

Глава 1

КОЕ-ЧТО О РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ, ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ИЗЛУЧЕНИИ, РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧАХ, ИХ СВОЙСТВАХ И ДИФРАКЦИИ

Рентгеноструктурный анализ (РСА) является инструментом определения атомного строения кристаллов с помощью изучения результатов упругого рассеяния рентгеновских лучей этими кристаллами. При этом используются такие свойства рентгеновских лучей, как способность проникать вглубь вещества, рассеиваться электронами, а также высокая пространственная разрешающая способность рентгеновских лучей, обусловленная длиной, волны сопоставимой с межатомными расстояниями. Главным экспериментальным средством реализации РСА является дифракция рентгеновских лучей на кристаллах как на трехмерной дифракционной решетке. Теория метода представляет собой переплетение различных разделов физики, включая атомную физику, электродинамику, волновую и геометрическую оптику с кристаллографией, физикой и химией твердого тела, которые связаны воедино подчас довольно сложной математикой. К настоящему времени эта теория очень хорошо разработана, хотя и продолжает развиваться, особенно с появлением новых источников электромагнитного излучения рентгеновского диапазона, об одном из которых, синхротронном излучении, идет речь в данной книге. Для облегчения восприятия основного материала книги целесообразно освежить сведения об основных принципах, используемых для описания метода РСА и технических средств для его реализации. Этому посвящена данная глава, которую читатель может считать вводной. Здесь приводятся начальные сведения, которые необходимы для понимания теории дифракции и рассеяния рентгеновских лучей. Читатель, хорошо помнящий базовые сведения из общеобразовательных университетских курсов по физике, может пропустить данную главу и без ущерба перейти к чтению следующих разделов, где нам придется часто ссылаться на формулы, величины и понятия приведенные в данной главе.

1.1. Электромагнитное излучение и рентгеновские лучи

Надо сразу сказать, что для краткости в данной книге мы будем называть рентгеновскими лучами электромагнитное излучение с длиной волны меньше 100 \AA , независимо от механизма их генерирования, в отличие от их классического определения, как электромагнитного излучения, возникающего при бомбардировке электронами металлического анода рентгеновской трубки ¹⁾.

¹⁾ Границы области существования рентгеновских лучей весьма условны и часто определяются по-разному. Например, в рентгеновской оптике или при рассмотрении синхротронного и ондуляторного излучений понятие рентгеновской области распространяют на электромаг-

Рентгеновские лучи были совершенно случайно открыты в 1895 году немецким профессором Вильгельмом Конрадом Рентгеном, который сразу обнаружил два их отличительных свойства: способность проникать через вещества, непрозрачные для обычного света, а также различным образом ослабляться разными материалами и создавать теневые изображения на фотопластинках. Довольно долго (около двадцати лет) велись споры об их природе: являются они неизвестными частицами или волнами. Сегодня доподлинно установлено, что рентгеновские лучи и синхротронное излучение рентгеновского диапазона, о получении и применении которого пойдет речь в данной книге, это электромагнитное излучение, к которому относится видимый свет, ультрафиолетовое и инфракрасное излучение, радиоволны и т. д. (см. диаграмму рис. 1.1).

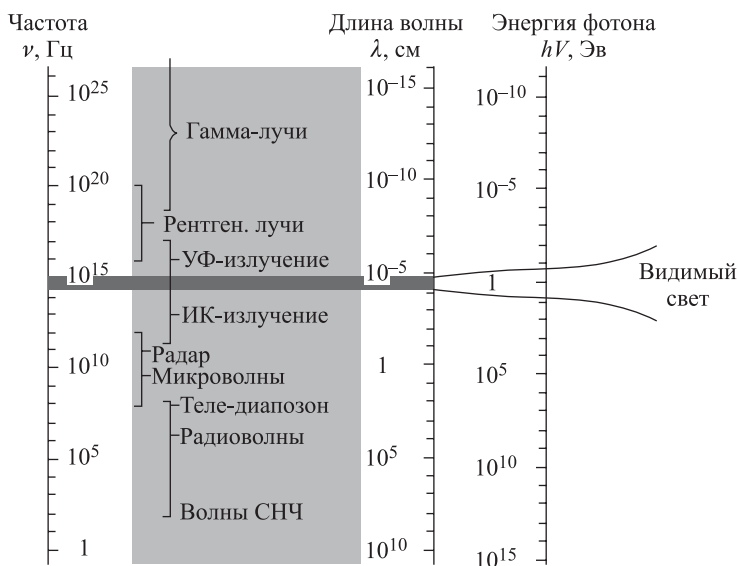


Рис. 1.1. Классификация электромагнитного излучения и рентгеновские лучи в этой классификации

Среди широкого спектра электромагнитного излучения рентгеновские лучи условно занимают диапазон длин волн λ короче $\sim 100 \text{ \AA}$ (или энергий фотонов $h\nu$ больше $\sim 0,12 \text{ кэВ}$). Излучение с $\lambda \leq 0,01 \text{ \AA}$ (энергией больше 1 МэВ) часто называют гамма-излучением, хотя термины рентгеновское излучение и гамма-излучение исходно появились, чтобы различать только природу возникновения электромагнитного излучения, а не его физическую сущность. Рентгеновские лучи генерируются в

нитное излучение с длинами волн вплоть до 1000 \AA . При этом рентгеновскую область часто условно делят на диапазоны жесткого ($0,1 \text{ \AA} < \lambda < 10 \text{ \AA}$ или по энергии фотонов $1,24 \text{ кэВ} < h\nu < 124 \text{ кэВ}$), мягкого ($10 \text{ \AA} < \lambda < 300 \text{ \AA}$ или $414 \text{ эВ} < h\nu < 1,24 \text{ кэВ}$) и ультрамягкого ($300 \text{ \AA} < \lambda < 1000 \text{ \AA}$ или $12,4 \text{ эВ} < h\nu < 414 \text{ эВ}$) рентгеновского излучения. Различие этих диапазонов в основном определяется разницей в оптическом поведении, механизмах поглощения и величинах показателя преломления. Рентгеновское излучение с длиной волны больше 100 \AA из-за низкой дифракционной разрешающей способности и высокого поглощения в атмосфере для исследования атомной структуры веществ практически не применяется, а рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализы обычно ограничиваются диапазоном жесткого рентгеновского излучения, согласно приведенной выше классификации.

рентгеновских трубках, тогда как гамма-излучение испускается при радиоактивном распаде. При одинаковой длине волны эти типы излучения обладают абсолютно одинаковыми свойствами и могут применяться для одних и тех же целей. Это же касается синхротронного излучения в указанном диапазоне длин волн, хотя оно и может обладать, как мы увидим в следующих главах, некоторыми интересными и даже уникальными свойствами, которых нет у излучения рентгеновских трубок.

Так как свет и рентгеновские лучи одновременно обладают свойствами волн и частиц, то их принято характеризовать либо длиной волны λ , обычно выражаемой в ангстремах [Å] или нанометрах [нм] ($1 \text{ нм} = 10 \text{ Å} = 10^{-9} \text{ м}$), либо энергией фотонов ε , выражаемой в электрон-вольтах [эВ]. Между этими характеристиками существует строгое соответствие, следующее из формулы Планка $\varepsilon = h\nu$,

$$\lambda = c/\nu = hc/\varepsilon, \quad (1.1)$$

где ν обозначает частоту колебаний электромагнитной волны [с^{-1}], постоянная Планка ¹⁾ $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$, скорость света $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$. Учитывая что энергию быстрых частиц и фотонов принято измерять в единицах [электрон-вольт] и что один электрон-вольт равен $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, формулу (1.1) можно записать в удобном для вычислений виде связи между длиной волны и энергией

$$\lambda [\text{Å}] = 12,398/\varepsilon [\text{кэВ}]. \quad (1.2)$$

На практике при работе с рентгеновскими лучами и синхротронным излучением довольно часто приходится пользоваться обеими характеристиками излучения: и длиной волны, и энергией. Для сравнения этих единиц и перехода от одной к другой удобно представить равенство (1.2) в виде графика (Приложение, рис. 6.2), который может быть полезен, если не требуется высокой точности.

Сегодня известно, что рентгеновские лучи обладают всеми физическими свойствами характерными для видимого света, т.е. волновыми свойствами, к которым можно отнести

- прямолинейное распространение со скоростью света;
- прохождение через некоторые вещества;
- преломление на границах раздела сред;
- отражение и рассеяние на препятствиях;
- интерференция и дифракция;
- поляризация при рассеянии или прохождении через вещество;

а также свойствами, которые можно объяснить только корпускулярной природой, к которым относятся:

- поглощение (ослабление) веществами;
- способность вызывать фотоэффект (выбивание фотоэлектронов из облучаемого вещества).

¹⁾ Универсальная константа, обозначаемая символом h и называемая постоянной Планка $h = 6,626176 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$ (или $4,133 \cdot 10^{-15} \text{ эВ}$), была введена в 1900 году немецким физиком Максом Планком. В своей лекции при вручении ему Нобелевской премии по физике в 1918 г. М. Планк назвал величину $h\nu$ минимальным количеством энергии, которое может быть испущено при частоте колебаний ν . Эта величина объясняет, почему свет может излучаться только квантами (фотонами), энергия которых определяется, как $\varepsilon = h\nu$. В данном случае частота является величиной целочисленной, поэтому увеличение энергии фотона может происходить лишь порциями (квантами) пропорциональными величине h . Тем самым было положено начало развитию квантовой физики. В атомной и ядерной физике часто применяют величину $\hbar = h/2\pi = 1,0545887 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$.

Однако эти свойства у рентгеновских лучей сильно отличаются от свойств видимого света, причем это отличие тем сильнее, чем больше разница в длинах волн рентгеновских лучей (энергии рентгеновских фотонов) и видимого света. Для жесткого рентгеновского излучения разница в поведении рентгеновских лучей и света огромна. В частности, *дифракционный предел*¹⁾, характеризующий предельную разрешающую способность электромагнитных волн при наблюдении (зондировании) объектов, для рентгеновских лучей сравним с размерами самых маленьких атомов, тогда как для видимого света он составляет всего 0,4–0,8 мкм. Поэтому рентгеновские лучи способны «видеть» атомы веществ, а свет их не различает. Как и видимый свет, рентгеновские лучи рассеиваются электронной плотностью атомов, испытывая при этом интерференцию и дифракцию, но характер этого рассеяния в случае рентгеновских лучей своеобразен. Фотоны рентгеновского излучения также способны вызывать фотоэффект при взаимодействии с веществами, но, поскольку энергия рентгеновских фотонов в тысячи раз выше, чем у фотонов видимого света, то фотоэффект, в случае рентгеновских лучей тоже сильно отличается от фотоэффекта в лучах видимого света.

Для понимания тем следующих глав нам придется рассмотреть особенности некоторых из отмеченных выше корпускулярных и волновых свойств рентгеновских лучей подробнее. Но прежде чем переходить к этому рассмотрению, надо договориться о мерах, которыми измеряется интенсивность излучения, будь то свет или рентгеновские лучи. Интуитивно понятно, что интенсивность света можно характеризовать, например, числом фотонов, проходящих ~~в единицу времени~~ через единицу площади поверхности в единицу времени, то есть потоком фотонов. Для начала остановимся на этой характеристике и для рентгеновских лучей будем называть ее *интенсивностью рентгеновских лучей*, хотя в следующих главах нам понадобится некоторая детализация этой единицы измерения. Более подробно классификация мер интенсивности рентгеновского излучения приводится в § 2.3.2.1 следующей главы.

1.2. Свойства излучения рентгеновской трубки

Главным источником рентгеновских лучей исторически была и остается до сегодняшнего дня рентгеновская трубка. Почти все методы рентгенографических и рентгеноструктурных исследований, которые сегодня применяются на синхротронном излучении, разрабатывались и очень долгое время работали на излучении рентгеновских трубок. Поэтому, несмотря на то что наше внимание в дальнейшем будет обращено главным образом на синхротронное излучение, мы будем часто оглядываться и на традиционное излучение рентгеновских трубок, чтобы сравнить с ним то дополнительное, что дают новые источники рентгеновских лучей. Для этого полезно иметь представление, по крайней мере, об основных свойствах этого излучения, которые будут кратко перечислены ниже.

Как получается излучение в рентгеновской трубке? Согласно законам электродинамики, сформулированным в уравнениях Максвелла в первой половине 19 века,

¹⁾ *Дифракционный предел* — это минимально возможный размер светового пятна, которое можно получить, фокусируя электромагнитное излучение (свет) заданной длины волны λ в среде с показателем преломления n . В конце 19 века (1872 г.) немецкий оптик Эрнст Карл Аббе показал, что из-за дифракции света разрешающая способность микроскопа (то есть минимальное расстояние d_{\min} между объектами, когда они еще не сливаются в одно изображение), зависит от длины световой волны и составляет $d_{\min} = \lambda/2n$ (для видимого света этот предел составляет 0,4–0,8 мкм). Дифракционный предел для рентгеновских лучей, как и в случае высоковольтной электронной микроскопии, сравним с размерами атомов.

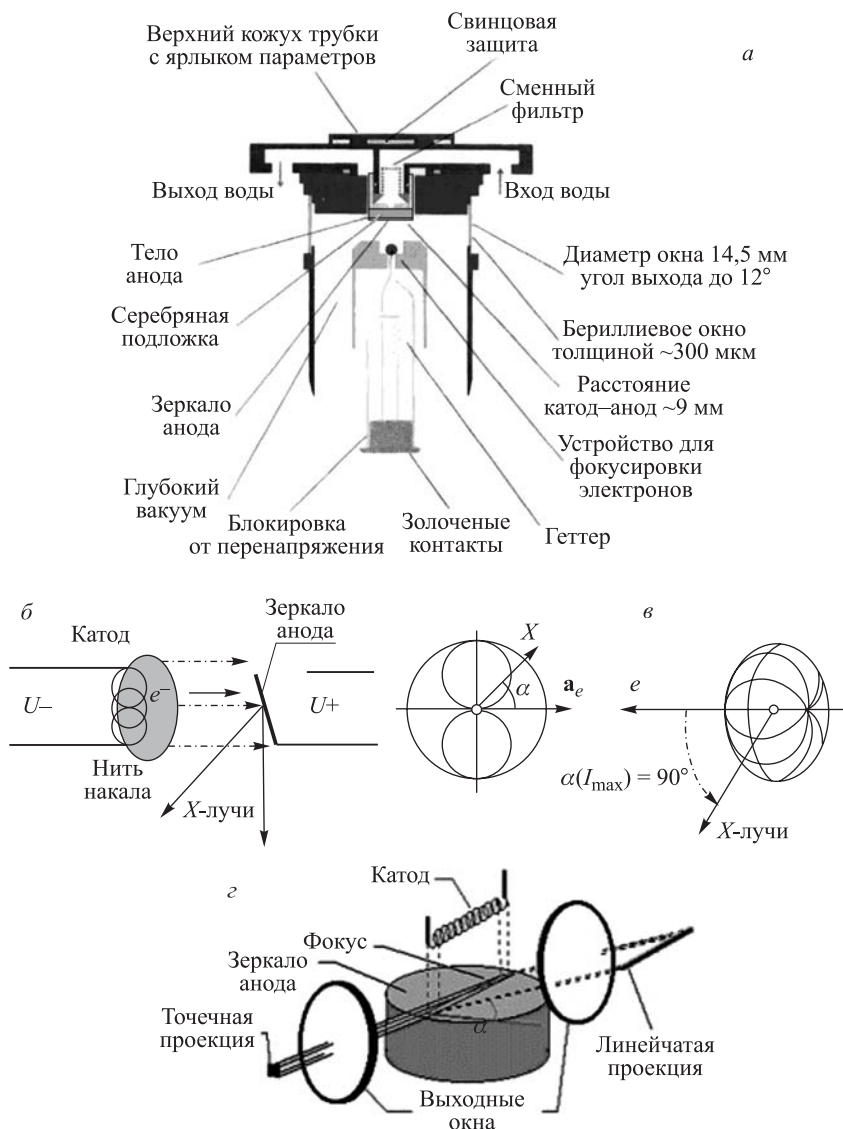


Рис. 1.2. Схема рентгеновской трубки для рентгеноструктурного анализа и процесса генерирования излучения. (а) — устройство рентгеновской трубки для рентгеноструктурного анализа (только рабочая часть). (б) — образование ускоренных электронов. (в) — распределение интенсивности тормозного рентгеновского излучения в аноде рентгеновской трубки относительно оси электронного пучка; слева плоское сечение по оси электронного пучка, справа изометрия объемного распределения интенсивности, где \vec{e} обозначает направление движения электронов, \vec{a}_e обозначает вектор ускорения (торможения) электронов в материале анода, α — угол относительно оси электронного пучка. (г) — Схема отбора пучков рентгеновских лучей квадратного и линейчатого сечения. Обычно в трубках для рентгеноструктурного анализа делают 4 прозрачных для рентгеновских лучей окна (из бериллиевой фольги), обеспечивающих отбор двух точечных (с примерно квадратным сечением) и двух линейчатых пучков рентгеновских лучей

заряды, движущиеся с ускорением (не важно, с положительным или отрицательным), должны испускать электромагнитные волны, что и было затем подтверждено экспериментами Герца с зарядом. Именно так происходит генерирование рентгеновских лучей в рентгеновских трубках. Механизм генерирования вместе с устройством рентгеновской трубки схематически изображен на рис. 1.2.

Рентгеновская трубка представляет собой электровакуумный диод с катодом и анодом, между которыми создается разность потенциалов в несколько десятков тысяч вольт. Следует помнить, что все внутри рентгеновской трубки происходит в глубоком вакууме (от 10^{-6} Торр и глубже). В рентгеновской трубке движущимися зарядами являются электроны, хотя могли бы использоваться протоны или даже ионы. Электроны из электронного облака вокруг разогретого катода, выталкиваются сильным электрическим полем и с высокой скоростью движутся к аноду. При столкновении с анодом электроны тормозятся в нем, отдавая свою энергию на возбуждение атомов, из которых состоит материал анода, и на электромагнитное излучение, которое во всех направлениях распространяется от тормозящегося электрона. Поскольку все электроны в пучке движутся в одном направлении и, наиболее вероятно, при столкновениях колеблются приблизительно вдоль этого направления, то тормозное излучения сильно *поляризовано в направлении пучка электронов*.

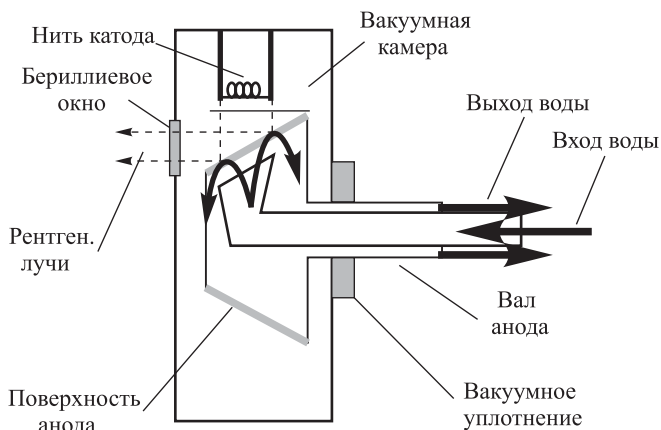


Рис. 1.3. Схема рентгеновской трубки с вращающимся анодом

Если движение электрона среди множества атомов анода сравнить с движением человека бегущего прямо через толпу людей, то понятно, что не каждое столкновение для него является сильным и не при каждом из них излучается фотон. Часто столкновения происходят по касательной с минимальными потерями скорости. Так же и с электроном. Если столкновение слабое, то потеря энергии может оказаться недостаточной для испускания фотона. В этом случае потерянная кинетическая энергия электрона превращается в тепло, нагревающее среду, в которой он движется. В действительности, до момента полного поглощения электрона материалом анода *в рентгеновское излучение превращается менее 1% его энергии*¹⁾, а остальная рассеивается, трансформируясь главным образом в тепло. Типичная мощность современных отпаянных рентгеновских трубок для рентгеноструктурного анализа составляет 2,5–3,0 кВт, а типичная площадь фокуса электронного пучка на поверхности анода не более 10 мм². Плотность энергии, рассеиваемой в аноде рентгеновской трубки, так велика, что он может расплавиться в течение минуты, если это тепло не отводить. Поэтому анод рентгеновской трубки обычно интенсивно охлаждают проточной водой (см. ввод и вывод

¹⁾ Например, в рентгеновской трубке с Си анодом, работающей под напряжением 30 кВ, в рентгеновское излучение преобразуется лишь 0,2% энергии электронного пучка.

воды на рис. 1.2, а), а тонкое зеркало анода располагают на массивном основании (тело анода), изготавливаемом из металла с высокой теплопроводностью (медь или серебро).

Для повышения мощности и увеличения интенсивности излучения изготавливаются разборные рентгеновские трубки с вращающимся анодом (см. схему рис. 1.3). В таких трубках анод изготавливается в виде довольно массивного полого цилиндра, который при работе трубки вращается со скоростью до 20 тыс. оборотов в минуту. В результате такого вращения под электронный пучок все время подставляется новый участок анода и тепловой поток распределяется по большой поверхности. Одновременно анод изнутри интенсивно охлаждается проточной водой. Таким образом удается повысить мощность трубки до 20 кВт и даже больше и повысить интенсивность ее излучения на несколько порядков.

Трубка с вращающимся анодом по сравнению с отпаянной рентгеновской трубкой, схема которой показана на рис. 1.2 а), является намного более сложным и дорогим источником рентгеновских лучей по вполне очевидным причинам. Во-первых, дорого изготовление вращающегося анода, который при скорости в несколько десятков тысяч оборотов в минуту должен обеспечивать стабильность положения фокуса излучения в пространстве с микронной точностью. Во-вторых, в ней приходится поддерживать высокий вакуум с помощью автономных вакуумных насосов, тогда как в отпаянной трубке вакуум создается раз и навсегда при ее изготовлении.

Но допустим, у нас есть та или иная рентгеновская трубка с анодом из вольфрама, и мы хотим узнать как она будет светить, если на нее подать высокое напряжение (порядка нескольких десятков тысяч вольт). Если у нас есть детектор, который может измерять интенсивность рентгеновских лучей с определенной длиной волны, то мы увидим, что при торможении ускоренных высоким напряжением электронов в материале анода рентгеновская трубка испускает *тормозное рентгеновское излучение*, типичный спектр которого показан на рис. 1.4.

Первое, что бросается в глаза на этом спектре, это то что он имеет максимум при некоторой длине волны и что его интенсивность резко падает до нуля с коротковолновой стороны.

