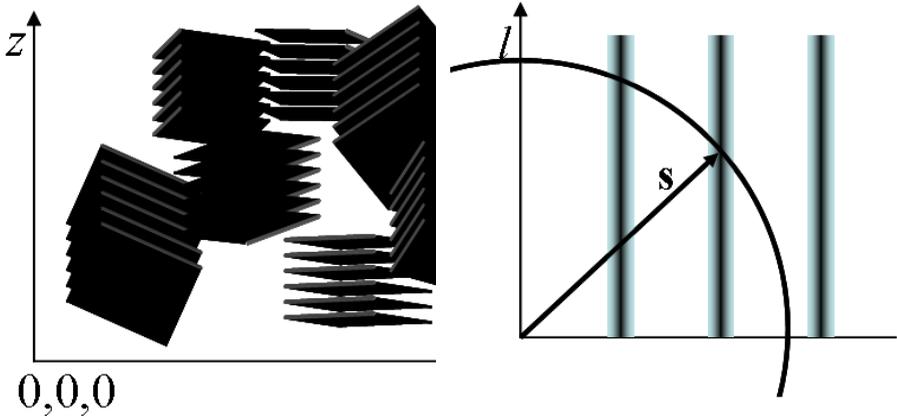
где  $G(\varepsilon_h, \varepsilon_k) = D(\varepsilon_h, \varepsilon_k)D^*(\varepsilon_h, \varepsilon_k)$ .

Выражения (7) дают принципиальную возможность рассчитать интенсивность рассеяния рентгеновских лучей от конечной статистической последовательности произвольного числа бипериодических слоев с любой степенью ближнего порядка в чередовании слоев различных типов и в способах их наложения.

С учетом различной ориентации кристаллитов в порошковом образце расчет интенсивности в каждой точке рентгенограммы  $s = |\mathbf{s}| = 2 \sin \theta / \lambda$  сводится к расчету интенсивности, распределенной на пересечении сферы радиуса  $s$  и каждого стержня  $hk$ . Для одного стержня  $hk$  можно записать

$$I_{hk}(s) = \frac{1}{4\pi s^2} \int_A i_{hk}(\mathbf{s}) dA \quad (11.11)$$

где  $i_{hk}(\mathbf{s})$  – интенсивность волн, рассеянных одиночным кристаллитом в точке стержня  $hk$ , определяемой вектором  $\mathbf{s}$ ;  $1/4\pi s^2$  – множитель, возникающий из-за нормировки интенсивности на площадь сферы радиуса  $s$  (фактор Лоренца);  $dA$  – элемент поверхности пересечения сферы радиуса  $s$  со стержнем  $hk$ .



**Рис. 2.** Прямое и обратное пространство для упаковки конечных слоев. Учет различной ориентации кристаллитов в порошке.

Интеграл по поверхности сферы радиуса  $s$  можно заменить на интеграл по поверхности цилиндра радиуса  $s$ , ось которого проходит через начало координат обратной решетки и параллельна оси  $Y$ , которая перпендикулярна оси  $X$ , направленной вдоль вектора  $\mathbf{s}_0$ , соединяющего начало координат обратного пространства с узлом  $hk$ . В условиях данного приближения элемент поверхности определяется как

$$dA = s d\varphi dY \quad (11.12)$$

где  $\varphi$  - угол между векторами  $\mathbf{s}_0$  и  $\mathbf{s}$ .

Подставляя в формулу (8) выражения для  $dA$  из (9) и  $i_{hk}(\mathbf{s})$  из (76) получим:

$$I_{hk}(s) = \frac{1}{4\pi s} \int i_{hk}(l) T(X) d\varphi \quad (11.13)$$

где  $T(X) = \int G(X, Y) dY$  - функция, которая зависит от размеров и формы слоев в их собственной плоскости;  $G(X, Y)$  - функция  $G(\varepsilon_h, \varepsilon_k)$  в другой системе координат.

Чтобы рассчитать суммарную интенсивность  $I(s)$  в каждой точке  $s$  обратного пространства, поставленной в соответствие углу  $2\theta$  рентгенограммы, необходимо провести суммирование интенсивностей по всем стержням, дающим вклад в данную точку с учетом поляризационного фактора  $P(s)$  и кратности каждого стержня:

$$I(s) = \sum_{hk} P(s) M_{hk} I_{hk}(s) \quad (11.14)$$

## 11. Использованная литература

1. Блохин М. А., Физика рентгеновских лучей, 2 изд., М., 1957;
2. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram // Acta Metall. 1953. V. 1. P. 22–31.
3. Warren B. E., Averbach B. L. The separation cold-work distortion and particle size broadening in x-ray patterns // J. Appl. Phys. 1952. V. 23. P. 497–512.
4. Wilson A. J. C. On variance as a measure of line broadening in diffractometry // Proc. Phys. Soc. 1962. V. 80. P. 286–294.
5. Paterson M. S. X-Ray diffraction by face-centered cubic crystals with deformation faults // J. Appl. Phys. 1952. V. 23. P. 805–811.
6. Langford J. I. A Rapid Method for Analysing the Breadths of Diffraction and Spectral Lines using the Voigt Function // J. Appl. Cryst. 1978. V. 11. P. 10–14.
7. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
8. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1978. 277 с.
9. Stokes A. R., Wilson A. J. C. The Diffraction of X-rays by Distorted Crystal Aggregates-I // Proc. Phys. Soc. Lond. 1944. V. 56. P. 174–181.

10. Уоррен Б. И. Рентгенографическое изучение деформированных металлов // Успехи физики металлов. М.: Изд-во черной и цветной металлургии, 1963. С. 171–237.
11. Stokes A. R. Numerical Fourier-Analysis Method for the Correction of Widths and Shapes of Lines on X-ray Powder Photographs // Proc. Phys. Soc. 1948. V. 61. P. 382–391.
12. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Физматгиз, 1967. 336 с.
13. Кривоглаз М. А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев: Наук. Думка, 1984. 287 с.
14. Drits V. A., Tchoubar C. X-ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures.-Berlin: Springer Verlag, 1990. 371 p.
15. Сахаров Б. А., Наумов А. С., Дриц В. А. Дифракция рентгеновских лучей смешанослойными структурами со случайным распределением дефектов упаковки // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 2. С. 339–343.