Существование *коротковолнового края* тормозного излучения (который иногда называют *квантовой границей* тормозного спектра) можно легко понять, если рас-

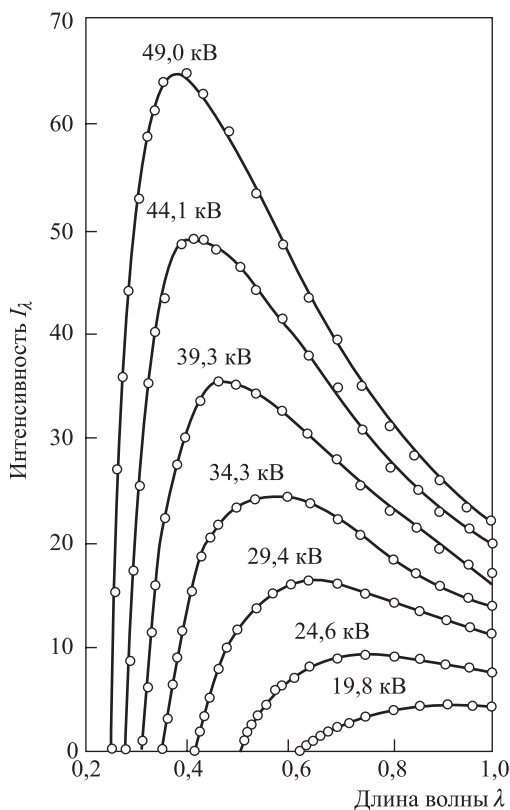


Рис. 1.4. Спектральное распределение интенсивности I_T тормозного излучения рентгеновской трубки по длинам волн λ для разных напряжений на рентгеновской трубке. Интенсивность дается в относительных единицах

смотреть движение электрона с зарядом e под действием электрического напряжения V (разность потенциалов между анодом и катодом) в вакууме и его столкновение с анодом. Электрон достигает поверхности анода, имея кинетическую энергию $E_1 = eV$. При первом же столкновении с электронами атомов анода электрон теряет часть энергии и будет продолжать движение уже с энергией E_2 . Эта потеря энергии должна сопровождаться испусканием фотона с энергией $h\nu$, равной разности энергий электрона до и после столкновения, т. е.

$$h\nu = E_1 - E_2, \quad (1.3)$$

где ν обозначает частоту испускаемого фотона, а h универсальную постоянную Планка. Ясно, что максимальная энергия фотона не может быть больше энергии электрона E_1 , при торможении которого этот фотон возник, хотя меньше может. Следовательно, максимальная энергия, а значит и максимальная частота или минимальная длина волны фотонов тормозного рентгеновского излучения ограничена пределом, который зависит от напряжения на рентгеновской трубке. Связь между напряжением на трубке и длиной волны коротковолнового края λ_{\min} легко получается из уравнения Планка (1.1) с учетом (1.3), если предположить, что ускоренный электрон при столкновении с анодом сразу теряет всю энергию, т. е. $E_2 = 0$. Тогда получаем

$$h\nu_{\max} = hc/\lambda_{\min} = E_1 - 0 = E_{\max},$$

или

$$\lambda_{\min} [\text{Å}] = hc/eV = 12,398/V \text{ [киловольт]}. \quad (1.4)$$

Отсюда видно, что при увеличении напряжения, подаваемого на трубку, квантовая граница спектра должна смещаться в сторону коротких волн. Со стороны длинных волн тормозной спектр, если излучение распространяется в вакууме, может простирается до бесконечности, хотя на практике, длинноволновая часть спектра при выходе из рентгеновской трубки довольно резко обрывается поглощением в материале выходного окна (обычно бериллиевая фольга).

Почти нулевое значение интенсивности спектра около квантового края объясняется малостью вероятности лобовых столкновений электронов, когда они отдают сразу всю энергию и тормозятся полностью. Интенсивность испускаемого тормозного излучения растет с увеличением длины волны излучения от λ_{\min} до λ_m . Это связано с тем, что вероятность пробега электрона в материале анода со слабым взаимодействием с электрическими полями или электронами анодного материала выше, чем вероятность сильных столкновений с отдачей большого количества энергии. При этом в каждом из многочисленных столкновений теряется разное количество энергии электрона и, следовательно, генерируются фотоны с разной длиной волны. Поскольку вероятность столкновений близких к лобовому, в которых испускаются фотоны с высокой энергией, меньше вероятности столкновения по касательной, то и число фотонов с энергией меньшей максимальной больше. Этот факт проявляется в более высокой интенсивности спектра при больших длинах волн. Однако с некоторого момента, соответствующего некоторой длине волны λ_m , интенсивность спектра, испускаемого рентгеновской трубкой, начинает падать. Причиной этого является нарастание эффекта поглощения рентгеновского излучения в материале анода с увеличением длины волны, который при $\lambda > \lambda_m$ начинает преобладать над процессом генерирования фотонов с такими длинами волн.

Наблюдаемый в спектрах рис. 1.4 эффект увеличения интенсивности с ростом напряжения понятен, если электронное облако около катода содержит больше электронов, чем может быть унесено напряжением рентгеновской трубки (т.е. ток трубки еще не достиг насыщения). Тогда при увеличении напряжения на трубке растет

ток, т. е. число электронов попадающих на анод, а пропорционально ему растет количество испускаемых фотонов.

Экспериментально и теоретически установлено, что **тормозное излучение** рентгеновской трубки обладает следующими свойствами:

1. Спектр тормозного излучения непрерывный и имеет коротковолновый край (квантовую границу). Коротковолновая граница тормозного излучения определяется максимальной энергией вызывающих его ускоренных электронов, которая зависит от напряжения на рентгеновской трубке согласно соотношению (1.4).

2. Интенсивность тормозного излучения при одних и тех же условиях тем больше, чем выше атомный номер Z материала анода. Интенсивность тормозного излучения также растет с ростом напряжения на рентгеновской трубке V и током электронов i падающих на анод. Зависимость интенсивности тормозного излучения рентгеновской трубки от перечисленных параметров можно приблизительно выразить произведением ZiV^2 .

3. Испускаемое электронами *тормозное рентгеновское излучение* распределено в пространстве относительно электронного пучка неравномерно. В первом приближении угловое распределение интенсивности тормозного излучения относительно направления распространения вызывающего его пучка электронов пропорционально $\sin^2 \alpha$, где α обозначает угол наблюдения излучения относительно направления пучка электронов. Максимум интенсивности тормозного излучения наблюдается перпендикулярно оси электронного пучка, падающего на анод.

4. Тормозное излучение сильно поляризовано вдоль оси электронного пучка.

До сих пор мы рассматривали рентгеновскую трубку с анодом из W (74). Если теперь взять анод из более легкого металла, например, Mo (42) или Cu (29) и подать на трубку напряжение порядка 30 тыс. вольт, то в спектре над плавным распределением тормозного излучения мы увидим резкие пики, интенсивность которых будет в сотни раз выше интенсивности тормозного излучения. Эти пики называют *линиями характеристического излучения*, которые возникли из-за того, что энергия электронов стала достаточно большой, чтобы выбить электрон с внутренней оболочки атома. Электрон, выбитый с K -оболочки, оставляет вакансию на своем уровне. То же самое может произойти с электроном на L -оболочке. Релаксация этих вакансий вызывает испускание фотонов с энергией альфа или бета линии, соответственно. Процесс релаксации ионизированных состояний происходит посредством квантовых переходов электронов с более высокоэнергетического уровня. При этом может происходить целая цепь энергетических

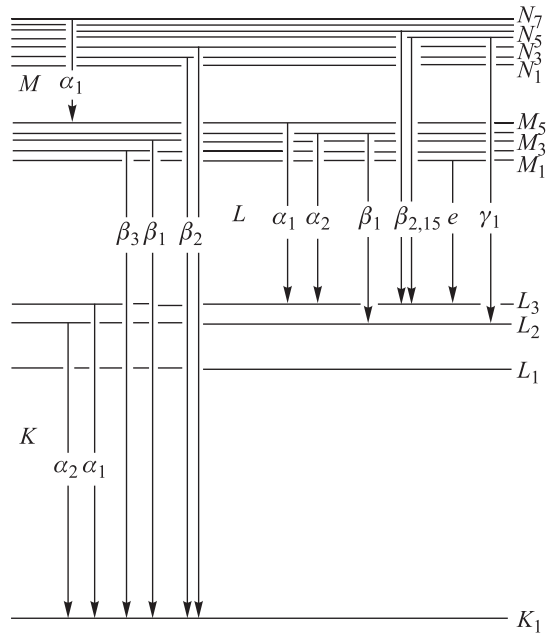


Рис. 1.5. Схема квантовых переходов, дающих наиболее интенсивные линии характеристического рентгеновского излучения. (Заимствована из Kortright and Thompson, 2001)

энергетических уровней. При этом может происходить целая цепь энергетических

переходов электронов (см. схему рис. 1.5, а также рис. 1.7 и пояснения к нему) до того момента, пока атом не вернется в свое основное состояние. Эти переходы сопровождаются снижением энергии возбужденных электронов и, соответственно, испусканием фотонов с энергиями $h\nu$.

Поскольку структура электронных энергетических уровней является неизменным физическим свойством, характерным для каждого химического элемента, то длины волн испускаемых характеристических рентгеновских лучей тоже для каждого элемента свои и являются его неизменной характеристикой. Каждому разрешенному электронному переходу соответствует своя узкая (практически монохроматическая) спектральная линия. Линии объединяются в серии линий, называемые по названию уровня, на который происходит переход. Таким образом, характеристическое излучение может быть *K*, *L*, *M* и т. д. серий.

Для выбивания электронов из внутренней *K* оболочки ускоренный электрон должен иметь достаточную энергию, чтобы преодолеть потенциал экранирования внешних оболочек. При появлении вакансии на *K* оболочке возврат атома в стабильное состояние должен сопровождаться целой цепью переходов электронов с оболочки на оболочку, и, следовательно, должны возникать все возможные для данного атома серии линий рентгеновского излучения¹⁾.

В силу монохроматичности линий характеристического излучения рентгеновской трубки и их высокой интенсивности (линии *K*-серии в сотни раз интенсивнее тормозного излучения, испускаемого анодом при том же напряжении на трубке) именно характеристическое излучение чаще всего применяется для рентгеноструктурных экспериментов (хотя существуют и дифракционные методы анализа, использующие непрерывный спектр, о которых подробнее будет рассказано в гл. 3).

Экспериментально установлены следующие свойства характеристического рентгеновского излучения:

1. Длины волн спектральных линий зависят лишь от атомного номера материала анода и являются свойством каждого элемента в периодической таблице химических элементов.

2. Спектр характеристических рентгеновских лучей состоит из ряда отдельных резких линий, объединенных в группы или *серии*. Все возможные серии спектральных линий *K*, *L*, *M* и *N* наблюдаются только в случаях, когда анод рентгеновской трубки изготовлен из материала с высоким атомным номером. Каждая серия состоит из определенного числа линий, причем длины волн линий специфичны для каждого химического элемента периодической таблицы. Наименьшую длину волны имеют линии *K* серии, а наибольшую линии *N*-серии.

3. Каждая серия линий характеристического излучения появляется лишь при достижении ускоряющим напряжением на рентгеновской трубке определенной величины V_0 , называемой *потенциалом возбуждения* серии. Величина потенциала возбуждения серии связана с наиболее короткой длиной волны в данной серии соотношением $\lambda_{\min} [\text{Å}] = 12,398/V_0 [\text{kV}]$.

4. Если напряжение на рентгеновской трубке равно потенциалу возбуждения *K* серии или выше него, то одновременно появляются все линии *K* серии. В отличие от этого, разные линии серий *L*, *M* и *N* появляются не одновременно, а при разных напряжениях V_0 . Например, линии *L* серии возбуждаются последовательно при трех

¹⁾ Кстати, из схемы рис. 1.5. следует, что *водород и гелий не могут испускать характеристических рентгеновских лучей*, поскольку не имеют электронных оболочек, кроме *K* оболочки. Это свойство гелия широко используется на практике при создании непоглощающих каналов для рентгеновских лучей.

разных значениях потенциала возбуждения V_{0LI} , V_{0LII} и V_{0LIII} , линии M серии при пяти, а линии N серии при семи разных критических напряжениях.

5. Потенциалы возбуждения серий спектральных линий характеристических рентгеновских лучей возрастают в следующем порядке $V_{0N} < V_{0M} < V_{0L} < V_{0K}$. Например, для вольфрамового анода эти потенциалы равны $V_{0M} = 2,81$ кВ; $V_{0L} = 12,1$ кВ; $V_{0K} = 69,3$ кВ. Отсюда следует, что при возбуждении линий K серии все другие возможные серии линий должны тоже появиться в спектре характеристических рентгеновских лучей.

6. Структура характеристических спектров разных элементов одинакова, хотя, конечно, длины волн спектральных линий различны.

7. Потенциал возбуждения данной серии увеличивается с увеличением атомного номера Z материала анода рентгеновской трубки, как видно из данных, приведенных в табл. 6.3

8. Интенсивность I линий спектра характеристического рентгеновского излучения увеличивается с увеличением напряжения V на рентгеновской трубке и тока i через трубку согласно соотношению $I = ki(V - V_0)^n$, в котором V_0 обозначает потенциал возбуждения спектральной серии, а показатель степени n равен 1,5 в случае K серии, или равен 2 для L серии.

9. Характеристическое излучение по своей природе неполяризовано.

Справочные сведения об энергиях и естественной ширине наиболее часто встречающихся при работе с рентгеновскими трубками спектральных линий рентгеновского излучения приведены табл. 1.1.

Таблица 1.1. Длины волн и энергии основных (наиболее интенсивных) линий характеристического излучения K серии рентгеновских трубок. Данные по энергиям спектральных линий взяты из (Bearden, 1967), а полуширины из усредненных данных, приведенных в (Salem and Lee, 1976). Энергетические величины в таблице могут быть пересчитаны в длины волн в ангстремах по формуле $\lambda = 12,3984/\varepsilon$, где энергия ε берется в [кэВ]

No.	Материал анода	Потенциал возбуждения K -серии (кВ)	Энергия ε [кэВ] характеристических эмиссионных линий K -серии			Энергетическая полуширина $\Delta_{1/2}$ [эВ] эмиссионных линий		
			$K\alpha 1$	$K\alpha 2$	$K\beta 1$	$\Delta_{1/2} K\alpha 1$	$\Delta_{1/2} K\alpha 2$	$\Delta_{1/2} K\beta 1$
24	Cr	5,98	5,41472	5,405509	5,94671	$1,97 \pm 0,03$	$2,39 \pm 0,03$	2,52
26	Fe	7,10	6,40384	6,39084	7,05798	$2,55 \pm 0,03$	$3,00 \pm 0,04$	3,59
27	Co	7,7	6,93032	6,91530	7,64943	$2,26 \pm 0,05$	$3,08 \pm 0,05$	4,36
28	Ni	8,3	7,47815	7,46089	8,26466	$2,25 \pm 0,05$	$3,15 \pm 0,05$	$5,44 \pm 0,05$
29	Cu	8,86	8,04778	8,02783	8,90529	$2,40 \pm 0,02$	$2,98 \pm 0,04$	5,84
42	Mo	20,0	17,47934	17,3743	19,6083	6,42	6,66	
47	Ag	25,5	22,16292	21,9903	24,9424	$8,6 \pm 0,4$	$8,9 \pm 0,8$	
74	W	69,3	59,31824	57,9817	67,2443	$43,2 \pm 2,6$	$37,4 \pm 5,6$	$48,6 \pm 1,5$

1.3. Математическое описание бегущих волн (волновое уравнение)

При рассмотрении большинства процессов, задействованных в экспериментальных методах исследования структуры веществ с помощью рентгеновских лучей, чрезвычайно широко используется математический аппарат волновой оптики. Для понимания этих процессов необходимо знать хотя бы терминологию и смысл используемых математических выражений. Нам придется в дальнейшем иметь дело

главным образом с бегущими монохроматическими волнами¹⁾, поэтому ограничим наше знакомство рассмотрением описания этого типа волн.

Бегущими волнами называют колебания среды, распространяющиеся в пространстве и времени. В общем случае уравнение бегущей монохроматической волны, т. е. волны в которой колебания происходят с одной частотой, имеет вид

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}, t) \exp i[\omega t - \varphi(\vec{r}) + \varphi_0]. \quad (1.5)$$

Данное уравнение в векторной форме описывает пространственную и временную зависимость волнового поля. Очевидно, что по формуле Эйлера для комплексных чисел $e^{iz} = \cos z + i \sin z$ это уравнение можно выразить с помощью синусоидальных тригонометрических функций²⁾. Для описания классических волн обычно выбирается либо действительная, либо мнимая часть этого выражения, но в приложениях к квантовомеханическому волновым функциям, таким как волновые функции свободной частицы, обычно используется комплексное представление волны в экспоненциальном виде.

Все бегущие волны характеризуются скоростью распространения в среде V , периодом колебаний T , длиной волны λ , частотой колебаний $\nu = 1/T$, измеряемой в [1/с] или герцах, или связанной с ней *циклической* или угловой частотой $\omega = 2\pi\nu$ [рад/с], а также амплитудой E_0 , которая указывает максимальное отклонение поля волны от нулевого (равновесного) значения. Соотношения между всеми этими характеристиками легко установить из основного уравнения движения, говорящего, что *«расстояние = скорость × время»*. Отсюда, если за расстояние принять, например, одну длину волны, очевидны такие соотношения, как $\lambda = VT$ или **основное волновое соотношение** $V = \nu\lambda$.

Волны бывают продольными и поперечными. В продольных волнах смещения среды происходят параллельно направлению распространения волны. В поперечных волнах колебания среды или поля волны перпендикулярны направлению распространения волны. Наглядным примером продольной волны может быть волна колебаний длинной спиральной пружины, а поперечные волны можно видеть на поверхности воды или на колеблющейся натянутой струне. Поперечные волны не способны распространяться в газах или жидкостях, так как нет механизма для вынужденного движения этих сред в направлении перпендикулярном распространению волны. Поэтому волны, распространяющиеся в таких средах, могут быть только продольными (это относится, например, к звуковым волнам). Из физики известно, что электромагнитные волны, к которым относятся и рентгеновские лучи, являются *поперечными волнами*, то есть векторы напряженности электрического и магнитного полей электромагнитной волны синхронно и периодически изменяются во времени и пространстве в плоскости, перпендикулярной направлению распространения волны. Далее мы будем рассматривать только *поперечные волны*.

Электромагнитное излучение характерно тем, что электрическая и магнитная волны в нем существуют одновременно и распространяются синхронно. В электромагнитной волне векторы напряженности электрического \vec{E} и магнитного \vec{H} полей

¹⁾ Волны с одной частотой колебаний называют гармоническими или монохроматическими волнами.

²⁾ Очевидно, что в уравнении волны с одинаковым успехом можно использовать, как косинус, так и синус, поскольку эти две функции различаются только *сдвигом по фазе* на $\pi/2$, что легко учесть в аргументе функции, добавив или отняв этот фазовый сдвиг. Мнимая единица $i = \sqrt{-1}$ в уравнении волны всегда указывает на то, что **реально существующая** компонента, содержащая эту единицу по фазе на $\pi/2$ отличается от действительной компоненты, которая тоже реально существует и может быть обнаружена экспериментально.

располагаются взаимно перпендикулярно, а также перпендикулярно к направлению распространения \vec{Z} волны. Векторы \vec{Z} , \vec{E} и \vec{H} образуют правовинтовую систему, т. е. вектор \vec{H} относительно вектора \vec{E} располагается против хода часовой стрелки, если на них смотреть с конца вектора \vec{Z} (см. рис. 1.6).

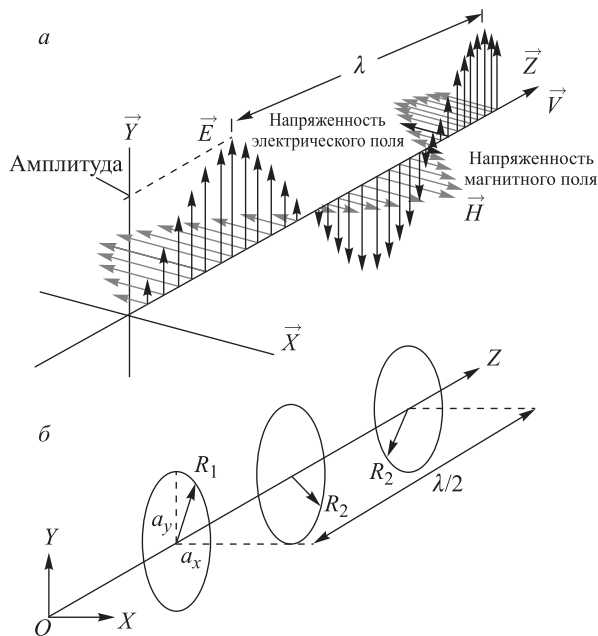


Рис. 1.6. Схематическое представление мгновенной фотографии бегущей монохроматической электромагнитной волны (а) с линейной поляризацией. На рисунке (б) показано распределение электрического вектора волны с эллиптической поляризацией

Несмотря на то, что электромагнитная волна является комбинацией электрической и магнитной волн, в случае дифракции рентгеновских лучей в кристаллах с электронной плотностью заметно взаимодействует только ее электрическая составляющая, которую и имеет смысл рассматривать. Однако, следует отметить, что математическое описание изменения магнитного поля электромагнитной волны ничем не отличается от электрического.

1.3.1. Параметры волнового уравнения. Для общего случая распространения монохроматической (гармонической) волны от стационарного источника ¹⁾ уравнение для ее поля в точке наблюдения, положение которой относительно источника задается вектором \vec{r} в трехмерном пространстве (координаты x, y, z), можно записать в виде действительной функции, как

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}) \cos[\omega t - \varphi(\vec{r}) + \varphi_0] \quad (1.6)$$

или как

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}) \cos\left[\omega\left(t - \frac{|\vec{r}|}{v}\right) + \varphi_0\right]. \quad (1.7)$$

¹⁾ Стационарный источник испускает волны с одними и теми же параметрами длительное время, а главное, что амплитуда испускаемых волн не зависит от времени, т. е. $\vec{E}_0(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r})$.

Это уравнение определяет характер изменения напряженности поля волны в точке наблюдения в произвольный момент времени t через его значение в точке старта. Выражение аргумента косинуса в уравнении (1.6) определяет *полную фазу волны* в точке наблюдения.

Физический смысл полной фазы $[\omega t - \varphi(\vec{r}) + \varphi_0]$ состоит в том, что с ее помощью можно определить перемещение волнового фронта волны из исходной точки в любую точку определяемую вектором \vec{r} за промежуток времени t . Особенностью гармонической волны (1.6) является зависимость полной фазы ее колебаний $\varphi_s = \omega t - \varphi(\vec{r}) - \varphi_0$, как от времени, так и от положения точки наблюдения в пространстве.

В выражении полной фазы величина ωt , называемая *мгновенной фазой*, показывает, как меняется со временем фаза колебаний поля в точке старта. Поле волны приходит от источника в точку наблюдения с запаздыванием на время $|\vec{r}|/v$, в результате чего фаза волны в точке наблюдения оказывается сдвинутой относительно мгновенной фазы на величину $\varphi(\vec{r}) = \omega \cdot |\vec{r}|/v$, которая является *пространственной составляющей фазы*. Постоянная величина ¹⁾ φ_0 здесь обозначает *начальную фазу*, с которой колебания стартуют от источника излучения. Значение начальной фазы φ_0 волны зависит от выбора момента начала отсчета времени и/или от положения центра декартовой системы координат. Поскольку, как правило существует свобода в выборе системы координат, то ее обычно стараются выбрать так, чтобы можно было считать φ_0 равной нулю ²⁾.

Множество точек в пространстве, в которых полная фаза волны имеет постоянное значение, называется *фронтом волны* или *волновым фронтом*. В физике и математике для простоты определения положения поверхностей в пространстве очень часто пользуются единичными векторами, перпендикулярными к плоскости, касательной к поверхности в данной точке, — *единичными направляющими векторами* \vec{n} , модуль которых $|\vec{n}| = 1$. Этот же подход применяют для определения положения волнового фронта, который характеризуют вектором, перпендикулярным к поверхности волнового фронта и направленным вдоль распространения волны. Очевидно, что в случае волн со сферическими и цилиндрическими фронтами, направляющие векторы будут продолжением их радиусов, а в случае плоского фронта — нормалью к фронту, направленной в сторону распространения волны. Однако физически и математически фронт волн оказывается эффективнее характеризовать не просто единичным вектором нормали, а вектором нормали, выраженным в единицах длины волны. Поэтому для характеристики волновых фронтов принято использовать так называемый *волновой вектор* $\vec{k} = \vec{n} \cdot 2\pi/\lambda$ перпендикулярный к волновому фронту, который не только указывает направление распространения волны, но и содержит информацию о ее длине ³⁾. Абсолютную величину этого вектора называют *волновым числом* $k = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$, которое характеризует данную гармоническую волну.

¹⁾ В общем случае начальная фаза может зависеть от времени, но в рассматриваемом здесь случае стационарного источника такой зависимости нет.

²⁾ Хотя не всегда просто определить, какова начальная фаза и где расположить начало такой системы координат, которая может обратить ее в нуль. С этой проблемой мы столкнемся еще не раз при рассмотрении экспериментальных методов структурного анализа.

³⁾ При рассмотрении дуалистической природы электромагнитного излучения волновой вектор удобен тем, что он фактически равен ~~моменту количества~~ движению (импульсу) фотона, который даже принято обозначать в формулах тем же знаком \vec{k} . В оптике и спектроскопии часто волновым числом называют величину обратную длине волны ($1/\lambda$), и тогда волновой вектор равен импульсу фотона с точностью до постоянного масштабного множителя 2π .

В общем случае амплитуда волны $\vec{E}_0(\vec{r})$ может меняться с удалением от источника, и известен широкий класс волн, в том числе электромагнитных, где это происходит. Наиболее простыми примерами волн, амплитуда которых меняется по мере распространения, являются цилиндрические и сферические волны. Представление о цилиндрических волнах можно почерпнуть из наблюдений волн на поверхности воды в водоеме, после того, как в него брошен камень. Амплитуда и фаза колебаний четверки векторов *цилиндрической волны* имеет постоянное значение на концентрических поверхностях вдоль оси симметрии которых расположены источники колебаний. На достаточно большом расстоянии r точки наблюдения от источника колебаний амплитуда, создаваемой им цилиндрической волны, убывает обратно пропорционально \sqrt{r} . Амплитуда и фаза колебаний *сферической волны* имеют постоянные значения на концентрических сферических поверхностях, в центре симметрии которых расположены источники колебаний. На достаточно большом расстоянии r точки наблюдения от источника колебаний амплитуда, создаваемой им сферической волны, убывает обратно пропорционально r .

Упрощенная кинематическая теория дифракции рентгеновских лучей, на которой основан рентгеноструктурный анализ, в основном работает с еще более простым классом волн — с *плоскими электромагнитными волнами*. Плоской называется волна, амплитуда которой неизменна на любом расстоянии от источника, т. е. для нее \vec{E}_0 от \vec{r} не зависит. Физически это можно представить как рентгеновское излучение, состоящее из параллельных лучей, или можно сказать, что в плоской волне плотность потока энергии, переносимой волной через единицу площади неизменна на любом расстоянии от источника. В таком случае уравнение плоской волны можно записать в виде

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos [\omega t - \varphi(\vec{r}) + \varphi_0] = \vec{E}_0 \cos \left[\omega \left(t - \frac{|\vec{r}|}{V} \right) + \varphi_0 \right]. \quad (1.8)$$

Это уравнение отличается от (1.7) тем, что здесь амплитуда \vec{E}_0 не зависит от расстояния до источника. Для рассматриваемого случая плоской волны волновым фронтом является любая плоскость перпендикулярная направлению распространения волны.

1.3.2. Поляризация плоской волны. Обычно в реальной жизни чаще всего встречаются электромагнитные волны, излучаемые *некогерентными* источниками, в которых вектор поля имеет направление, случайным образом меняющееся во времени. Это относится и к электромагнитным волнам естественного света или *характеристическому рентгеновскому излучению* рентгеновских трубок. Такие волны называют *неполяризованными*. Однако до наблюдателя они чаще всего доходят после рассеяния на каких-либо препятствиях, в результате чего распределение вектора напряженности в волне приобретает некоторую закономерность, при которой вектор напряженности преимущественно ориентирован по определенным направлениям. Такие волны называют *частично поляризованными* и характеризуют *степенью поляризации*. Количественно степень поляризации частично поляризованной волны измеряется величиной отношения средней по времени *интенсивности* поляризованной части излучения к полной интенсивности излучения, переносимого волной. При этом считается, что интенсивность (плотность энергии, переносимой волной) пропорциональна квадрату модуля поля, а при усреднении по времени интенсивность равна квадрату модуля **амплитуды** поля волны. Поляризация является очень важной характеристикой электромагнитной волны, определяющей ее взаимодействие со средой. Для учета поляризации и ее влияния на рассеяние волн существует

физико-математическая теория. Вкратце ее можно популярно изложить следующим образом.

Плоскую поперечную волну (1.8), как поляризованную, так и не поляризованную, математически можно представить в виде векторной суммы двух плоских волн с одинаковыми волновыми векторами и взаимно ортогональными векторами колебания поля волны (см. рис. 1.6 и 1.7). Если выбрать правовинтовую систему декартовых координат XYZ так, чтобы направление оси Z совпадало с направлением распространения волны, т.е. с направлением вектора \vec{k} , и записать вектор поля волны (1.8) в этой системе координат как $\vec{E}[(x, y), z, t]$, то для произвольной фиксированной

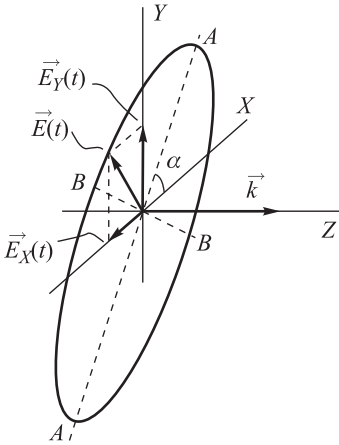


Рис. 1.7. Графическое представление эллипса поляризации плоской поперечной волны (1.8) и векторы ее разложения по декартовым координатам. Линии AA' и BB' в плоскости XY обозначают соответственно малую и большую оси эллипса поляризации

точки z_M на пути распространения волны (назовем ее точкой наблюдения) вектор $\vec{E}[(x, y), z_M, t]$ поля волны в любой момент времени t в плоскости ее фронта можно представить в виде $\vec{E}[(x, y), z_M, t] = \vec{E}(x, z_M, t) + \vec{E}(y, z_M, t)$. Можно таким образом разложить волну (1.8) на две волны, имеющих ту же частоту колебаний поля, что и исходная волна, и распространяющихся в одном с ней направлении Z . Но векторы поля $\vec{E}(x, z, t)$ и $\vec{E}(y, z, t)$ этих волн располагаются в двух взаимно ортогональных плоскостях XZ и YZ , которые называют волнами с *линейной поляризацией* X и Y соответственно¹⁾. Из такого представления волны в виде суммы двух линейно поляризованных волн следуют очень интересные результаты, относящиеся к поляризации плоских волн.

Если формировать плоскую волну сложением полей двух линейно поляризованных плоских волн с одинаковым вектором \vec{k} и одинаковой амплитудой, но с ортогональным направлением их векторных полей, то следует учитывать, что эти волны могут иметь разные фазы, например, из-за разницы $\Delta\varphi_0$ их начальных фаз. Интересно посмотреть, что происходит во времени с вектором поля получающейся в таком случае волны в плоскости фронта в точке наблюдения z_M . Оказывается, что конец вектора поля $\vec{E}(x, y)$ во времени будет описывать эллипс (рис. 1.7) в плоскости XY , если разность фаз $\Delta\varphi_0$ складываемых линейно поляризованных волн постоянна и отлична от нуля. Таким образом, в общем случае сложение двух ортогонально и линейно поляризованных волн с одинаковыми волновыми векторами дает *эллиптически поляризованную* волну²⁾. Пример такого сложения изображен графически на рис. 1.7.

Вращение вектора поля, описывающего эллипс, в такой волне может происходить либо по правому, либо по левому венту относительно направления распростране-

¹⁾ Плоскость, в которой располагаются векторы поля линейно поляризованной волны, называют *плоскостью поляризации*. Из-за этого иногда линейно поляризованные плоские поперечные волны называют *плоско поляризованными*.

²⁾ В теории и практике интерференции света установлено, что два световых луча (две плоских волны) с взаимно перпендикулярными плоскостями поляризации непосредственно не интерferируют. Поэтому эллипс поляризации для результирующей волны будет одинаков на любом расстоянии от источника излучения.

ния волны ¹⁾. Направление вращения зависит от знака и величины разности фаз ($\Delta\varphi_0$) между исходными линейно поляризованными составляющими. Например, если в случае, изображенном на рис. 1.7, большая ось эллипса наклонена под углом $\alpha = 45^\circ$ к оси X , то такой эллипс может быть получен сложением линейно поляризованной волны $E_x = \cos \omega t$ либо с волной $E_y = \cos(\omega t + \pi/4)$, либо с волной $E_y = -\cos(\omega t + 3\pi/4)$. Разница между результатами будет в направлении вращения вектора результирующей волны со временем. В первом случае вращение будет по часовой стрелке, а во втором против часовой стрелки, если смотреть на плоскость XY с положительного направления оси Z .

Если разность фаз складывающихся волн равна нулю, то эллипс вырождается в прямую линию, совпадающую с большей осью эллипса, т.е. две линейно поляризованные одинаковые волны с ортогональными векторами поляризации, совпадающие по фазе, при сложении дают линейно поляризованную волну, но с новым направлением вектора поляризации. При этом направление плоскости поляризации результирующей волны будет зависеть от амплитуд складывающихся волн. Если амплитуды E_{0X} и E_{0Y} одинаковы, то $\alpha = 45^\circ$, если $E_{0Y} > E_{0X}$, то $\alpha > 45^\circ$ и может стать равной 90° при $E_{0X} = 0$.

Сложение двух одинаковых линейно поляризованных волн с ортогональными плоскостями поляризации, распространяющихся с разностью фаз $\pi/2$, дает результирующую волну с *круговой поляризацией*, также называемую *циркулярно поляризованной* волной. Интересно, что возможно и обратное, т.е. плоская линейно поляризованная волна может быть получена сложением двух плоских волн с круговой поляризацией с равным значением амплитуды поля, в одной из которых вектор поля волны вращается по часовой стрелке, а в другой — против часовой стрелки.

1.4. Волновые свойства рентгеновских лучей

Наиболее важными волновыми свойствами рентгеновских лучей, с которыми нам придется иметь дело при чтении последующих тем, являются дифракция и отражение, а также сопровождающая эти явления поляризация.

1.4.1. Преломление и зеркальное отражение рентгеновских лучей. Рентгеновские лучи, как и видимый свет, распространяются прямолинейно и преломляются при прохождении через границу раздела двух сред с разной оптической плотностью, но свойства преломления у рентгеновских лучей и света существенно разные. Как известно, преломление света выражается **показателем преломления вещества n** . При переходе пучка фотонов из среды I в среду II рис. 1.8 происходит преломление луча, определяемое **законом преломления света (закон Снеллиуса ²⁾)**:

$$n_I \sin \alpha_i = n_{II} \sin \alpha_r \quad (1.9)$$

где α_i и α_r обозначают соответственно углы, которые образуют с нормалью к поверхности раздела *падающий* и *преломленный* лучи (рис. 1.8), а n_I и n_{II} являются **абсолютными показателями преломления** для сред I и II. Абсолютный показатель

¹⁾ Данное определение направления поляризации противоположно терминологии, принятой в оптике, где поляризацию света (плоской электромагнитной волны) принято называть правой, если вектор \vec{E} совершает вращение по часовой стрелке при наблюдении навстречу световому лучу, т.е. при взгляде на источник со стороны луча света или в направлении $-\vec{k}$.

²⁾ Закон Снеллиуса (закон преломления) назван так в честь голландского математика и любителя оптики Виллеброда ван Ройен Снелла, сформулировавшего этот закон в начале 17 века.

преломления среды определяется отношением фазовой скорости света c в вакууме к его фазовой скорости v в среде, т.е. $n = c/v$. Для видимого света абсолютные показатели преломления (коэффициенты преломления) прозрачных сред всегда больше единицы, т.е. скорость света в вакууме является самой большой. Отношение фазовой скорости света в среде I к скорости в среде II, т.е. $n_{21} = v_I/v_{II} = n_{II}/n_I$, называется *относительным коэффициентом преломления* среды II по отношению к среде I. Величина относительного показателя преломления зависит от плотности рассматриваемых сред и может быть, как больше, так и меньше единицы.

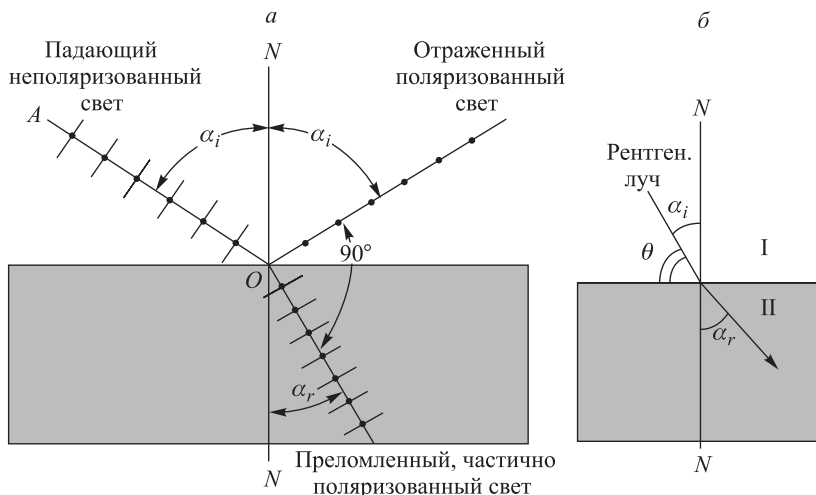


Рис. 1.8. Схема хода лучей при переходе из вакуума (среда I) в конденсированную среду (среда II) для монохроматического света и рентгеновских лучей. Используется обозначение и начало отсчета углов, принятое в законе преломления света (закон Снеллиуса). На схеме (а) для видимого света обозначены электрические векторы электромагнитной волны, схема (б) соответствует случаю рентгеновских лучей

Оптическая волна, падающая из среды I на поверхность раздела сред, делится на отраженную и преломленную, проникающую вглубь среды II, а количество света, отражаемого на границе раздела, зависит от отношения показателей преломления двух сред. Угол падения (при отражении или преломлении) определяется как угол между линией падающего луча и линией перпендикулярной к поверхности. Из формулы (1.9) следует, что при коэффициенте преломления больше единицы луч **видимого света** при переходе из вакуума в более плотную прижимается к направлению NN , которое перпендикулярно к поверхности раздела двух сред (см. рис. 1.8, а).

Преломление рентгеновских лучей намного слабее, чем у видимого света, причем абсолютный показатель преломления рентгеновских лучей практически во всех средах почти одинаков и настолько близок к единице, что их преломление не удавалось обнаружить в течение тридцати лет после открытия рентгеновских лучей. Наконец было установлено, что для рентгеновских лучей $n \approx 1$, более того, оказалось что $n < 1$ практически для всех конденсированных сред (меньше единицы на $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$). Это приводит к тому, что при переходе из вакуума или воздуха в конденсированную среду, например в стекло или металл, рентгеновский луч преломляется в противоположную сторону по сравнению со светом (сравни рис. 1.8, а и б). То есть, для **рентгеновских лучей вакуум оказывается оптически наиболее плотной средой** и рентгеновский луч при переходе в конденсированную среду увеличивает

угол с нормалью к поверхности раздела сред. Для видимого света картина была бы обратной.

Если луч света переходит из оптически более плотной среды в менее плотную, т.е. $n_I > n_{II}$ (см. рис. 1.8, *a* в направлении снизу вверх, поменяв местами обозначения углов и названия лучей), то $\alpha_r > \alpha_i$ и преломленная волна существует только в пределах углов падения от $\alpha_i = 0$ до $\alpha_i = \arcsin(n_{II}/n_I)$, а при углах больше верхнего предела преломления не происходит, свет вглубь среды не проникает, и существует только отраженная волна. Для видимого света этот эффект известен под названием *эффекта полного внутреннего отражения*, который является основой создания волоконной оптики и телескопов.

Поскольку вакуум для рентгеновских лучей оптически плотнее конденсированной среды и картина преломления для них противоположна видимому свету, то эффект полного внутреннего отражения для них превращается в *полное внешнее отражение* рентгеновских лучей от поверхности конденсированной среды. Таким образом, при увеличении угла падения рентгеновских лучей на поверхность твердого тела α_i до некоторого критического предела $\alpha_{i,c} \neq 90^\circ$ преломленный луч, находящийся в менее плотной для рентгеновских лучей среде (в твердом теле), начинает распространяться параллельно поверхности раздела двух сред. Если угол падения больше $\alpha_{i,c}$, то преломленный луч будет *полностью* отражаться в среду из которой приходит падающий луч. Угол *скользящего* падения $\theta_c = (90^\circ - \alpha_{i,c})$, ниже которого возникает полное отражение, принято называть *критическим углом полного отражения*. При углах скользящего падения больше критического отражение рентгеновских лучей от поверхности конденсированной среды не наблюдается (вернее сказать, крайне мало), и практически весь падающий луч проникает вглубь конденсированной среды II. Явление полного внешнего отражения рентгеновских лучей используется для изготовления *рентгеновских зеркал полного отражения*, которые широко применяются для формирования пучков рентгеновских лучей (см. § 3.3.4).

1.5. Корпускулярные свойства рентгеновских лучей

Корпускулярные свойства выражаются в способности рентгеновских фотонов генерировать новые фотоны при столкновении с веществом (флуоресценция), способности менять свою энергию в результате эффекта Комптона и поглощаться при взаимодействии с веществом. Корпускулярные свойства рентгеновских лучей объясняются на основе их современного представления в форме потока фотонов (квантов излучения), характеризующихся энергией $\varepsilon = h\nu$, импульсом $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, где $k = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ — волновое число), и спином \vec{I} (в единицах h). Рентгеновские фотоны, обладающие почти нулевой массой, взаимодействуют своим электрическим полем с зарядом электрона и рассеиваются на электронной плотности вещества. Магнитное поле фотонов может взаимодействовать со спинами электронов, хотя это взаимодействие намного слабее электрического.

Своей способностью проникать сквозь вещество, в том числе даже через непроницаемые для видимого света конденсированные среды, рентгеновские лучи сильно отличаются от видимого света. *Проникающая способность* рентгеновских лучей (или рентгеновская *прозрачность мишени* — см. § 6.7.3.2), которая полностью объясняется на основе корпускулярной природы излучения, возрастает с уменьшением длины волны лучей и уменьшением атомного номера поглотителя и количественно характеризуется *коэффициентом поглощения* μ .

1.5.1. Упругое и неупругое рассеяние. Рентгеновские фотоны, как и фотоны видимого света, при взаимодействии с легкими заряженными частицами, такими как

электроны, испытывают рассеяние. Рассеяние может наблюдаться, как на свободных электронах, присутствующих, например, в ускорителях или электровакуумных приборах, так и на связанных электронах атомов. В зависимости от энергии фотонов и энергии и состояния электронов рассеяние фотонов на электронах может быть либо упругим (когерентным) рэлеевским или томсоновским, либо неупругим (некогерентным) комптоновским. Каждый из этих типов рассеяния характеризуется соответствующей величиной поперечного сечения эффекта¹⁾, а при определенных условиях один тип рассеяния может переходить в другой.

1.5.1.1. Понятие сечения рассеяния. Для количественной характеристики процессов рассеяния, а также выхода ядерных реакций в физике обычно пользуются параметрами, сравнивающими интенсивность рассеяния с интенсивностью излучения, падающего на рассеивающий объект. Чтобы не связываться каждый раз с конкретными величинами интенсивности, используют коэффициент пропорциональности равный отношению полной энергии, рассеиваемой за 1 секунду к энергии первичного излучения, падающей на единицу площади за 1 секунду. Получающийся в результате коэффициент пропорциональности имеет размерность площади и равен величине эффективной площади, которая способна выхватить из плотности энергии падающего пучка часть энергии равную рассеиваемой. Эта величина называется эффективным сечением рассеяния. *Эффективное сечение* рассеяния

$$d\sigma = \frac{dN}{nv} \quad (1.10)$$

равно отношению числа частиц dN , рассеянных в единицу времени к плотности потока nv падающих частиц, т. е. числа частиц, падающих на единичную площадь перпендикулярную направлению их движения в единицу времени (здесь n — плотность числа частиц, v — скорость частиц).

Для характеристики процессов рассеяния также используют величину *дифференциального сечения* рассеяния $d\sigma/d\Omega$, равную отношению числа частиц, рассеиваемых в единицу времени в единичный телесный угол, к потоку падающих частиц ($d\Omega$ обозначает элемент телесного угла), и величину полного сечения рассеяния σ , которая равна интегралу дифференциального сечения по полному телесному углу $\Omega = 4\pi$ стерадиан. Из определений понятно, что единицей измерения полного сечения является $[\text{см}^2]$.

Поскольку каждая частица несет определенную энергию, а все частицы, падающие или рассеянные в единицу времени, характеризуются мощностью (энергией, переносимой в единицу времени), и эту величину проще измерить, чем число частиц, то дифференциальное сечение рассеяния $d\sigma/d\Omega$ на практике удобнее выражать через мощность P (или через интенсивность I , что то же самое), рассеянную в единичный телесный угол, т. е. через $dP/d\Omega$ и плотность мощности dP/dS в первичном потоке, как

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \frac{dP}{d\Omega} \right\rangle / \left\langle \frac{dP}{dS} \right\rangle, \quad (1.11)$$

где угловые скобки показывают, что заключенные в них величины усреднены по времени. Очевидно, что дифференциальное сечение может быть легко приведено к

¹⁾ Понятие сечения применяется в физике, как мера вероятности взаимодействия элементарных частиц с веществом или между собой (в рассматриваемом случае взаимодействия фотонов с электронами) в каком-либо конкретном процессе. Полное сечение (просуммированное по полному телесному углу) обычно обозначают греческой буквой σ и измеряют в единицах $[\text{см}^2]$ — см. определения в следующем параграфе.

эффективному сечению, а из последнего интегрированием по полному телесному углу можно получить полное сечение рассеяния.

Из приведенных определений понятно, что полное сечение σ характеризует коэффициент «полезного» выхода эффекта, как такового, т. е. указывает вероятность процесса, тогда как дифференциальное сечение $d\sigma/d\Omega$ является локальной характеристикой, позволяющей судить о пространственном распределении продуктов.

1.5.1.2. Томсоновское (упругое) рассеяние. Упругое (когерентное) рассеяние рентгеновских лучей и света может рассматриваться в рамках волновой теории света, но все особенности процессов рассеяния можно объяснить лишь с использованием корпускулярной природы света и квантовой электродинамики. Теория когерентного рассеяния была впервые создана в конце XIX века английским физиком Дж. Дж. Томсоном (Sir Joseph John Thomson, 1856–1940), как теория рассеяния электромагнитных волн. В процессе разработки этой теории было установлено существование электрона и описаны его свойства. Результаты анализа когерентного рассеяния электромагнитных волн подробно изложены в книге Thomson J. J., (1906), а за открытие электрона и вклад в науку о строении атомов Дж. Дж. Томсону в 1906 году была присуждена Нобелевская премия по физике. Сегодня основы этой теории являются фундаментальными знаниями и рассматриваются в любом курсе общей физики. Хотя теория томсоновского рассеяния исходно относилась к видимому свету, она также применима и к рассеянию рентгеновских лучей.

Классическим случаем томсоновского рассеяния является случай рассеяния плоской электромагнитной волны на покоящемся электроне. С точки зрения теории Дж. Дж. Томсона, рассеяние плоской волны электромагнитного излучения (рентгеновских лучей) электроном происходит по механизму раскачивания электрона электрическим полем волны, в результате чего электрон, колеблющийся с частотой вынуждающей эти колебания волны, излучает вторичную электромагнитную волну обладающую той же частотой (см. схему рис. 1.9).

Если плоская электромагнитная волна небольшой мощности P , характеризующаяся амплитудным значением напряженности электрического поля E_0 , падает на покоящийся электрон с зарядом e и массой покоя m , то ее воздействие на электрон достаточно слабое, т. е. скорость колебаний заряда нерелятивистская, а амплитуда колебаний значительно меньше длины волны. В этом случае мощность рассеяния плоской неполяризованной волны под углом α к направлению распространения первичной волны в единичный телесный угол Ω (или эффективное сечение рассеяния) можно выразить с помощью второго закона Ньютона довольно простыми формулами ¹⁾, соответственно:

$$\left\langle \frac{dP}{d\Omega} \right\rangle = \frac{e^4}{8\pi mc^3} E_0^2 \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \alpha) \quad (1.12)$$

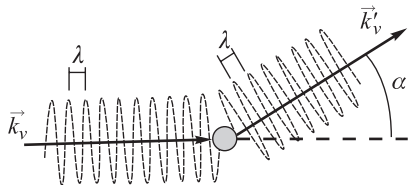


Рис. 1.9. Кинематическая схема томсоновского рассеяние плоской электромагнитной волны на свободном покоящемся электроне. Частота ν и длина волны λ у первичного и рассеянного излучения одинаковы. \vec{k}_ν и \vec{k}'_ν волновые векторы фронта первичной и рассеянной волн

¹⁾ Вывод формул, описывающих томсоновское рассеяние, можно найти, например, в книгах Иверонова и Ревкевич, 1978; Потылицын, 2005 или § 1.7.1 данной главы.

или для дифференциального сечения рассеяния (т.е. для усредненной мощности рассеяния в единицу телесного угла)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \frac{dP}{d\Omega} \right\rangle / \left\langle \frac{dP}{dS} \right\rangle = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \alpha) = \frac{1}{2} r_e^2 (1 + \cos^2 \alpha), \quad (1.13)$$

или для эффективного сечения рассеяния

$$d\sigma = \frac{1}{2} r_e^2 (1 + \cos^2 \alpha) d\Omega. \quad (1.14)$$

Здесь c — скорость света, $d\Omega$ — элемент телесного угла для рассеянного фотона, α — угол рассеяния, а через r_e , как обычно, обозначен классический радиус электрона [$r_e = e^2/(mc^2) \cong 2,818 \cdot 10^{-15}$ м], понятие о котором было введено Дж. Дж. Томсоном. Множитель $(1 + \cos^2 \alpha)/2$ в этих формулах учитывает поляризационную зависимость мощности и называется поляризационным множителем. Если проинтегрировать формулу (1.13) по телесному углу в пределах полной сферы с центром в точке взаимодействия, то можно получить полное сечение:

$$\sigma_T = \frac{8}{3} \pi r_e^2, \quad (1.15)$$

которое называется сечением томсоновского рассеяния. Понятно, что полное сечение томсоновского рассеяния является константой ($\sigma_T \approx 6,65 \cdot 10^{-25}$ см²) и не зависит от длины волны или энергии фотонов рассеиваемого света.

В рассмотренном выше классическом случае томсоновского рассеяния на покоящемся электроне электрон колеблется с вынуждающей его колебания частотой ν первичной электромагнитной волны, но при этом остается на месте. Поэтому излучаемая электроном рассеянная волна всегда имеет ту же частоту ν , что и первичная волна, которая заставляет его колебаться. Данный критерий области существования классического томсоновского рассеяния можно выразить соотношением

$$h\nu \ll mc^2, \quad (1.16)$$

сравнивающим энергию рассеиваемого фотона с энергией покоя электрона¹⁾. Если этот критерий нарушается, т.е. энергия рассеиваемой волны сравнима с энергией электрона, то необходимо учитывать передачу импульса и энергии свободному электрону и проводить рассмотрения процесса в рамках квантовой электродинамики.

1.5.1.3. Рэлеевское (упругое) рассеяние. Другим примером упругого рассеяния света является рэлеевское рассеяние. Рэлеевское рассеяние — это частный случай когерентного рассеяния света на более крупных и тяжелых по сравнению с электроном неоднородностях, таких как атомы, молекулы или оптические неоднородности среды. Условием рэлеевского рассеяния является достаточная малость рассеивателей, их размеры должны быть значительно меньше длины волны рассеиваемого света. Рэлеевское рассеяние исторически было описано раньше томсоновского. Данное явление было впервые проанализировано применительно к видимому свету (рассматривалась простейшая модель рассеяния волн на гармоническом осцилляторе с массой m и зарядом e) английским физиком Дж. Рэлеем, который в 1871 г. получил формулу вида

$$\sigma_R = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left(\frac{\nu}{\nu_0} \right)^4 \quad (1.17)$$

¹⁾ Энергия покоя электрона $m_e c^2 = 0,5110034$ МэВ.

для полного сечения рассеянного излучения. Дифференциальное сечение $d\sigma_R$ рэлеевского рассеяния зависит от угла рассеяния α между направлениями падающей и рассеянной волн (кинематическая схема рассеяния полностью аналогична рис. 1.9), как

$$d\sigma_R(\alpha) = \frac{3}{8} \sigma_{\text{Т}} (1 + \cos^2 \alpha) \sin \alpha d\alpha. \quad (1.18)$$

Теоретически рэлеевское рассеяние рассматривается в дипольном приближении, где источником рассеянного излучения считается рассеивающий электрический диполь. При этом предполагается, что частота рассеиваемого излучения существенно меньше основной собственной частоты колебаний рассеивающей системы (т.е. $\nu \ll \nu_0$)¹⁾. В отличие от томсоновского рассеяния, сечение рэлеевского рассеяния зависит от длины волны рассеиваемого света. Основной особенностью этого типа рассеяния света, как видно из формулы для сечения, является пропорциональность полного сечения эффекта четвертой степени частоты излучения²⁾ или λ^{-4} . При $\nu \rightarrow \nu_0$ (что практически всегда имеет место в случае рассеяния на электронах) сечение рэлеевского рассеяния превращается в рассмотренное выше сечение томсоновского рассеяния.

1.5.1.4. Комптоновское (неупругое) рассеяние.

Наконец, третьим видом рассеяния электромагнитного излучения является *неупругое* рассеяние с изменением длины волны, известное как *эффект Комптона* или *комптоновское рассеяние*. Свойство рентгеновских лучей менять свою энергию (длину волны) в результате эффекта Комптона,³⁾ является чисто корпускулярным свойством. Данный тип рассеяния может быть объяснен с позиций классической или квантовой электродинамики⁴⁾, если рассматривать излучение как поток фотонов с импульсом (~~моментом количества~~ движения) $k = h\nu/c$. При рассеянии на покоящемся электроне высокоэнергетического электромагнитного излучения, энергия квантов которого приближается к энергии покоя электрона mc^2 , фотон может передавать часть своего импульса электрону и смещать его из исходной позиции (схема

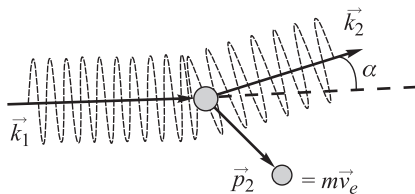


Рис. 1.10. Кинематическая схема комптоновского рассеяния фотона с импульсом \vec{k}_1 и энергией ω_1 на покоящемся электроне. После столкновения рассеянный электрон получает импульс \vec{p}_2 , а у рассеянного кванта остается импульс \vec{k}_2 и энергия ω_2

¹⁾ В то время, когда Дж. Рэлей проводил свои исследования, еще не было теории строения атома и не было известно, что могут быть такие легкие частицы, как электроны, которые электромагнитная волна может раскачать до частоты своих собственных колебаний.

²⁾ Зависимость сечения рассеяния от длины волны, описываемая формулами (1.17) и (1.18), позволила Дж. Рэлею объяснить причину голубого цвета неба. Из полученных формул следует, что из спектра солнечного света на молекулах атмосферных газов сильнее рассеиваются волны с более высокой частотой, т.е. голубые, и поэтому небо вдали от солнечного диска выглядит голубым.

³⁾ Название эффекта носит имя его открывателя — американского физика Артура Комптона, лауреата Нобелевской премии 1927 г., который обнаружил эффект неупругого (т.е. с изменением длины волны) рассеяния рентгеновских лучей и дал ему научное объяснение (Compton, 1923). Он же при этом впервые ввел понятие «фотона».

⁴⁾ Для полного описания эффекта Комптона необходимо рассматривать его в рамках квантовой электродинамики, хотя многие его свойства легко получаются и с помощью классической теории.

рис. 1.10). Характеристики процесса неупругого рассеяния можно определить из законов сохранения энергии и импульса при реакции взаимодействия двух частиц: фотона с энергией ω_1 и начальным импульсом \vec{k}_1 и покоящегося электрона с энергией $\varepsilon_1 = mc^2$ и начальным импульсом \vec{p}_1 равным нулю.

Для рассматриваемой на рис. 1.10 системы частиц законы сохранения энергии и импульса можно записать соответственно в виде

$$\begin{cases} \omega_1 + mc^2 = \omega_2 + \varepsilon_2 \\ \vec{k}_1 = \vec{k}_2 + \vec{p}_2 \end{cases} \quad (1.19)$$

Здесь и далее индекс 2 относится к энергии и импульсу электрона и фотона после акта рассеяния, а также к телесному углу рассеяния квантов¹⁾. Если из данных уравнений выразить энергию и импульс электрона после взаимодействия ~~из формул (1.19)~~, возвести полученные выражения в квадрат и воспользоваться соотношением²⁾ $(\omega_2)^2 - (\vec{p}_2)^2 c^2 = (mc^2)^2$, то можно получить формулу Комптона в шкале энергий:

$$\omega_2 = \frac{\omega_1}{1 + (\omega_1/mc^2)(1 - \cos \alpha)}. \quad (1.20)$$

Из формулы (1.20) следует, что при нулевом угле рассеяния α энергия фотона не меняется, тогда как при рассеянии назад (угол рассеяния $\alpha = \pi$) электрону передается максимальное количество энергии и его энергия становится равной:

$$\varepsilon_2^{\max} = mc^2 + 2\omega_1 \frac{\omega_1}{mc^2 + 2\omega_1}, \quad (1.21)$$

а энергия рассеянного фотона падает до минимального уровня:

$$\omega_2^{\min} = \frac{\omega_1}{1 + 2(\omega_1/mc^2)}. \quad (1.22)$$

В случае низкоэнергетических фотонов, т. е. при $\omega_1/mc^2 \rightarrow 0$, выполняется условие (1.16) и формула Комптона (1.20) дает классический результат томсоновского рассеяния, при котором $\omega_2 \rightarrow \omega_1$ и рассеяние происходит без изменения исходной частоты фотона.

¹⁾ Примечание: При описании теории комптон-эффекта сложилась традиция обозначать в формулах энергию фотонов символом ω , а энергию электронов (обычно выражаемую в единицах энергии покоя) символом ε , во избежание путаницы между электронами и фотонами и употребления для различения множества их подстрочных индексов. По этой же причине импульс фотона обозначается буквой k , а импульс электрона буквой p . Эти обозначения не совсем обычны, поскольку в большинстве случаев в физике через ω обозначают циклическую частоту, но, тем не менее, мы будем придерживаться этой традиции при описании комптоновского рассеяния, чтобы не заниматься переобозначениями в формулах, взятых из первоисточников, и не вносить ненужных опечаток. Но просим читателей обратить внимание на особенность этих обозначений и их отличия от обозначений, используемых в других разделах.

²⁾ Это одно из фундаментальных соотношений для описания столкновения и реакции частиц в релятивистском случае (см. Фейнман и др. 1976. Вып. 2, гл. 16, §5). Например, при столкновении двух частиц на короткое время возникает новое составное тело с массой M , которое может распасться на две новых части. Чтобы не разбираться, какую часть энергии этой частицы считать энергией покоя тех частей, на которые она распадается, принято говорить просто о полной энергии E этой составной частицы. Полная энергия связана с массой M , импульсом p и скоростью v соотношениями $E^2 - p^2 c^2 = (M_0 c^2)^2$ и $pc = Ev/c$, где M_0 — масса покоя составной частицы.

Дифференциальное сечение рассеяния фотона при эффекте Комптона в общем случае (для неполяризованных первичных фотонов) выражается формулой Клейна-Нишины¹⁾

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_2} = \frac{1}{2} r_e^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} + \frac{\omega_1}{\omega_2} - \sin^2 \alpha \right), \quad (1.23)$$

где ω_1 и ω_2 — энергии (или частоты) падающего и рассеянного квантов, связанное соотношением Комптона (1.20). Эту формулу в 1929 г. вывели О. Клейн и И. Нишина, используя математический аппарат квантовой механики, учитывающий спин электрона. Формула Клейна-Нишины указывает, что комптоновское рассеяние преобладает под малыми углами рассеяния, и хорошо согласуется с экспериментом. Так как в пределе низкоэнергетических фотонов ($h\nu_1 \ll mc^2$) величина $\omega_1 \approx \omega_2$, то уравнение (1.23), аналогично формуле Комптона, начинает описывать классическое томсоновское рассеяние с сечением (1.14).

Интересно рассмотреть пространственное распределение интенсивности комптоновского рассеяния и его зависимость от энергии первичных фотонов в сравнении с энергией покоя электрона²⁾. Для наглядного представления этого распределения при рассеянии света (и рентгеновских лучей) принято пользоваться полярной диаграммой, называемой также индикатрисой рассеяния, которая показывает распределение относительной интенсивности рассеянного излучения по направлениям. Индикатрисы для разных значений относительной энергии $y = \omega_1/(mc^2)$ первичных квантов можно рассчитать с помощью уравнения (1.23), учитывая сечение эффекта (1.14). Подобные диаграммы, рассчитанные для нескольких сильно отличающихся значений относительной энергии $y = \omega_1/(mc^2)$, показаны на рис. 1.11.

Из приведенных графиков видно, что при увеличении энергии фотонов, во-первых, сужается угловое распределение, и, во-вторых, уменьшается полное сечение рассеяния. При $y \gg 1$ (жесткое гамма-излучение) сечение рассеяния уменьшается, а диаграмма дифференциального сечения теряет симметрию и вытягивается вперед. При $y \ll 1$ (мягкие рентгеновские лучи) сечение стремится к томсоновскому пределу, и угловое распределение (индикатриса) дифференциального сечения, подобно индикатрисе томсоновского рассеяния, становится симметричной относительно плоскости $\alpha = 90^\circ$.

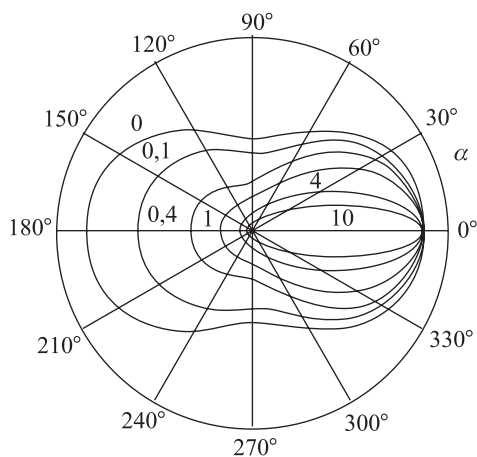


Рис. 1.11. Полярная диаграмма пространственного распределения дифференциального сечения комптоновского рассеяния неполяризованных фотонов на свободном покоящемся электроном для различных значений отношения $y = \omega_1/mc^2$ (значения указаны около кривых); α — угол рассеяния фотонов относительно направления распространения первичного фотона. График взят из статьи Митрофанова (1986)

¹⁾ См., например, Терентьев М. В. Физ. энциклопедия. Т. 2. М.: М.: «Большая Российская энциклопедия» — (1990), С. 375.

²⁾ Энергия покоя электрона $mc^2 \approx 511$ кэВ.

Таким образом, процессы комптоновского и томсоновского рассеяния кванта на покоящемся электроне переходят друг в друга при изменении частоты (или энергии) рассеиваемого излучения. Для низкоэнергетических фотонов, удовлетворяющих условию (1.16), рассеяние является преимущественно томсоновским, т. е. рассеяние рентгеновских лучей происходит без изменения длины волны, его интенсивность определяется сечением (1.15), а пространственное распределение характеризуется индикатрисой тип 0 на рис. 1.11.

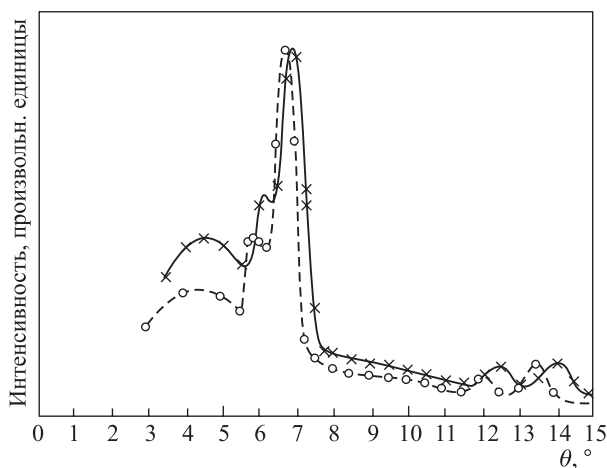


Рис. 1.12. Пример спектрального сдвига из-за эффекта Комптона при рассеянии характеристического излучения рентгеновской трубки с Mo анодом в графите. Пунктирной линией показан спектр излучения рентгеновской трубки, а сплошной линией спектр после рассеяния под углом 90° . Длина волны рассеянного излучения составила $\lambda_\theta = 0,730 \text{ \AA}$ по сравнению с длиной волны $\lambda_0 = 0,708 \text{ \AA}$ первичного излучения Mo $K\alpha$. Спектр был измерен с помощью углового сканирования монокристаллом кальцита (брэгговское отражение). По абсциссе указаны значения угла θ отражения от поверхности этого монокристалла, которые можно легко пересчитать в значения длин волн по формуле Брэгга-Вульфа, которая рассматривается далее в настоящей главе (угол θ , указанный на абсциссе, равен брэгговскому углу для формулы Брэгга-Вульфа (1.53), или половине угла θ , обозначенного как угол рассеяния на рис. 1.10). Рисунок взят из первой публикации Комптона на эту тему (Compton, 1923)

Насколько сильно эффект Комптона проявляется при исследовании веществ с помощью рентгеновских лучей? В первом исследовании этого эффекта, результаты которого были опубликованы в 1923 году (Compton, 1923), при рассеянии характеристического излучения рентгеновской трубки в графите было обнаружено заметное увеличение длины волны λ (а следовательно, энергии ω или частоты ν) фотонов в результате комптоновского рассеяния составляет около 3%, т. е. не очень большое. При подстановке энергии фотона в виде $\omega = hc/\lambda$ из формулы (1.20) можно получить изменение длины волны рентгеновских лучей $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$, вызванное комптон-эффектом:

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{mc} \cdot \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 0,0485 \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) [\text{\AA}], \quad (1.24)$$

где угол рассеяния α определяется кинематической схемой рис. 1.10. Из полученного выражения следует, что изменение длины волны $\Delta\lambda$ фотона при комптоновском рассеянии не зависит от исходной длины волны фотона. Оно целиком опреде-

ляется углом рассеяния при столкновении и достигает максимального значения $\Delta\lambda_{\max} = 0,0485 \text{ \AA}$ при обратном рассеянии (на угол $\theta = 180^\circ$), т. е. когда фотон после столкновения с электроном отлетает назад ¹⁾.

В отличие от изменения длины волны, интенсивность (дифференциальное сечение рассеяния) комптоновского рассеяния рентгеновских лучей в веществе увеличивается с ростом отношения $(\sin \alpha)/\lambda$, что подтверждается данными, показанными на рис. 1.11, а также зависит от силы, с которой рассеивающий электрон связан с атомом. Эффект комптоновского рассеяния максимален для почти свободных внешних электронов легких атомов. Вероятность эффекта возрастает с увеличением энергии излучения. Его интенсивность пренебрежимо мала при длине волны рентгеновского излучения больше 1 \AA , но уже на излучении $\text{Mo } K\alpha (\lambda = 0,71069 \text{ \AA})$ эффект Комптона можно наблюдать экспериментально. В некоторых случаях интенсивность этого эффекта становится настолько высокой, что ее необходимо учитывать при рентгеноструктурном и рентгеноспектральном анализе. Существуют специальные методы исследования структуры веществ с использованием свойств эффекта Комптона ²⁾.

1.5.1.5. Обратный комптон-эффект. Большой практический интерес представляет неупругое рассеяние фотонов на электронах, движущихся с высокими скоростями, например, в ускорителях или в космосе (см., например, Арутюнян, Туманян, 1964; Сюняев, 1986). Интересно, что при таком рассеянии может происходить так называемый обратный комптон-эффект (ОКЭ), в результате которого энергия передается от электрона фотону и длина волны рассеянного кванта становится намного меньше, чем она была у первичного до рассеяния. Результат обратного комптоновского рассеяния может очень сильно отличаться от рассмотренных только что классических случаев рассеяния фотонов на покоящемся свободном электроном. Это отличие особенно велико в случае релятивистских или ультрарелятивистских электронов.

Общий случай кинематики рассеяния при столкновении фотона и движущегося электрона изображен на схеме рис. 1.6.

Для начала рассмотрим рассеяние фотонов видимого света (энергия кванта $\omega_1 = h\nu_1 \leq 1 \text{ эВ}$) на релятивистском электроном ³⁾, обладающем большой энергией, на-

¹⁾ Указанное максимальное изменение длины волны при Комpton-эффекте ($\Delta\lambda_{\max} = 0,0485 \text{ \AA}$) при рассеянии назад в физике принято выражать в виде $\Delta\lambda_{\max} = 2\lambda_C = 2h/(m_e c)$ через физическую константу λ_C , называемую *комптоновской длиной волны* электрона. Комптоновская длина волны используется в качестве характерной меры длины для релятивистских квантовых процессов. Согласно принципу неопределенности, на расстояниях меньше этой длины частицу нельзя рассматривать как точечный объект. Из-за использования в формулах классической и квантовой электродинамики разных значений постоянной Планка, величины λ_C в этих теориях различаются между собой на 2π . Поэтому при вычислениях для электрона могут использоваться два значения длины волны: $\lambda_C \approx 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}$ или $\lambda_C \approx 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ см}$. Комптоновская длина волны точно так же определяется, например, и для протона, но из-за разницы масс она будет примерно на три порядка меньше чем у электрона.

²⁾ Вследствие зависимости интенсивности комптоновского рассеяния от прочности связи электронов в атоме и его чувствительности преимущественно к валентным электронам, исследование профилей интенсивности комптоновского рассеяния эффективно используется для изучения электронной структуры твердых тел, состояния ионов, энергии электронов и т. д. Информация, получаемая с помощью измерения эффекта Комптона в этой области, более точна, чем при брэгговском рассеянии, в силу его некогерентности и независимости от совершенства кристалла

³⁾ Релятивистскими называют частицы, движущиеся со скоростями v близкими к скорости света c . Релятивистскими электронами принято называть движущиеся электроны с энергией сравнимой с удвоенной энергией покоя, т. е. электроны с энергией $\varepsilon \geq 2mc^2$.

пример, $\varepsilon_e \geq 100$ МэВ (или $\gamma > 1 \cdot 10^2$). Этот случай соответствует условию $\omega_1 \ll \varepsilon_e$. Для простоты будем рассматривать случай лобового столкновения ($\theta_1 = \pi$). При рассмотрении целесообразно воспользоваться уже проторенным путем, который был проложен нами при знакомстве с рассеянием этого типа на покоящемся электроне.

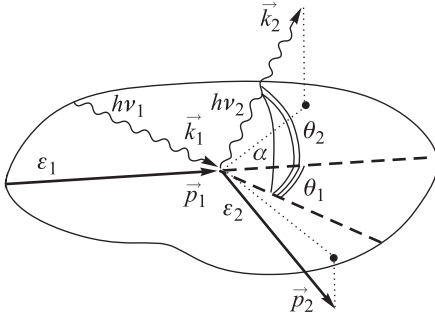


Рис. 1.13. Геометрия комптоновского рассеяния. Кривой линией обозначена плоскость столкновения (плоскость, в которой лежат направления движения первичных фотона и электрона). Сплошные прямые линии указывают направления движения электрона до и после рассеяния, а волнистые линии то же для фотона. Рассеянные фотоны и электроны имеют право распространяться под любыми углами в пределах 4π стерадиан. Начало отсчета углов для рассеяния выбрано от направления движения начального релятивистского электрона. Энергия фотона $\omega = h\nu$ и электрона ε до и после рассеяния различаются подстрочными индексами 1 и 2. Импульсы фотона и электрона обозначены соответственно векторами \vec{k} и \vec{p} . Схема взята из статьи (Сюняев, 1986)

Формулы, описывающие классический комптон-эффект можно применить к рассеянию на движущемся электроне, если перейти в систему отсчета, где электрон покоится. Такой переход осуществляется с помощью релятивистского преобразования Лоренца (см., например, Потылицын, 2005). После перехода в систему координат электрона¹⁾ при выбранных параметрах электронов и фотонов энергия фотона здесь тоже будет намного меньше энергии электрона, но уже энергии покоя, что можно выразить соотношением

$$h\nu'_1 = \gamma h\nu_1(1 + \beta) \approx 2\gamma h\nu_1 \ll mc^2, \quad (1.25)$$

где ν_1 и ν'_1 обозначают частоту рассеиваемого фотона соответственно в лабораторной и штрихованной системах координат, $\beta = v/c$ — скорость электрона в единицах скорости света (для релятивистского электрона $\beta \approx 1$), а величина γ обозначает релятивистский фактор Лоренца $\gamma = 1/\sqrt{1 - (v/c)^2}$. Соотношение (1.25) соответствует условию (1.16), означающему, что мы имеем дело с классическим случаем томсоновского рассеяния, в котором частота фотона ν'_1 при рассеянии не меняется, а дифференциальное сечение описывается выражением (1.13), но с углом рассеяния α' , т. е.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_e^2 (1 + \cos^2 \alpha'), \quad (1.26)$$

приводящему к полному сечению, равному σ_T из (1.15). Для описания изменения частоты при Комптон-эффекте в системе покоя электрона применима классическая формула (1.20), но с энергией первичного фотона в виде (1.25), т. е. умноженной на

Здесь m является массой покоя электрона. Если $\varepsilon \gg 2mc^2$, то такой электрон называют ультрарелятивистским. Для характеристики энергии быстрых электронов обычно используют безразмерный параметр γ , называемый *релятивистским лоренц-фактором*, определяемый, как $\gamma = 1/\sqrt{1 - (v/c)^2} = \varepsilon/(mc^2)$, который указывает величину отношения полной энергии электрона к его энергии покоя. Очевидно, что для релятивистских электронов лоренц-фактор γ должен быть не менее 2, а если величина γ намного больше 2, то электроны, характеризуемые этой величиной, являются ультрарелятивистскими. Чтобы понимать, о каких энергиях идет речь, вспомним, что энергия покоя электрона $mc^2 = 0,5110034$ МэВ. То есть релятивистскими считаются электроны начиная с энергии порядка 1 МэВ и выше.

¹⁾ Назовем эту систему координат «штрихованной» и будем отмечать параметры фотона, пересчитанные к этой системе координат из лабораторной системы отсчета, штрихом над соответствующими параметрами фотона.

γ , и углом рассеяния α' . При обратном переходе с помощью преобразования Лоренца в лабораторную систему координат ¹⁾, где и электрон и фотон исходно движутся, угол α' преобразуется так, что

$$\cos \alpha' = \frac{\cos \alpha - \beta}{1 - \beta \cos \alpha} \approx \frac{\gamma^{-2} - \alpha^2}{\gamma^{-2} - \alpha^2}. \quad (1.27)$$

После подстановки из (1.27) формула Комптона (1.20) и сечение (1.26) в лабораторной системе координат для рассматриваемого случая принимают вид (см. Потылицын, 2005)

$$\omega_2 \approx \omega_1 \frac{4\gamma^2}{1 + \gamma^2\alpha^2} \quad (1.28)$$

и (см., например, Потылицын, 2005; или Li et al., 2002)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4r_e^2\gamma^2 \frac{1 + (\gamma\alpha)^4}{(1 + \gamma^2\alpha^2)^4}. \quad (1.29)$$

Выражение (1.29) имеет максимум при $\alpha = 0$, т. е. вероятность излучения рассеянных фотонов максимальна в направлении распространения первичных электронов. Оказывается, что после рассеяния при лобовом столкновении с релятивистским электроном частота рассеянных фотонов становится намного больше чем у первичных ²⁾, причем рассеянные фотоны распространяются преимущественно в направлении движения первичного электрона и их излучение сосредоточено в малом конусе с углом раствора $1/\gamma$, в отличие от небольшого уменьшения частоты и почти гомогенным пространственным распределением при нормальном комптоновском рассеянии на неподвижном электроне. Это явление увеличения энергии низкоэнергетического фотона при рассеянии на релятивистском электроне ($\omega_1 \ll \varepsilon_1$) называют *обратным комптон-эффektenом* (ОКЭ).

После интегрирования выражения (1.29) по телесному углу ($d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi \cong \theta d\theta d\varphi$) получается полное сечение $\sigma = (8/3)\pi r_e^2$, соответствующее сечению классического томсоновского рассеяния (1.15). Следовательно обратный комптон-эффект, является классическим томсоновским рассеянием, но с релятивистским (доплеровским) изменением частоты рассеянного фотона в лабораторной системе отсчета. В случае низкоэнергетических фотонов и релятивистских электронов можно сказать, что в лабораторной системе координат наблюдается томсоновское рассеяние фотонов с частотой и пространственным распределением рассеянного излучения, модифицированными эффектом Доплера.

Выражение (1.29) для сечения ОКЭ является приблизительным и справедливо для $\alpha \ll 1$. Точное значение дифференциального сечения рассеяния при лобовом столкновении фотона с релятивистским электроном для любых значений угла рассе-

¹⁾ Довольно подробный вывод формул можно найти, например, в учебном пособии (Потылицын, 2005).

²⁾ Вспомним, что при данном рассмотрении мы брали электроны, характеризуемые параметром $\gamma \leq 2 \cdot 10^4$. Если рассматривать рассеяние под малыми углами θ , то увеличение частоты рассеянного фотона будет пропорционально γ^2 , и даже при $\gamma = 100$ энергия (а следовательно и частота) рассеянного фотона возрастет (а длина волны соответственно уменьшается) в десять тысяч раз!

яния α имеет вид (см. Потылицын, 2005):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} \cdot \frac{1 - \beta}{1 + \beta} \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^2 \left[\frac{1 - \beta \cos \alpha}{1 + \beta} \cdot \frac{\omega_2}{\omega_1} + \frac{1 + \beta}{1 - \beta \cos \alpha} \cdot \frac{\omega_1}{\omega_2} - \frac{(1 - \beta^2)(1 - \cos^2 \alpha)}{(1 - \beta \cos \alpha)^2} \right], \quad (1.30)$$

где $\beta = v/c$ — скорость электрона в единицах скорости света.

ОКЭ экспериментально наблюдается, и, например, является одним из важнейших механизмов формирования спектров рентгеновского и гамма-излучения астрономических объектов и обязательно учитывается при анализе этих спектров в рентгеновской астрофизике (см., например, Сюняев, в энциклопедии Физика Космоса, 1986). В начале 1960-х годов в работе Арутюнян, Туманян (1963) было дано теоретическое обоснование возможности получения пучков жестких гамма-квантов с помощью ОКЭ мощного лазерного излучения на релятивистских электронах в ускорителе. Было показано, что в результате взаимодействия импульса лазерного излучения со сгустком релятивистских электронов, из-за многократного увеличения энергии лазерных фотонов (доплеровского сдвига частоты), в области взаимодействия фотонного и электронного пучков должны возникать жесткие рентгеновские лучи, которые можно обнаружить рентгеновскими детекторами. Этот эффект превращения видимого света в рентгеновское излучение вскоре был обнаружен экспериментально и с середины 1960-х годов широко используется для лазерной диагностики пучков релятивистских электронов и позитронов в ускорителях (см., например, Недорезов и др., 2004). В последнее десятилетие возник интерес к ОКЭ как к способу создания новых источников рентгеновских лучей на основе взаимодействия низкочастотного мощного лазерного излучения с пучком ускоренных электронов. Подобные источники будут рассмотрены в гл. 2.

Естественно, обратный эффект Комптона наблюдается не только при лобовом столкновении, но и при любом угле встречи фотона с релятивистским электроном. Кинематическая схема именно такого взаимодействия изображена на рис. 1.13. В общем случае в обозначениях рис. 1.13 энергия рассеянного при ОКЭ связана с энергией первичного фотона уравнением (см. Арутюнян, Туманян, 1964)

$$\omega_2 = \omega_1 \frac{1 - \beta_1 \cos \theta_1}{1 - \beta_1 \cos \theta_2 + (\omega_1/\varepsilon_1)(1 - \cos \alpha)}, \quad (1.31)$$

а частота рассеянного излучения с частотой первичного выражением (Сюняев, 1986)

$$\nu_2 = \nu_1 \frac{1 - \beta_1 \cos \theta_1}{1 - \beta_1 \cos \theta_2 + (h\nu_1/\gamma m_0 c^2)(1 - \cos \alpha)}. \quad (1.32)$$

Из этих формул легко получить выражения для частных случаев, например, для рассеяния на покоящемся электроне ($\beta = 0$)

$$\nu_2 = \nu_1 \frac{1}{1 + (h\nu_1/m_0 c^2)(1 - \cos \alpha)} \quad \text{или} \quad \omega_2 = \omega_1 \frac{1}{1 + (\omega_1/\varepsilon_1)(1 - \cos \alpha)},$$

совпадающую с формулой Комптона (1.20).

Из (1.31) следует, что максимальная энергия $\omega_{2\text{макс}}$ рассеянных γ -квантов будет наблюдаться в том случае, когда первичные электрон и фотон движутся навстречу друг другу ($\theta_1 = \pi$), а рассеянный фотон движется в направлении движения электрона ($\theta_2 = 0$, $\alpha = \pi$). Тогда с учетом того, что $\beta_1 \approx 1$, т. к. электрон ультрарелятивистский, максимальная энергия фотона, рассеянного при лобовом столкновении,

равна (Асланян, Туманян, 1964)

$$\omega_{2\text{макс}} = \frac{2\omega_1}{(1/2)(m_0c^2/\varepsilon_1)^2 + (2\omega_1/\varepsilon_1)} = \omega_1 \frac{4\gamma^2}{(1 + 4\gamma^2\omega_1)/\varepsilon_1}, \quad (1.33)$$

или для низкоэнергетических фотонов и ультрарелятивистских электронов ($\omega_1 \ll \varepsilon_1 > 10^5$ эВ)

$$\omega_{2\text{макс}} \approx 4\gamma^2\omega_1, \quad (1.34)$$

Выражение (1.31) сильно упрощается при рассеянии кванта видимого света на ультрарелятивистском электроне ($h\nu_1/\gamma m_e c^2 \ll 1$) и выглядит как

$$\omega_2 = \omega_1 \frac{1 - \beta_1 \cos \theta_1}{1 - \beta_1 \cos \theta_2}. \quad (1.35)$$

Пространственное распределение комптоновского рассеяния в штрихованной системе координат можно изобразить индикатрисой вида рис. 1.11, поскольку в этой системе координат электрон покоится. Однако, после преобразования Лоренца в лабораторную систему координат характер этой индикатрисы выглядит совершенно другим образом. Все излучение сжимается в узкий пучок с углом расходимости $1/\gamma$, направленный по импульсу релятивистского электрона.

1.5.1.6. Рентгеновская флуоресценция. Еще одним эффектом, который можно объяснить только корпускулярной природой рентгеновских лучей, является способность рентгеновских фотонов генерировать новые фотоны при столкновении с веществом, проявляющаяся в **рентгеновской флуоресценции**. При столкновении фотонов с атомами вещества может происходить частичная или полная потеря энергии фотона на возбуждение или ионизацию, как внутренних, так и внешних электронных оболочек атомов, что при определенных условиях приводит к возникновению характеристических линий вторичного рентгеновского излучения. Новое вторичное характеристическое излучение является физическим свойством материала образца и известно под названием *флуоресцентного рентгеновского излучения*. Флуоресцентное излучение возникает в результате возбуждения падающими фотонами электронов внутренних оболочек атомов мишени и последующего квантового возврата этих атомов в стабильные состояния. Переход возбужденных электронов на внутренние оболочки сопровождается испусканием фотонов с энергией характерной для атомов вещества мишени, поэтому анализ рентгеновских флуоресцентных спектров широко применяется в качестве метода элементного анализа состава веществ в химии. Более подробно физика рентгеновской флуоресценции рассматривается в § 1.5.2.

1.5.2. Коэффициент поглощения рентгеновских лучей. *Поглощение рентгеновских лучей* при прохождении через вещество является важнейшим свойством, которое неизбежно приходится учитывать при рассмотрении любых реальных процессов взаимодействия рентгеновских лучей с окружающей средой и которое можно описать физически только с точки зрения их корпускулярной природы. Поскольку коэффициент поглощения является важной характеристикой, которая используется во всех экспериментальных исследованиях веществ, а особенно в методах спектроскопии поглощения, которые рассматриваются в последней главе данной книги, то следует обсудить это свойство рентгеновских лучей более детально.

Если не вдаваться в подробности физических процессов, происходящих при поглощении рентгеновских лучей, то их поглощение количественно измеряется относительным ослаблением интенсивности пучка параллельных лучей после прохождения через элементарный слой вещества толщиной dx , как

$$dI/I = -\mu dx \quad (1.36)$$

и характеризуется величиной коэффициента поглощения μ . Знак минус при положительном коэффициенте μ указывает на то, что интенсивность лучей ослабляется. Величина μ зависит от длины волны рентгеновского излучения (или энергии фотонов) и является свойством конкретного вещества. После прохождения пучка монохроматических ($\lambda = \text{const}$) лучей с начальной интенсивностью I_0 через пластину макроскопических размеров с толщиной x , как следует из интегрирования уравнения (1.6), его интенсивность понижается до

$$I = I_0 \exp(-\mu x). \quad (1.37)$$

Величина μ в этом случае называется *линейным коэффициентом поглощения* и имеет размерность $[\text{см}^{-1}]$.

Для характеристики поглощающей способности вещества по отношению к рентгеновским лучам, кроме указанного линейного коэффициента поглощения

$$\mu = \frac{\ln(I_0/I)}{x} [\text{см}^{-1}], \quad (1.38)$$

может также использоваться *массовый коэффициент поглощения*

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} [\text{см}^2/\text{г}], \quad (1.39)$$

где ρ $[\text{г}/\text{см}^3]$ плотность вещества.

Поглощение можно также характеризовать величиной *сечения поглощения*¹⁾ σ_{abs} $[\text{см}^2]$, иногда называемой *атомным коэффициентом поглощения*, которая указывает вероятность поглощения фотонов по тому или иному механизму. В отличие от величин μ и μ_m , которые дают лишь интегральную характеристику поглощения без различия процессов, вызвавших это поглощение, сечение σ учитывает потери фотонов в каждом конкретном механизме и описывает физику вовлекаемых в поглощение процессов. При этом суммарное сечение поглощения σ_{tot} можно выразить через сумму вероятностей поглощения в разных процессах или же через сумму поглощения отдельными атомами.

Между всеми указанными характеристиками поглощения рентгеновских лучей существует вполне очевидная связь, которая для вещества, состоящего из одного сорта атомов, выражается соотношением

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \left[\frac{\text{см}^2}{\text{г}} \right] = \frac{N_A}{M} \cdot 10^{-24} \cdot \sigma \left[\frac{\text{барн}}{\text{атом}} \right], \quad (1.40)$$

где $N_A = 6,02252 \cdot 10^{23}$ *атомов/г-атом* является числом Авогадро, $M = M(^{12}\text{C}) = 12$ масса углеродного атома, σ — поперечное сечение поглощения фотона атомом, а множитель 10^{-24} связан с соотношением между единицами [барн] и $[\text{см}^2]$.

Для сложных веществ, в том числе и химических соединений, величины массового (μ_m)_c и линейного коэффициентов поглощения, а также сечения поглощения, в первом приближении могут рассчитываться как арифметическая сумма коэффи-

¹⁾ Понятие сечения применяется в физике, как мера вероятности взаимодействия элементарных частиц (в данном случае фотонов) с веществом в каком-либо конкретном процессе. Кроме понятия сечения поглощения, есть понятия сечения ядерной реакции, сечения захвата нейтронов атомом и т.п. Сечение поглощения принято измерять в единицах [барн], где 1 барн = 10^{-24} см^2 .

циентов/сечений поглощения $(\mu/\rho)_i$ входящих в него элементов умноженных на массовые/атомные доли n_i этих элементов, то есть

$$(\mu_m)_c = (\mu/\rho)_c = \sum_i n_i (\mu/\rho)_i. \quad (1.41)$$

Достоинством массового и атомного коэффициентов поглощения, по сравнению с линейным коэффициентом μ , является то, что их величины не зависят от агрегатного состояния вещества, то есть являются одинаковыми, например, для водяного пара, воды и льда.

Формула (1.37), определяющая линейный коэффициент поглощения μ через интенсивность первичного и ослабленного поглощением пучков рентгеновских лучей, объясняет и его смысл. Величина μ указывает величину обратную длине пути x рентгеновского луча в образце, на которой интенсивность луча ослабляется в $e = 2,718281828\dots$ раз. Величину $t = \mu^{-1}$ иногда, в частности в практике XAFS спектроскопии, называют *длиной поглощения*.

Длина поглощения является практически полезной характеристикой вещества для приготовления образцов в спектроскопии поглощения и дифрактометрии порошков. Экспериментально установлено, что эффекты рассеяния, отличные от поглощения рентгеновских лучей в образце минимальны, когда образец не содержит включений или пор, а частицы, из которых он состоит, имеют размер не более длины поглощения. Величину длины поглощения для любого вещества можно легко подсчитать, если известен его химический состав и плотность. Тогда, взяв для каждого химического элемента из этого состава сечения поглощения при заданной энергии излучения из таблиц (например, Creagh and Hubbell, 1995), по формуле (1.41) можно подсчитать соответствующую величину μ и затем длину поглощения.

Если рассматривать процессы, вызывающие поглощение рентгеновских фотонов в веществе, то суммарное сечение поглощения σ_{tot} можно представить в виде суммы сечений этих процессов, как

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{inel}} + \sigma_{\text{pe}} + \sigma_{\text{pp}}. \quad (1.42)$$

Здесь используется приближение свободных атомов, в котором не учитывается эффект структуры вещества и взаимодействие между атомами. Такое приближение общепринято для табулирования величин коэффициентов поглощения, и, как показывает практика, вполне подтверждается экспериментом в случае нормального поглощения (рис. 1.14).

В выражение (1.42) входят сечения упругого (рэлеевского) рассеяния σ_{EL} , неупругого (комптоновского) рассеяния σ_{INEL} , фотоэлектрического рассеяния с выбиванием фотоэлектрона и испусканием вторичного (флуоресцентного) фотона σ_{PE} и сечение процесса образования электрон-позитронных пар σ_{PP} . Реальный вклад перечисленных процессов в суммарное сечение различен и зависит от типа атомов и энергии фотонов, участвующих в процессе взаимодействия. В качестве примера на рис. 1.14 показаны теоретически рассчитанные сечения рассеяния фотонов с различной энергией на атоме углерода и соответствующие экспериментально измеренные значения коэффициента поглощения.

Из графика следует, что упругое (рэлеевское) взаимодействие фотона с атомом мало меняется в широком диапазоне энергий и не приводит к поглощению, что естественно при бесконечно большой разнице масс фотона и атома. Эффект поглощения за счет образования электрон-дырочных (электрон-позитронных) пар, т.е. механизм Томпсона, начинает давать заметный вклад в поглощение только для фотонов с энергией больше 1 МэВ, которые ни в рентгеноструктурном, ни в рентгеноспектраль-

ном анализе не используются¹⁾. Сечение неупругого (комптоновского) рассеяния становится сравнимым с сечением фотоэлектронного поглощения также при довольно высокой энергии фотонов (в данном случае около 100 кэВ). Таким образом и расчеты, и эксперимент показывают, что при энергии фотонов, применяемых для рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа, их поглощение в веществе, главным образом, определяется фотоэффектом.

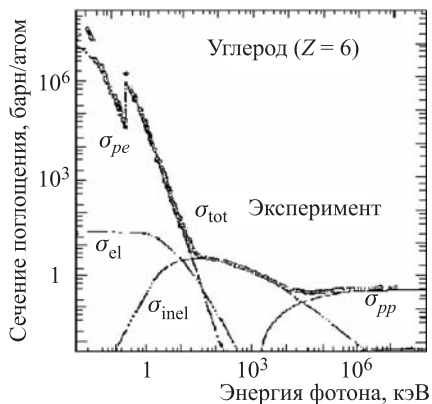


Рис. 1.14. Теоретическая зависимость сечений рассеяния фотона на свободном атоме углерода от энергии фотона в диапазоне от 10 эВ до 100 ГэВ и соответствующие экспериментально измеренные значения массового коэффициента поглощения σ_{tot} . Точки представляют экспериментальные данные, а линии результаты расчетов (см. Gerstenberg & Hubbel, 1982). [σ_{pp} — образование электрон-позитронных пар; σ_{inel} — неупругое рассеяние (эффект Комптона); σ_{el} — упругое (рэлеевское) рассеяние; σ_{pe} — фотоэффект]. Рисунок перерисован из статьи Creagh, 1995

В приведенном примере расчетное сечение фотоэлектронного поглощения в этой области энергий фотонов практически полностью совпадает с экспериментальными значениями коэффициента поглощения. На графиках экспериментального коэффициента поглощения и расчетного сечения фотоэффекта явно видны резкие разрывы, известные как *скачки поглощения*, соответствующие в данном случае энергиям фотона равным энергиям ионизации электронных оболочек²⁾ K , L_I , L_{II} и L_{III} атома углерода.

Спектры поглощения обычно измеряются либо в шкале длин волн рентгеновских лучей, либо в шкале энергий фотонов, связь между которыми определяется соотношением Планка (1.1) или уравнением (1.2). Полезно отметить, и это пригодится дальше, что для релятивистских частиц, т. е. частиц, например электронов, движущихся со скоростью сравнимой со скоростью света или всего в несколько раз меньше ее, энергия также связана с длиной волны, которой описывается движение таких частиц (волны Де Бройля). Эта связь в конечном счете полностью идентична тому, что дает соотношение Планка, но называется *соотношением Де Бройля*³⁾. Это соотношение говорит, что длина волны электромагнитного излучения, состоящего из потока фотонов, связана с его энергией уравнением:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{E_\nu} h, \quad (1.43)$$

где E_ν — энергия фотона с частотой ν , c — скорость света, h — постоянная Планка. Частицам с массой m , движущимся со скоростью v , согласно соотношению Де

¹⁾ В рентгеноструктурном и рентгеноспектральном анализе обычно применяют фотоны с энергией значительно ниже 100 кэВ. Обычно это рентгеновские лучи из диапазона длин волн 0,5–2 Å или энергий 1–30 кэВ.

²⁾ Буквами K , L , M и т. д. принято обозначать электронные оболочки (уровни), характеризующиеся квантовым числом n , равным, соответственно, 1, 2, 3 и т. д.

³⁾ Соотношение Де Бройля строго выводится из закона сохранения импульса, в отличие от соотношения Планка, которое было выдвинуто в качестве гипотезы для объяснения излучения абсолютно черного тела. Впоследствии полная справедливость гипотезы Планка была доказана Луи Де Бройлем (через 20 лет после появления работ Планка).

Бройля, соответствует волна:

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (1.44)$$

Типичные примеры спектров поглощения показаны на рис. 1.15, а, б.

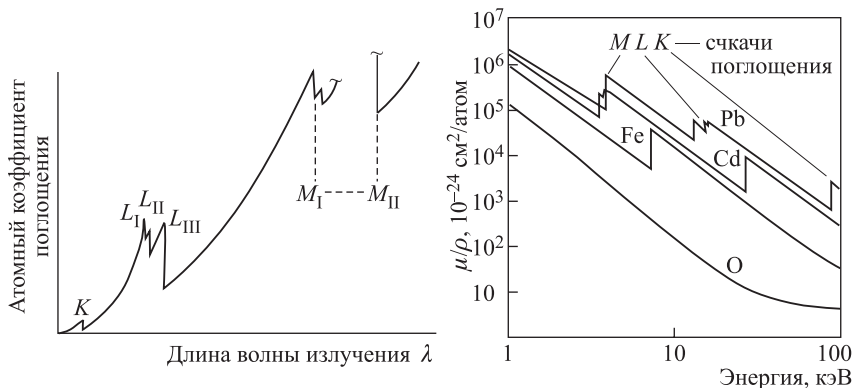


Рис. 1.15. (а) — Характерная зависимость коэффициента атомного поглощения μ (поглощение веществом, состоящим из атомов одного сорта) от длины волны рентгеновских лучей (верхний рисунок); (б) — сечение поглощения μ/ρ для нескольких химических элементов в диапазоне энергий рентгеновских лучей от 1 до 100 кэВ (в логарифмическом масштабе) — рисунок переписан из Newville, 2003)

Из рис. 1.15, б видно, что величина μ/ρ разных элементов может различаться почти на 5 порядков. На обоих рисунках присутствуют скачки поглощения, связанные с ионизацией внутренних электронных оболочек атомов. Число возможных скачков возрастает с увеличением атомного номера и для тяжелых атомов (как, например, здесь Pb) в области мягких рентгеновских лучей может наблюдаться даже M -скачок поглощения. В промежутках между крайями поглощения коэффициенты поглощения убывают с ростом энергии фотонов приблизительно пропорционально как $1/E^3$ и могут быть аппроксимированы прямыми в логарифмических координатах (то есть $\ln \mu \sim \ln E$).

Физическая природа скачков поглощения полностью объясняется и с высокой точностью теоретически описывается фотоэффектом, в результате которого при поглощении рентгеновского фотона с достаточной энергией высвечиваются серии линий флуоресцентного характеристического рентгеновского излучения (K -, L - и т. п. серии), длины волн или энергия фотонов которых являются характеристикой каждого элемента периодической таблицы и соответствуют K -, L - и т. д. скачкам поглощения. Поэтому положение скачков поглощения используется в качестве паспорта химических элементов при качественном химическом анализе веществ по спектрам поглощения.

Положение скачков поглощения для всех элементов периодической системы известно и табулировано с высокой точностью (до десятых долей процента, см., например, табл. 6.7 и ссылку в ее заголовке). Поскольку, частота характеристического излучения (или соответствующая энергия фотонов), согласно закону Мозли — открытому еще в 1913 году — пропорциональна квадрату атомного номера элемента (см. графическое представление закона Мозли на рис. 1.16), то и энергетическое положение скачков поглощения различных химических элементов определяется практически такой же зависимостью от атомного номера. Положение скачка поглощения элемента может на ~ 2 –5 эВ отличаться от энергии соответствующего флуоресцент-

ного характеристического излучения из-за влияния химической связи и окружения (химический сдвиг). В настоящее время установлено, что для реальных атомов энергии K -скачков поглощения с хорошей точностью могут быть аппроксимированы зависимостью $Z^{2,17}$. Для любого элемента с атомным номером $Z > 18$ всегда можно найти K - или L -скачок поглощения в пределах энергий рентгеновских лучей от 5 до 35 кэВ, который можно использовать для обнаружения или анализа соответствующего атома. Поэтому *спектроскопия поглощения рентгеновских лучей* многие десятилетия широко применяется в качестве аналитического инструмента в химии, материаловедении, биологии и других областях.

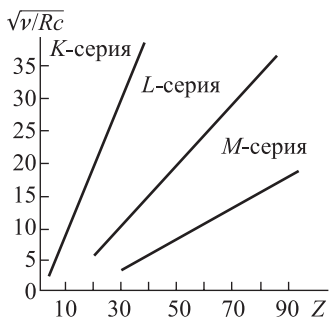


Рис. 1.16. Графическое представление закона Мозли $Z^2 \sim \nu/Rc$. Здесь ν — частота излучения (Гц), c — скорость света (м/с), R — постоянная Ридберга ($R = 10973731,77 \text{ м}^{-1}$)

Экспериментально обнаружено, что в широком диапазоне энергий E рентгеновского излучения энергетическая зависимость коэффициента поглощения в пределах **между скачками поглощения** может быть приблизительно аппроксимирована гладкой функцией

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad \text{или} \quad \frac{\mu}{\rho} \propto Z^4 \lambda^3, \quad (1.45)$$

где ρ — плотность вещества, Z — его атомный номер, A — константа, связанная с экранированием внешними электронными оболочками. Столь сильная зависимость поглощения рентгеновских лучей от атомного номера вещества и энергии (длины волны) излучения является очень выгодным свойством, благодаря которому коэффициенты поглощения разных веществ различаются на порядки величины и практически никогда не перекрываются, что позволяет по поглощению различать разные элементы при любых концентрациях.

Хотя структура вещества и химические связи, как было сказано, практически не влияют на величину коэффициентов нормального поглощения (вдали от скачков поглощения), они заметно проявляются в непосредственной близости от скачка поглощения, создавая околороговую и запоровую тонкую структуру спектров поглощения.

Тонкая структура спектров поглощения обязана своим появлением взаимодействию атомов в конденсированной среде, влияющим на релаксационные процессы, сопровождающие фотоэлектронное поглощение рентгеновских квантов. Разные по характеру эффекты фотоионизации и релаксационные процессы в возбужденном фотомом атоме схематически показаны на рис. 1.17 для случая ионизации K -оболочки.

Основным процессом в преобладающем (над прочими механизмами) фотоэлектронном механизме поглощения рентгеновских лучей, является ионизация поглощенным рентгеновским фотоном внутренних электронных оболочек атомов ¹⁾. В зависимости от энергии поглощенного рентгеновского фотона ($h\nu$ или $h\nu'$, где $h\nu > h\nu'$) выбитый с внутренней оболочки атома фотоэлектрон получает энергию, которой может хватить или только для разрыва связи электрона с электронной оболочкой его основного уровня ($E_{cb}(K)$ на рис. 1.17) и перевода его в зону проводимости. По закону сохранения энергии для варианта (б) на рис. 1.17

$$h\nu' = E_{nl} = E_{cb}(K), \quad (1.46)$$

¹⁾ В принципе, фотон может вызвать фотоионизацию любой электронной оболочки атома, но энергия рентгеновского фотона достаточно велика, чтобы вызывать фотоионизацию внутренних K и L уровней.

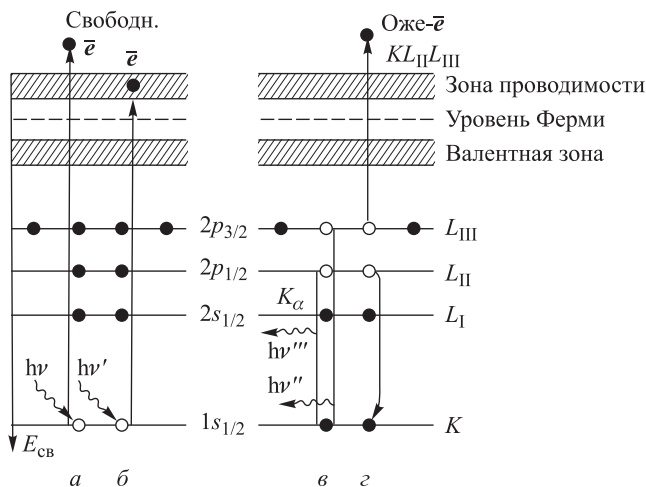


Рис. 1.17. Схема возбуждения электронных оболочек атома (а, б) при поглощении рентгеновского фотона и возможные релаксационные процессы (в, г) заполнения образовавшейся электронной вакансии. Здесь $E_{св}$ обозначает энергию связи электрона. а — фотоэлектронная эмиссия; б — рентгеновское поглощение; в — рентгеновская флуоресценция; г — оже-процесс; черные точки — электроны, светлые точки — образующиеся вакансии. (Рисунок из книги Пентин, Вилков (2003))

где E_{nl} — энергия связи электрона на ионизируемом уровне определенном квантовыми числами n и l .

Возможен случай, изображенный на рис. 1.17, а, в котором энергии фотона $h\nu$ может хватить не только для разрыва связи, но и сообщения электрону кинетической энергии

$$E_{кин} = h\nu - E_{nl} - \varphi, \quad (1.47)$$

достаточной для выброса фотоэлектрона в межатомное пространство или вообще за пределы среды (так называемая, фотоэлектронная эмиссия). Величина φ здесь представляет работу выхода для твердого тела или энергию отдачи для газа в случае эффекта фотоэлектронной эмиссии. В обоих рассмотренных случаях на ионизированной рентгеновским фотоном электронной оболочке остается электронная вакансия, которая должна быть заполнена, чтобы атом вернулся в стабильное состояние. Это заполнение может происходить посредством ряда релаксационных процессов, которые сопровождаются вторичными физическими эффектами, которые можно экспериментально зарегистрировать в среде поглотителя.

Наиболее легко наблюдаемым экспериментально эффектом, сопутствующим поглощению рентгеновских лучей, является *рентгеновская флуоресценция*. Например, если ионизированной оказалась K -оболочка, то процесс заполнения образовавшейся вакансии может происходить одним из способов, показанных на рис. 1.17, в, г. Если осуществляется переход электрона с какой-то внешней электронной оболочки на вакансию внутренней оболочки, то при этом может происходить испускание нового рентгеновского кванта, т. е. рентгеновская флуоресценция. Энергия флуоресцентного фотона отличается от энергии поглощенного кванта, и равна разности энергии связи электрона на внешнем и внутреннем уровнях. Так, например, при K -захвате по схеме рис. 1.7, в энергия флуоресцентного кванта $K_{\alpha 1}$ -излучения равна:

$$h\nu''(K_{\alpha 1}) = E_{св}(K) - E_{св}(L_{III}). \quad (1.48)$$

При переходе электрона с уровня L_{II} (рис. 1.17, в) возникает другая линия K -серии *характеристического спектра рентгеновского излучения*:

$$h\nu'''(K_{\alpha 2}) = E_{cb}(K) - E_{cb}(L_{II}). \quad (1.49)$$

В свою очередь, вакансии в L оболочке на месте ушедшего электрона заполняется в результате перехода электронов с M оболочки, создающего L серию линий рентгеновского спектра и т. д. Основная особенность возбуждения характеристических линий рентгеновского излучения состоит в том, что, если в атоме возбуждается характеристическое излучение K -серии, то одновременно возникают линии всех других возможных для данного атома характеристических серий с более низкими энергиями, т. е. L , M и т. д. Частота характеристического излучения (или энергия его фотонов) зависит от атомного номера химического элемента ¹⁾ и является его физической характеристикой (паспортом элемента), что служит основой для качественного анализа химического состава веществ методом *рентгеновского флуоресцентного анализа*.

Другой важный релаксационный процесс, сопровождающий поглощение рентгеновского фотона атомом, — это *фотоэлектронная эмиссия*. Как показано на рис. 1.17, г, возможен безызлучательный переход электрона с внешней валентной оболочки на вакансию во внутренней оболочке атома. Освобождающаяся при этом энергия, равная разности соответствующих энергий связи электрона, например $E_{cb}(K) - E_{cb}(L_{III})$ или $E_{cb}(K) - E_{cb}(L_{II})$, может привести к эмиссии электрона с одного из уровней внешней оболочки за пределы атома, например, с оболочки L_{III} , когда $E_{cb}(L_{III}) < E_{cb}(K) - E_{cb}(L_{II})$. Это так называемый *KLL-оже-процесс* ²⁾. Интересно, что кинетическая энергия $E_{кин}$ оже-электронов, выбрасываемых в межатомное пространство посредством безызлучательных оже-процессов при фотоионизации, не зависит от энергии поглощенных фотонов, так как она определяется равенством

$$E_{кин}(KL_{II}L_{III}) = E_{cb}(K) - E_{cb}(L_{II}) - E_{cb}(L_{III}). \quad (1.50)$$

Из равенства (1.50) при известной входящей в него первой разности, которую можно найти, например, из данных о характеристическом рентгеновском спектре и измеренной кинетической энергии оже-электронов, можно определить энергию связи электрона на уровнях внешней оболочки атома. Возможны также *LMM-оже-переходы*, когда заполнение вакансии, образовавшейся при рентгеновской ионизации L -оболочки, происходит в результате безызлучательного перехода электрона с M -оболочки, приводящего к выбросу оже-электрона с другого уровня той же или другой оболочки. Последний эффект имеет большую вероятность для сравнительно тяжелых атомов, поэтому в Оже-спектроскопии для обнаружения тяжелых элементов $14 \leq Z \leq 38$ обычно используют *LMM-переходы*, тогда как для анализа легких элементов ($3 \leq Z < 14$), в которых энергия переходов ниже, применяют *KLL* оже-переходы.

¹⁾ Как показано на рис. 1.6, по закону Мозли квадрат частоты определенной серии и атомный номер связаны линейной зависимостью.

²⁾ Оже-эффект, это процесс заполнения вакансии, образованной на одном из внутренних уровней энергии атома электроном с передачей безызлучательным путем выделенной при этом энергии электрону другого (выше лежащего) уровня и переводом его в возбужденное состояние. Если переданная энергия достаточна, то возбужденный электрон покидает атом и называется оже-электроном. В результате Оже-эффекта в атоме вместо одной (первичной) вакансии возникают две новые (вторичные) на более высоких уровнях энергии. Эффект называется по имени открывшего его в 1925 году французского физика П. Оже.

Рентгеновская флуоресценция и эффект Оже, как показано на рис. 1.18, конкурируют между собой в механизме поглощения рентгеновских лучей. Вероятность оже-процесса уменьшается с увеличением энергии первичного ионизирующего излучения и атомного номера Z элемента, тогда как для выхода рентгеновской флуоресценции имеет место обратная зависимость. Из практики Оже-спектроскопии (см. например, Пентин, Вилков, 2003) известно, что при энергии переходов > 10 кэВ флуоресцентное излучение преобладает над Оже-эффектом. Из рис. 1.18 видно, что сумма величин выхода рентгеновской флуоресценции и Оже-эффекта равна единице, а превышение выхода флуоресценции над выходом оже-электронов начинается с $Z \sim 34$, и для анализа элементов с атомным номером выше 34 будет эффективнее использовать рентгеновскую флуоресценцию.

Поскольку рассмотренные вторичные эффекты, сопровождающие релаксацию возбужденных поглощением атомов (рентгеновская флуоресценция, фотоэлектронная эмиссия и оже-эффект) непосредственно связаны с фотоэлектронным поглощением рентгеновских лучей, то их вероятность (интенсивность) может быть использована для оценки величины сечения поглощения.

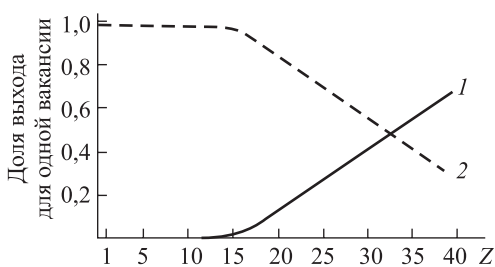


Рис. 1.18. Зависимость выходов флуоресцентного рентгеновского излучения (1) и оже-электронов (2) при ионизации K -оболочки от атомного номера Z элемента. Рисунок из книги Пентин, Вилков (2003)

1.6. О дифракции света, как «родственника» рентгеновских лучей

Дифракцией волн называется процесс огибания волной препятствия посредством формирования вторичных сферических волн в точках контакта волнового фронта с препятствием (принцип Гюйгенса). Возникающие при контакте фронта волны с единичным препятствием когерентные вторичные волны при дальнейшем распространении могут складываться и снова образовывать плоский волновой фронт, который будет отличаться от падающей волны только сдвигом фазы. Если падающая волна взаимодействует с несколькими или многими препятствиями, то дифракция всегда сопровождается интерференцией вторичных волн от разных препятствий (сложением их амплитуд с учетом разности фаз, которая зависит от разности хода от препятствия до точки сложения).

Явление дифракции свойственно всем волнам, включая электромагнитные, и особенно ярко проявляется, когда размер препятствия или отверстия, с которым взаимодействует волна, сравним с длиной волны. При размерах препятствия (или отверстия) значительно меньше длины волны оно не взаимодействует с волной и дифракции не наблюдается, первичный волновой фронт практически не испытывает возмущения и проходит не замечая препятствия. Причина возникновения дифракции была сформулирована голландским ученым Кристианом Гюйгеном (14.IV.1629–8.VII.1695) в постулате, который сегодня известен под названием *принцип Гюйгенса*: «Каждый элемент поверхности волнового фронта, достигший препятствия, является центром вторичных волн (круговых или сферических), огибающая которых становится волновым фронтом в более поздний момент времени».

Следствием дифракции света является его проникновение в область геометрической тени и нерезкость контуров теней предметов, а также появление световых полос в области геометрической тени за непрозрачными препятствиями освещаемыми пучком света. Общеизвестным примером отсутствия дифракции при большой разнице между размером препятствия и длиной волны может служить отсутствие во время шторма волн в бухте с узким входом. Причина в том, что размеры препятствия (в данном случае входа в бухту) заметно меньше длины морских волн, поэтому они «не замечают» этого входа и не создают на нем вторичных волн, которые могли бы проникнуть в бухту и создать в ней волнение.

Впоследствии принцип Гюйгенса был развит и выражен математически французским физиком Огюстом Френелем (10.V.1788–14.VII.1827), который вывел формулу для расчета интенсивности дифракции (вернее амплитуды результирующей волны) наблюдаемой в произвольной точке P (см. рис. 1.19).

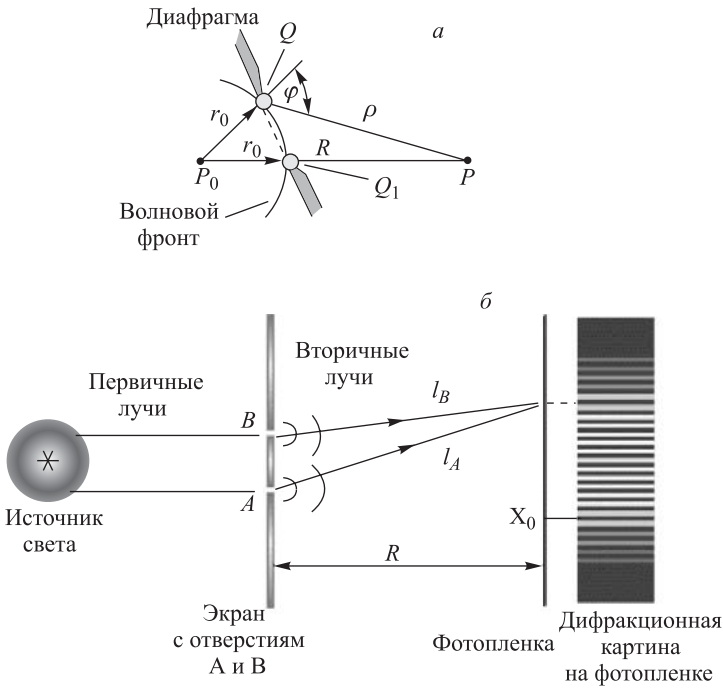


Рис. 1.19. Дифракция световой волны на одном отверстии (а) и двух узких щелях (б)

Сегодня математически описанный Френелем принцип называется *принципом Гюйгенса–Френеля*. Принцип Гюйгенса–Френеля гласит, что «все точки произвольной поверхности являются источниками вторичных сферических когерентных волн, а амплитуда колебаний волны в произвольной точке вне этой поверхности может быть получена как результат интерференции вторичных волн». На простом примере столкновения волнового фронта падающей световой волны от источника P с диафрагмой, изображенном на рис. 1.19а, источником вторичных сферических волн являются все элементы dS площади S поверхности волнового фронта, заключенной между краями диафрагмы, обозначенными точками Q и Q_1 (то есть части поверхности фронта не закрытой диафрагмой).

Аналитически принцип Гюйгенса–Френеля можно выразить формулой

$$E = \int_S K(\varphi) \frac{E_0}{\rho} \cos(\omega t - k\rho + \alpha_0) dS, \quad (1.51)$$

где E_0 — амплитуда первичной волны в точках ее фронта; φ — угол между нормалью к волновой поверхности S и направлением от ее элемента dS на точку наблюдения P ; ρ — расстояние от источников вторичных волн до точки наблюдения; α_0 обозначает начальную фазу вторичной сферической волны в момент времени $t = 0$; значения циклической частоты ω и волнового числа $k = 2\pi/\lambda$ для первичной и вторичных волн одинаковы. Коэффициент пропорциональности $K(\varphi)$ зависит от угла наблюдения φ и может быть точно определен из решения уравнений Максвелла, о которых еще не было известно во время формулировки данного принципа. Для приближенного определения коэффициента $K(\varphi)$ Френель ввел понятие зон Френеля, на которые поделил поверхность волнового фронта, излучающую вторичные волны. Размеры и форма зон Френелем выбиралась так, чтобы расстояния краев соседних зон до точки наблюдения различались на $\lambda/2$.

Несмотря на различие формы препятствий, дифракция от них имеют ряд общих особенностей.

(1) Вблизи препятствия световой пучок сохраняет структуру, заданную формой объекта, т. е. дифракционная картина подобна изображению объекта. Эту область называют **геометро-оптической или прожекторной областью**.

(2) При удалении от препятствия (увеличении расстояния ρ) границы изображения начинают расплываться, проступают полосы, **размер которых меняется** (увеличивается) с ростом расстояния. Вскоре полосы заполняют всю картину, пересекаются, образуя темные и светлые пятна, которые переходят друг в друга, меняются местами, порой весьма причудливым образом (в зависимости от формы объекта), и изображение на экране становится совершенно непохожим на изображение дифракционной картины исходного объекта. Эту область называют **областью дифракции Френеля**.

(3) С дальнейшим ростом расстояния пространственная структура дифракционной картины становится устойчивой (форма полос и пятен не меняется), а меняется только ее масштаб. Эту область называют **областью дифракции Фраунгофера**.

(4) На характер изменения дифракционной картины при одинаковой длине волны света влияет размер отверстия или расстояний между соседними препятствиями. Уменьшение отверстия приводит к более быстрому изменению структуры дифракционной картины (переход от одной области к другой) с увеличением расстояния. И наоборот, увеличение размера отверстия замедляет скорость перехода между разными областями дифракции.

Дифракционная картина в точке наблюдения зависит от расстояния ρ и должна меняться с изменением кривизны фронта первичной волны, которая определяется расстоянием z_0 от источника света до объекта. Деление типа дифракционных картин по трем характерным областям дифракции (геометрооптической, дифракции Френеля и дифракции Фраунгофера) зависит от расстояний z_0 и z_1 между дифрагирующим объектом, от длины волны излучения λ и размера (радиуса) R отверстия/препятствия, на котором происходит дифракция. В качестве количественного критерия деления случаев дифракции по областям используется величина p , равная отношению радиуса первой зоны Френеля $\rho_F = \sqrt{\lambda(z_1 \cdot z_0)}/(z_1 + z_0)$ к радиусу R отверстия/препятствия, на котором происходит дифракция. Условно считается, что область приближения геометрической оптики соответствует значениям $p \ll 1$; область дифракции Френеля имеет место при $p \approx 1$, а при $p \gg 1$ наблюдается дифракция Фраунгофера.

В рентгеновских дифракционных экспериментах чаще всего имеет место случай освещения дифрагирующих препятствий плоской волной (пучком параллельных рентгеновских лучей), т. е. когда можно предположить, что расстояние z_0 стремится к бесконечности. Тогда радиус первой зоны Френеля равен $\rho_F = \sqrt{\lambda z_1}$, а параметр $p = \sqrt{\lambda z_1}/R$. Для такого случая разные типы дифракции будут наблюдаться на расстояниях: $z_1 \ll R^2/\lambda$ — геометрическая область; $z_1 \cong R^2/\lambda$ — область дифракции Френеля; $z_1 \gg R^2/\lambda$ — область дифракции Фраунгофера.

Если для простоты оценки предположить, что рентгеновские лучи имеют длину волны $\lambda = 1 \text{ \AA}$, а дифрагирующим объектом является кубическая элементарная ячейка кристалла с ребром равным 2 \AA (т. е. $R = 1 \text{ \AA}$), то очевидно, что геометрическое оптическое изображение этой ячейки в рентгеновских лучах можно увидеть лишь на расстоянии много меньше 1 \AA от нее, т. е. реально увидеть нельзя. Область дифракции Френеля может наблюдаться лишь на расстоянии 1 \AA , т. е. почти на поверхности дифрагирующей ячейки, и единственно доступной для наблюдения областью дифракции рентгеновских лучей будет область дифракции Фраунгофера с ее свойствами, указанными в пункте (3), которая простирается практически от поверхности рассматриваемого объекта до бесконечности¹⁾. В приведенной оценке принципиально ничего не изменится, если даже рассмотреть кристалл с ребром элементарной ячейки в 10 раз больше и взять длину волны излучения вдвое короче. Всегда в рентгеновских экспериментах с дифракцией на кристаллической решетке будет экспериментально регистрироваться дифракция Фраунгофера, даже при регистрирующем устройстве расположенном почти вплотную к исследуемому объекту²⁾.

1.7. Принципы рентгеновской кристаллографии

Благодаря малой длине волны, атомы или молекулы в кристалле воспринимаются рентгеновскими лучами как сгустки электронной плотности, расположенные в узлах трехмерной дифракционной решетки, пространственные параметры которой сравнимы с длиной волны рентгеновских лучей. При столкновении с этими сгустками электронной плотности плоской электромагнитной волны падающего на кристалл рентгеновского излучения на них происходит дифракция. Согласно принципу Гюйгенса–Френеля на центрах рассеяния возникают вторичные (дифракционные) волны, которые обладают когерентностью и интерферируют между собой, образуя реально наблюдаемое интерференционное изображение образца в рентгеновских лучах в виде пространственного узора с разделенными между собой максимумами и минимумами интенсивности. Это рентгеновское дифракционное (или правильно будет сказать *интерференционное*) изображение можно зарегистрировать, например, на фотопленке, расположенной на некотором расстоянии от образца, или с помощью сканирования пространства вокруг образца детектором рентгеновских лучей. Поскольку в рентге-

¹⁾ Надо признать, что рассмотренный принцип Гюйгенса–Френеля сегодня хорош только для качественных рассуждений и понимания физического различия разных зон дифракции, как и для восстановления исторической справедливости. Но правильные количественные результаты, характеризующие взаимодействие электромагнитных волн (фотонов) с препятствиями разного рода и их дифракцию можно получить, только решая уравнения Максвелла.

²⁾ Следует подчеркнуть, что наша оценка относится лишь к рассеянию рентгеновских лучей на атомной структуре и означает только то, что нет возможности прямо получить в параллельных рентгеновских лучах оптическое изображение атомов. Это совсем не значит, что в рентгеновских лучах нельзя получить геометрические оптические фотографии. Напротив, можно получать геометрические неискаженные изображения объектов гораздо более мелких, чем в видимом свете, что является предметом рентгеновской микроскопии.

новских дифракционных измерениях на кристаллах наблюдается только дифракция Фраунгофера, то при облучении образца пучком параллельных рентгеновских лучей (вариант плоской волны) характер дифракционной картины определяется только структурой образца и не зависит от расстояния между образцом и фотопленкой или детектором. Расстояние между образцом и устройством, регистрирующим дифракционную картину (фотопленка или детектор), влияет лишь на масштаб картины. Однозначная связь между дифракционной картиной и структурой (взаимным расположением) порождающих ее центров дает предпосылки для восстановления атомной структуры кристаллических веществ по рентгеновской дифракционной картине.

В современном представлении о дифракции Фраунгофера, к которой относится измерение рентгеновских дифракционных картин, связь между дифракционным изображением и структурой порождающего объекта может быть выражена математически с помощью преобразования Фурье ¹⁾ (см., например, Васильев, 1977). Именно эта технология используется сегодня для расшифровки атомной и молекулярной структуры кристаллов по рентгеновским дифрактограммам в рентгеноструктурном анализе.

1.7.1. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах: геометрические принципы. Для рентгеновских лучей прекрасной дифракционной решеткой является кристаллическая решетка, состоящая из атомов, распределенных с трансляционной периодичностью. Дифракционная картина представляет собой набор рефлексов (максимумов интенсивности), закономерно возникающих в зависимости от длины волны рентгеновских лучей и параметров кристаллической решетки. Эксперимент по измерению дифракции рентгеновских лучей схематически сходен с тем, что показано на рис. 1.19, б, но вместо источника света используется источник рентгеновских лучей, а на месте дифракционного экрана устанавливается исследуемый кристалл.

Надо сразу отметить, что при физико-математическом описании дифракции рентгеновских лучей используется много специальных понятий и определений, как из физики рентгеновских лучей, так и из кристаллографии, с которыми можно подробно познакомиться, например, в книгах Джеймс (1950), Асланов и Треушников (1985) или Ашкрофт и Мермин (1979) гл. 4–7. Постепенно в данной главе мы объясним большинство из этих понятий, но для начала важно договориться об основных терминах, которые будут далее постоянно использоваться.

Во-первых, будем обозначать направления падающего и рассеянного лучей соответственно с помощью параллельных им направляющих векторов \vec{s}_0 и \vec{s} , длины которых одинаковы (т. е. рассматриваемое нами рассеяние происходит без изменения длины волны λ или энергии E рентгеновских лучей). Направление рассеяния рентгеновских лучей обычно отсчитывается относительно направления первичного луча и измеряется углом 2θ . Плоскость, в которой лежат первичный и рассеянный лучи или их направляющие векторы будем называть *плоскостью рассеяния* или *плоскостью дифракции*.

Для сокращения записей в формулах будем пользоваться вектором \vec{S} , называемым *дифракционным вектором*, который равен разности направляющих векторов падающего и рассеянного лучей, т. е. $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$. Из этого определения понятно, что при фиксированном положении первичного луча и возможности рассеяния в любых направлениях (т. е. когда угол 2θ может принимать любые значения от 0 до

¹⁾ Впервые технику анализа структуры кристаллов с помощью рядов и интегралов Фурье ввел немецкий физик Пауль Эвальд при создании им первой теории дифракции рентгеновских лучей в кристаллах.

$\pm 180^\circ$) дифракционный вектор может меняться непрерывно (в смысле **недискретно**), принимая любые значения, допускаемые формулой его определения.

1.7.1.1. Рентгеновская дифрактометрия: уравнения Лауэ. Экспериментальной базой, поставляющей данные для рентгеноструктурного анализа является рентгеновская дифрактометрия, которая с помощью определенных технических средств, опираясь на теорию рентгеновской кристаллографии, обеспечивает количественное измерение дифракционных картин. Основой для рентгеновской дифрактометрии являются уравнения Лауэ, которые определяют связь между геометрией элементарной ячейки кристалла и трехмерным распределением интерференционных максимумов, возникающих в результате дифракции

$$\left. \begin{aligned} (\vec{a}, \vec{s} - \vec{s}_0) &= H\lambda \\ (\vec{b}, \vec{s} - \vec{s}_0) &= K\lambda \\ (\vec{c}, \vec{s} - \vec{s}_0) &= H\lambda \end{aligned} \right\}, \quad (1.52)$$

где λ обозначает длину волны рентгеновских лучей, а векторы, образующие скалярные произведения, являются векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ трансляций кристаллической решетки и единичными векторами \vec{s} и \vec{s}_0 . Условия дифракции Лауэ (1.52) можно записать также в более привычном для оптики представлении через волновые векторы

$$\left. \begin{aligned} (\vec{a}, \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}) &= H \\ (\vec{b}, \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}) &= K \\ (\vec{c}, \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}) &= H \end{aligned} \right\} \quad \text{или} \quad \left. \begin{aligned} (\vec{a}, \vec{k} - \vec{k}_0) &= H \\ (\vec{b}, \vec{k} - \vec{k}_0) &= K \\ (\vec{c}, \vec{k} - \vec{k}_0) &= H \end{aligned} \right\}, \quad (1.52')$$

где \vec{k} и \vec{k}_0 волновые векторы соответственно падающей и дифрагированной волн, модули которых $|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = 1/\lambda$, а взаимная ориентация определяется углом 2θ между их направлениями. Согласно уравнениям (1.52) или (1.52'), условием возникновения интерференционных максимумов при рассеянии рентгеновских лучей монокристаллом является целочисленность в этой системе уравнений коэффициентов H, K, L , которые называются *индексами интерференции* и имеют непосредственное отношение к индексам Миллера (hkl), определяющим кристаллографические плоскости в решетке кристалла.

Приведенные выше уравнения, описывающие связь рентгеновской дифракционной картины с кристаллической решеткой, были выведены и опубликованы Максом фон Лауэ вскоре после того как он с сотрудниками экспериментально впервые обнаружили эффект дифракции рентгеновских лучей в кристаллах (Laue, 1912). Следует подчеркнуть, что в опубликованной Лауэ теории геометрической дифракции рассматривалась именно дифракция волн рентгеновского излучения на узлах регулярной структуры кристалла и последующая интерференция возникших вторичных дифракционных волн. Полученная Лауэ теория одинаково адекватно описывает геометрию дифракции для случаев полихроматического и монохроматического излучения.

1.7.1.2. Рентгеновская дифрактометрия: уравнение Брэгга–Вульфа. Упрощенный подход к интерпретации геометрии рентгеновских дифракционных картин от монокристаллов, основанный на рассмотрении кристалла, как совокупности периодически повторяющихся плоскостей, был использован годом позже выхода публикации Лауэ английскими физиками Уильямом Лоуренсом Брэггом и Уильямом Генри Брэггом (Bragg & Bragg, 1913) и независимо российским кристаллографом, профессором Московского университета, Георгием Викторовичем Вульфом (Wulf, 1913). В этих работах дифракция рентгеновских лучей в кристалле рассмотрена с упрощенных

позиций, как отражение монохроматической рентгеновской волны от стопки атомных плоскостей и интерференции отраженных волн (см. рис. 1.20).

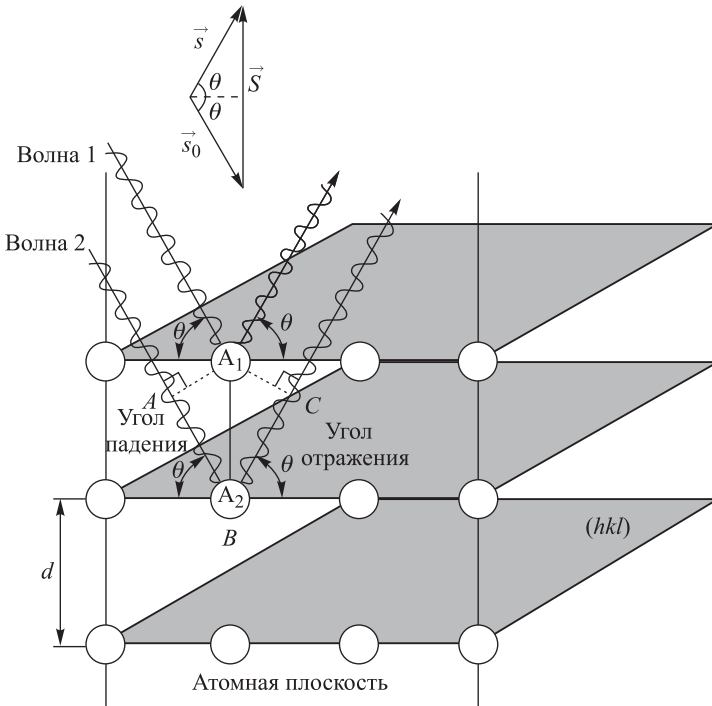


Рис. 1.20. Схема дифракции монохроматической рентгеновской волны на атомных плоскостях кристалла (к выводу формулы Вульфа–Брэгга). Разность хода волновых потоков 1 и 2, равная $AB + BC$, определяет усиление или погасание суммарной рассеянной волны. Если эта разность равна целому числу длин волн, то наблюдается максимум интенсивности результирующей отраженной волны. Для монохроматической волны величина разности хода может регулироваться величиной угла θ , который в случае возникновения максимума отражения называется брэгговским углом. Вверху показана векторная схема, определяющая смысл направляющих векторов первичного \vec{s}_0 и рассеянного \vec{s} лучей, а также вектора их разности $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$, который в общем случае рассеяния называется *дифракционным вектором*

Если монохроматические рентгеновские лучи падают на ряд атомных плоскостей кристалла, проходят сквозь них и отражаются каждой плоскостью, как показано на рис. 1.20, то отраженные когерентные лучи, складываясь с учетом разности фаз, могут давать интерференционные максимумы только при условии, что разность их путей до точки наблюдения равна целому числу длин волны. Это геометрическое условие возникновения интерференционного максимума выражается формулой Брэгга–Вульфа

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (1.53)$$

где λ длина волны рентгеновских лучей, d_{hkl} расстояние между кристаллографическими плоскостями с индексами Миллера¹⁾ (hkl) , θ_{hkl} обозначает угол падения рентгеновских лучей на данную кристаллографическую плоскость и угол отражения

¹⁾ Понятие об индексах Миллера дается в следующем параграфе.

от нее, n — положительное целое число, которое определяет число длин волн, укладывающееся на длине разности хода лучей, отраженных двумя соседними плоскостями, и называется *порядком отражения*. Угол θ_{hkl} при выполнении условия (1.30) называют *брегговским углом* или *углом брегговского отражения*.

Условие Брэгга позволяет определять межплоскостные расстояния d в кристалле, так как длина волны монохроматического излучения λ обычно известна с высокой точностью, а углы отражения θ достаточно точно можно измерять экспериментально. И наоборот, с помощью кристалла с известными параметрами ячейки можно получить из полихроматического спектра пучки монохроматических рентгеновских лучей с известной длиной волны, что используется для монохроматизации рентгеновских лучей с помощью кристаллов монохроматоров.

Если посмотреть на простую формулу (1.53) и рис. 1.20 внимательно, то легко сделать несколько любопытных и важных заключений.

Первое заключение касается того, что формула (1.53) является частным одномерным случаем уравнений (1.52) и может быть легко получена из них путем перехода к одномерному случаю и заменой скалярных произведений векторов их тригонометрическими выражениями. Этот факт был отмечен самими авторами формулы (1.53) в их оригинальных публикациях.

Во-вторых, если на середине между атомными плоскостями, изображенными на рисунке, поставить плоскости с такими же и так же расположенными атомами, то на этих новых промежуточных плоскостях произойдет рассеяние равной силы, но его фаза будет сдвинута на π относительно отражения от уже рассмотренной системы плоскостей, и новое отражение проинтерферирует с уже существующими так, что погасит его полностью. Отсюда следует, что d в формуле (1.53) может означать расстояние только между *примыкающими* плоскостями¹⁾.

Третье интересное заключение получается, если рассмотреть рассеяние от плоскостей с промежутком меньше $\lambda/2$. В этом случае уравнение (1.53) вообще не имеет решения ни для какого порядка отражения, так как синус не бывает больше единицы. Получается, что при длине волны излучения больше двойного промежутка между примыкающими друг к другу плоскостями никаких дифракционных максимумов не возникает. Это объясняет тот факт, что видимый свет прямо проходит через вещество, например, через прозрачный кристалл кварца, не замечая его атомного строения, в то время как рентгеновские лучи поражают дифракционную картину от этого кристалла. Отсюда же следует вывод о предельном пространственном разрешении структуры кристалла $d_{\min} \geq \lambda/2$, которое можно получить в методе измерения дифракции рентгеновских лучей²⁾.

¹⁾ Этот вывод показывает неверность попыток, которые иногда предпринимаются, объяснить возникновение высших порядков отражения в формуле Брэгга–Вульфа отражением от плоскостей разделенных одной, двумя и так далее плоскостями! На самом деле при измерениях на монохроматическом излучении первый порядок отражения означает, что разность хода лучей отраженных соседними плоскостями равна одной длине волны, для отражения второго порядка эта разность составляет две длины волны, и так далее.

²⁾ Данный вывод является предостережением, что надо быть осторожным с использованием длинноволнового излучения для рентгеновских дифракционных исследований кристаллических веществ. Известно (см. формулу (1.82)), что отражательная способность кристалла пропорциональна λ^3 при дифракционных измерениях на монохроматическом рентгеновском излучении и даже λ^4 при измерениях на полихроматическом излучении (4.59). Это подталкивает к использованию более длинноволнового излучения, чтобы увеличить яркость дифракционной картины от слабо рассеивающих кристаллов. Платой за повышение яркости дифракционной картины может стать то, что разрешающая способность измерений станет слишком низкой,

Наконец, из формулы Брэгга–Вульфа следует еще один неприятный вывод. Наличие в ней числа n указывает на то, что при измерении брэгговского отражения от плоскостей с промежутком d_{hkl} на полихроматическом излучении под одним и тем же углом θ_{hkl} кроме отражения первого порядка на длине волны λ одновременно будут наблюдаться отражения высших порядков на длинах волн λ/n , если такие длины волн присутствуют в спектральной полосе. Таким образом, при дифракционных измерениях на «белом» излучении зарегистрированные рефлексы могут быть наложением нескольких отражений с кратными длинами волн. Этот эффект, известный как *энергетическое наложение* или *наложение гармоник*, делает очень трудной задачу определения абсолютных значений межплоскостных расстояний и периодов элементарной ячейки по измерениям на полихроматическом излучении. Наложение гармоник также является большой проблемой для определения действительной интенсивности, пораженных этим эффектом рефлексов, и сильно осложняют получение монохроматических лучей из непрерывного излучения с помощью кристаллов монохроматоров.

Уравнение (1.53), благодаря своей простоте и применимости, как к монокристаллам, так и поликристаллам, стало основным условием для наблюдения рентгеновских дифракционных отражений от кристаллических веществ, а рентгеновские лучи, благодаря ему, стали главным инструментом для определения структуры кристаллов. Это же условие является основой для работы с рентгеновскими кристалл-монохроматорами и основным уравнением для рентгеновской дифрактометрии.

1.7.2. Кристаллическое пространство, решетка дифракционного изображения и обратная решетка. Закономерность расположения атомов (молекул) в кристалле описывается пространственной решеткой, с которой тесно связано описание кристаллического пространства и его симметрии. Понятие решетки здесь не ограничивается пересечением периодически расположенных стержней или прутьев, а рассматривается математически. Решетку в общем смысле следует понимать как бесконечное регулярное расположение одинаковых объектов, которое характеризуется тем, что расстояние между соседними объектами вдоль любой данной прямой одинаковы. При этом объекты могут быть любой сложности, т.е. могут обладать своей структурой. Кристаллическое пространство может быть получено с помощью узловых рядов (см. рис. 1.21), образующих узловые сетки, из которых формируется трехмерная решетка.

Узловой ряд показывает физически эквивалентные (*гомологичные*) точки периодически повторяющегося объекта решетки вдоль данного направления в простран-

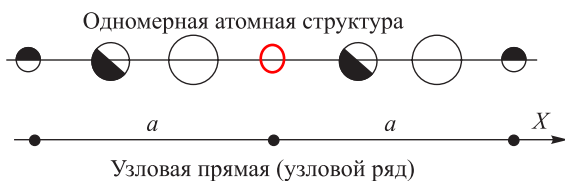


Рис. 1.21. Схематическое изображение одномерной периодически повторяющейся атомной структуры, состоящей из трех сортов атомов, и соответствующей этой структуре узловой прямой (решеточной функцией), характеризующей ее периодичность

и некоторые или многие атомные плоскости (hkl) кристалла, имеющие $d_{hkl} < \lambda/2$, будут исключены из измерений, набор дифракционных данных будет сильно обрезанным, а результаты рентгеноструктурного анализа либо ошибочными, либо обладающими недостаточным пространственным разрешением, чтобы различить мелкие детали строения исследуемого вещества.

стве. Кратчайшее расстояние a между этими гомологичными точками (узлами)¹⁾ в узловом ряду называется длиной *трансляции* (переноса) или *периодом идентичности*.

Узловой ряд математически можно представить в виде *решеточной функции*, состоящей из множества дельта-функций, расположенных на равном расстоянии одна от другой на одной линии. Именно узловые ряды определяют периодичность кристаллического пространства в данном направлении. Пересечение двух систем узловых рядов с трансляциями a_1 и a_2 образует плоскую *узловую сетку* или *узловую плоскость*. Узловую сетку также можно образовывать бесконечным трансляционным повторением параллелограммов, которые называются *элементарными ячейками* решетки. Пересечение множества возможных узловых сеток или узловых рядов образует трехмерное *кристаллическое пространство*.

Несмотря на то, что в узлах сеток кристаллического пространства могут находиться сложные объекты, например большие молекулы, геометрическая кристаллография интересуется главным образом геометрией расположения узлов этого пространства, для анализа и описания которой разработана точная и очень эффективная теория симметрии кристаллов (см., например, Егоров-Тисменко и Литвинская, 2000). Для рентгеноструктурного анализа, напротив, главный интерес представляют детали строения атомной структуры, но для исследования этого строения рентгеноструктурный анализ активно использует математический аппарат геометрической кристаллографии и понятия кристаллического пространства, в котором располагаются исследуемые атомные структуры. Поэтому, рассматривая методы дифракционных исследований структуры веществ с помощью синхротронного излучения, мы будем постоянно сталкиваться, пусть не со всеми, но с некоторыми понятиями из кристаллографии, и чтобы читатель не испытывал трудностей, целесообразно перечислить минимальный необходимый набор сведений из кристаллографии.

1.7.2.1. Важные термины и условности кристаллографии.

1. Не все точки кристаллического пространства одинаковы.
2. Кристаллическое пространство однородно, т. е. в нем всегда есть шар достаточного радиуса R , такой, что внутри него найдется хотя бы одна точка, гомологичная наперед заданной точке. Этот шар называется *шаром однородности*.
3. Кристаллическое пространство дискретно, т. е. существует по крайней мере одна его точка, вокруг которой можно описать шар радиуса r , внутри которого не будет ей гомологичных (кроме нее самой). Такой шар называют *шаром дискретности*.
4. *Элементарной ячейкой кристалла* называют его мельчайшую часть, обладающую всеми свойствами данного кристалла, из которой бесконечным трансляционным повторением образуется кристаллическое пространство (или, другими словами, кристаллическая решетка). В самом общем случае элементарная ячейка имеет форму параллелепипеда (так как кристаллическая решетка образуется тремя системами узловых сеток, составленных из параллелограммов).
5. Для простоты описания решетки в общем случае в кристаллографии пользуются неортогональными системами координат, оси которых совпадают с ребрами элементарной ячейки кристаллической решетки.

¹⁾ Надо четко понимать, что рассматриваемое нами понятие решетки является лишь математическим описанием периодичности расположения гомологичных объектов. Поэтому в узлах (геометрических точках) этой решетки совсем необязательно должны быть атомы, как это показано на рисунке. Вокруг узла могут располагаться, например, атомы молекулы, а сам узел будет находиться между этими атомами. Достаточно легко придумать решетку, описывающую периодичность пространства, в узлах которой не будет находиться ничего!

6. Базис элементарной ячейки определяется длиной трех ребер a , b , c , образующих параллелепипед элементарной ячейки и правовинтовую тройку векторов, и углами α , β , γ между парами этих ребер. По договоренности, углы элементарной ячейки принято обозначать так, что если ребра a , b , c выходят из одной точки, то угол α является углом между двумя ребрами, исключая ребро a , т.е. между b и c , угол β является углом между двумя ребрами, исключая ребро b , т.е. между a и c , а γ является углом между оставшейся парой ребер, в которую не входит c , т.е. между a и b .

7. Параметры элементарной ячейки характеризуются длинами ее ребер a , b , c , измеряемыми обычно в единицах [Å], углами α , β , γ в единицах [°] и объемом ячейки $V_{\text{яч}}$ в единицах [Å³].

8. В силу эквивалентности точек узловых рядов, образующих узловые плоскости, любой из узлов может быть выбран за начало отсчета для описания кристаллической решетки без влияния на результат. В то же время, положение любого узла в кристаллической решетке относительно начала отсчета в системе координат ее базиса можно определить радиус-вектором $\vec{R} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$, где, в силу выбора системы координат и определения понятия решетки, этот вектор может принимать только определенные дискретные значения, а коэффициенты h , k , l могут быть лишь целыми числами (как положительными так и отрицательными, в зависимости от положения узла относительно начала отсчета).

9. Для общности описания и математических расчетов в кристаллографии в качестве мер длины обычно используют единицы, равные длинам ребер ячейки, и с помощью этих единиц определяют координаты точек, направлений и положение плоскостей (плоских узловых сеток) в решетке. При подобном выборе шкалы координатных осей координаты любого узла в кристаллической решетке будут определяться просто целыми числами h , k , l , которые в кристаллографии называют *индексами Вейса* и при обозначении координат узлов записывают без разделения запятыми и без каких-либо скобок, т.е. просто hkl .

10. Направления узловых прямых (а другие прямые в кристаллической решетке быть не могут по определению) задаются индексами Вейса $[hkl]$ ближайшего к началу отсчета узла решетки, через который данная прямая проходит, но для того чтобы было понятно, что эти индексы относятся к координатам прямой, их заключают в квадратные скобки. Таким образом, например, индексами базисного ребра a будут $[100]$, индексами ребра b $[010]$ и индексами ребра c $[001]$. Из условия определения координат по ближайшему узлу следует, что индексы прямой должны быть взаимно простыми целыми числами, т.е. *у индексов Вейса не должно быть общего множителя*.

11. Положение узловых плоскостей в кристаллической решетке (часто называемых *кристаллографическими плоскостями*) определяется с помощью *индексов Миллера*, которые обозначаются теми же буквами (hkl) , но заключенными в круглые скобки. Определение индексов Миллера, используемых в кристаллографии, не столь очевидно, как определение координат узлов или прямых. Для нахождения индексов (hkl) какой-либо узловой плоскости определяют сколько единиц p_1 , p_2 , p_3 эта плоскость отсекает на осях координат, а затем вычисляют индексы Миллера отношением целых чисел обратных единицам p_1 , p_2 , p_3 , как $h : k : l = (1/p_1) : (1/p_2) : (1/p_3)$. Для определения индексов берется ближайшая к началу координат узловая плоскость из всего набора параллельных плоскостей, поэтому общий множитель у индексов (hkl) сокращается, и вся система параллельных узловых плоскостей маркируется одними

и теми же индексами¹⁾). Отрицательные значения индекса указывают с помощью черты над этим индексом. Очевидно, если узловая плоскость параллельна одной из осей координат, то она пересекает эту ось в бесконечности и индекс по этой оси будет равен нулю.

1.7.2.2. Решетка дифракционного изображения и обратная решетка. Рассмотренные выше уравнения Лауэ и уравнение Брэгг–Вульфа позволяют экспериментально по наблюдению дифракции рентгеновских лучей определить геометрию кристаллического пространства, т.е. определить элементарную ячейку, повторением которой это пространство построено. С их помощью можно вычислять периоды идентичности узловых сеток. Для этого достаточно измерять брэгговские углы θ . Но возникает вопрос — как измерить эти углы, если нельзя визуально увидеть отражающие кристаллографические плоскости, а тем более найти минимальный угол между лучом и этой плоскостью. Для измерения углов между лучом и плоскостью проще всего определять угол между лучом и вектором нормали к плоскости. Поэтому в рентгеновской кристаллографии принято характеризовать атомные плоскости кристаллической решетки векторами их нормалей, что серьезно упрощает рассмотрение дифракции рентгеновских лучей в кристалле. Но такой подход, в конце концов, приводит к необходимости прибегать к понятию *обратной решетки*, образованной этими нормальями. Обратная решетка широко используется в рентгеновской кристаллографии и без представления о ней почти невозможно обойтись даже при чтении научной литературы по структурному анализу или рентгеновской дифрактометрии. Поэтому попытаемся привести основные понятия о ней с помощью интерпретации рентгеновской дифракционной картины. Для этого рассмотрим отражение рентгеновских лучей от произвольной системы атомных плоскостей с индексами (hkl) согласно схеме показанной на рис. 1.20.

Будем указывать направление рентгеновских лучей с помощью некоторых направляющих векторов, параллельных этим лучам, например, \vec{s}_0 (направление падающего луча) и \vec{s} (направление отраженного луча), как это изображено на векторной диаграмме вверху рис. 1.20. Поскольку при дифракции и отражении длина волны лучей не меняется, то длина этих векторов должна быть одинакова, хотя для определения направлений ее абсолютное значение роли не играет.

Из рассмотрения векторной схемы рис. 1.20 легко понять, что при зеркальном отражении рентгеновского луча от плоскости, когда угол падения равен углу отражения, вектор разности направляющих векторов отраженного и падающего лучей $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$ оказывается нормалью к отражающей плоскости. Если в качестве направляющих выбраны единичные векторы $|\vec{s}| = |\vec{s}_0| = 1$, то можно также заметить, что модуль вектора разности $|\vec{S}| = |\vec{s}| \sin \theta + |\vec{s}_0| \sin \theta = 2 \sin \theta$, где брэгговский угол θ измеряется половиной угла между направлениями падающего и отраженного лучей,

¹⁾ Такой способ определения индексов плоских узловых сеток на первый взгляд кажется причудливым. Чего проще, например, определять плоскость с помощью координат трех точек, отсекаемых ей на осях? Но подход с использованием индексов Миллера для маркировки кристаллографических плоскостей сильно облегчает геометрические вычисления углов между плоскостями или плоскостью и прямой в кристаллографии. Оказывается, что индексы Миллера данной плоскости равны индексам Вейса для прямой, перпендикулярной к этой плоскости. То есть в кристаллографии положение узловых плоскостей фактически определяется направлением их нормалей. Способ маркировки узловых плоскостей индексами Миллера и их связь с индексами нормалей впоследствии оказался очень удачным для рентгеновской кристаллографии, где используется понятие *обратной решетки*, позволив маркировать векторы и узлы обратной решетки индексами совпадающими с индексами Миллера в соответствующей ей кристаллической решетке (см. следующий параграф).

и может входить в формулу Брэгга (1.53). В результате при отражении от стопки параллельных плоскостей, разделенных промежутками d_{hkl} , интерференционный максимум будет наблюдаться при условии

$$|\vec{S}| = |\vec{s} - \vec{s}_0| = \frac{n\lambda}{d_{hkl}}. \quad (1.54)$$

Из полученного выражения видно, что вектор $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$, называемый *дифракционным вектором*, не только несет информацию о пространственной ориентации отражающей атомной плоскости кристалла, но и содержит сведения о величине периода идентичности отражающих плоскостей.

Как мы говорили выше, направляющие векторы отраженного и падающего лучей могут иметь любую длину, главное, чтобы их длины были одинаковы. Если выбрать эти векторы так, что $|\vec{s}| = |\vec{s}_0| = 1/\lambda$, то вектор их разности $\vec{H} = \vec{s} - \vec{s}_0$ опять будет перпендикулярен отражающей плоскости, но его модуль уже не будет зависеть от длины волны рентгеновских лучей, а будет определяться лишь величиной межплоскостного расстояния в кристаллической решетке

$$|\vec{H}_{hkl}| = |\vec{s} - \vec{s}_0| = \frac{n}{d_{hkl}}. \quad (1.55)$$

Множество векторов, построенных подобным образом, т. е. путем вывода в отражающее положение всех плоскостей кристаллической решетки, укажет множество точек, образующих пространственную решетку однозначно связанную с кристаллической решеткой, но в которой величина периодов идентичности обратна величине межплоскостных расстояний в исходной решетке кристалла. Такую решетку, отштампованную векторами H_{hkl} , называют *решеткой дифракционного изображения* кристалла.

Число точек (узлов) решетки дифракционного изображения ограничено числом возможных для измерения брэгговских отражений и всех доступных гармоник. Это число ограничено физическими параметрами дифракционного эксперимента, поэтому решетка дифракционного изображения не бесконечна, как положено решетке по ее математическому определению. Узлы решетки дифракционного изображения маркируются индексами породивших их плоскостей исходной решетки кристалла, но с той особенностью, что эти индексы hkl , называемые *индексами интерференции*, в отличие от индексов Миллера, могут иметь общий множитель, что обусловлено наличием коэффициента n — порядка отражения в выражении (1.55). Такая трехмерная решетка жестко связана с кристаллом и следует любому повороту или переносу кристалла.

Базис решетки дифракционного изображения можно связать с исходной решеткой, определив направления базисных векторов новой решетки по перпендикулярным базисным граням элементарной ячейки кристаллической решетки, а модули базисных векторов определяются тем же образом, как и $|\vec{H}_{hkl}|$, т. е. как величина обратная межплоскостному расстоянию. Если с помощью найденного трехмерного базиса продолжить решетку изображения на бесконечность, то получится *обратная решетка кристалла*.

Свойства обратной решетки проще всего узнать, построив ее для наиболее общего случая — для кристалла с триклинной элементарной ячейкой, определенной базисом a, b, c с углами α, β, γ . Для построения обратной решетки надо определить ее базисные векторы. Так как обратная решетка связана с кристаллической решеткой, то ее базисные ребра и углы принято обозначать теми же значками, но помеченными звездочками, т. е. базис обратной решетки будет характеризоваться ребрами a^*, b^*, c^* и углами $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$. Поскольку понятие обратной решетки в нашем случае вызвано

необходимостью интерпретации дифракции рентгеновских лучей в кристалле, то воспользуемся условием $\vec{H} = \vec{s} - \vec{s}_0$ возникновения дифракционных максимумов от граней элементарной ячейки кристалла и найдем узел обратной решетки соответствующий, например, базисной плоскости (100) прямой ячейки рис. 1.22.

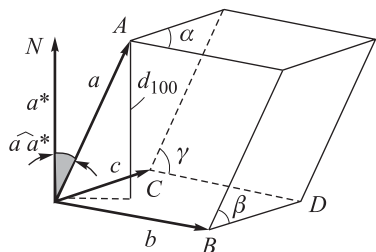


Рис. 1.22. Схема построения обратной ячейки для триклинной элементарной ячейки кристалла с ребрами a, b, c

Для построения проведем вектор нормали ON к плоскости $OBDC$ элементарной ячейки, которая является плоскостью (100). Как мы только что выяснили, при возникновении брэгговского отражения рентгеновского луча от плоскости вектор $\vec{H} = \vec{s} - \vec{s}_0$ перпендикулярен отражающей плоскости, и следовательно в нашем случае этот вектор совпадает с ON . Из формулы (1.55) и схемы рис. 1.22 следует что узел дифракционного изображения плоскости (100) будет располагаться на направлении вектора нормали \vec{H}_{100} и отстоять от выбранного начала координат на величину

$$|\vec{a}^*| = \frac{1}{d_{100}} = \frac{1}{|\vec{a}| \cos(\vec{a}\vec{a}^*)}. \quad (1.56a)$$

Надо отметить, что в данном выражении $(\vec{a}\vec{a}^*)$ обозначает угол между векторами \vec{a} и \vec{a}^* , а не скалярное произведение этих векторов. Таким образом мы определили длину одного из базисных ребер элементарной ячейки обратной решетки нашего кристалла.

Если повторить ту же самую процедуру для базисных плоскостей (010) и (001), то получатся выражения для длин двух оставшихся ребер обратной ячейки

$$|\vec{b}^*| = \frac{1}{d_{010}} = \frac{1}{|\vec{b}| \cos(\vec{b}\vec{b}^*)}, \quad (1.56b)$$

$$|\vec{c}^*| = \frac{1}{d_{001}} = \frac{1}{|\vec{c}| \cos(\vec{c}\vec{c}^*)}. \quad (1.56b)$$

Определив таким способом элементарную ячейку обратной решетки кристалла, путем трансляции по базисным векторам можно построить, как бесконечную обратную решетку, так и ограниченную решетку дифракционного изображения, являющуюся частью обратной решетки, и определить их свойства.

1.7.2.3. Некоторые свойства обратной решетки и решетки дифракционного изображения. Перечислим без подробных выводов ряд свойств обратной решетки и решетки дифракционного изображения, которые будут далее использоваться в разных разделах данной книги.

1. Осевыми векторами $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ обратного изображения и обратной решетки являются векторы нормалей к базовым плоскостям (100), (010), (001) элементарной ячейки кристалла, а длины этих базисных векторов обратны минимальным межплоскостным расстояниям для соответствующей системы плоскостей.

2. Если единицей измерения длин в прямой ячейке является ангстрем, то длины осей в обратной ячейке измеряются в единицах [\AA^{-1}].

3. Углы между векторами $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ обозначаются символами $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$; где угол α^* лежит между \vec{b}^* и \vec{c}^* и т. д.

4. Скалярные произведения разноименных векторов обратной и прямой (кристаллической) решеток равны нулю, так как по условию построения эти векторы

перпендикулярны друг другу, т. е.

$$\vec{a}^* \vec{b} = \vec{a}^* \vec{c} = \vec{b}^* \vec{c} = \vec{b}^* \vec{a} = \vec{c}^* \vec{a} = \vec{c}^* \vec{b} = 0. \quad (1.57)$$

5. Скалярные произведения одноименных векторов обратной и прямой решеток равны единице, т. е.

$$\vec{a}^* \vec{a} = \vec{b}^* \vec{b} = \vec{c}^* \vec{c} = 1. \quad (1.58)$$

6. Длины осей обратной ячейки, выражаемые формулами (1.56a)–(1.56в), можно также записать через длины осей, базисные углы и объем V элементарной ячейки кристалла (с учетом того, что объем параллелепипеда $V = \vec{a}[\vec{b}\vec{c}]$, т. е. определяется смешанным произведением векторов, соответствующих ребрам параллелепипеда):

$$|\vec{a}^*| = \frac{bc \sin \alpha}{V}; \quad |\vec{b}^*| = \frac{ca \sin \beta}{V}; \quad |\vec{c}^*| = \frac{ab \sin \gamma}{V}. \quad (1.59)$$

7. В общем случае кристаллов с триклинной ячейкой базисные углы обратной ячейки выражаются через углы элементарной ячейки кристалла формулами:

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}; \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha}; \quad (1.60)$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}.$$

8. Объемы прямой и обратной элементарных ячеек по величине обратны друг другу, т. е. $V^* = 1/V$.

9. Важной особенностью **решетки дифракционного изображения** по сравнению с прямой решеткой кристалла является то, что *элементарная ячейка решетки дифракционного изображения всегда центросимметрична*. Если отражение от плоскости (hkl) происходит под углом θ , то от обратной стороны этой плоскости луч отразился под тем же углом, так как межплоскостное расстояние, характеризующее отражающую плоскость, от поворота на 180° не меняется. Принято обозначать «обратную сторону» отражающей плоскости индексами с чертой сверху (\overline{hkl}), если противоположная ей сторона имеет индексы (hkl) .

10. Сингония обратной решетки всегда совпадает с сингонией кристалла. Это очень важно для определения сингонии кристалла по рентгendifракционным экспериментальным данным.

Из приведенного краткого рассмотрения следует, что в обратной решетке плоскостям (hkl) элементарной ячейки кристалла соответствуют точки hkl , называемые также узлами обратной решетки, отстоящие от начала координат на величину $1/d_{hkl}$. Положение любого узла в обратной решетке можно естественным образом выразить через базис и целочисленные индексы, как это делается в обычной кристаллической решетке. Имея базис обратной решетки (а теперь у нас есть формулы для определения этого базиса), мы можем задавать положение любого ее узла относительно начала координат с помощью вектора

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (1.61)$$

называемого *вектором обратной решетки*. Целочисленные индексы hkl в данном выражении являются индексами интерференции полностью аналогичными тем, которые используются в уравнениях Лауэ (1.52).

Вспомним, что мы пришли к обратной решетке через решетку дифракционного изображения, узлы которой были отштампованы с помощью вектора \vec{H}_{hkl} , длина

которого вычислялась по формуле (1.55). Поэтому нам известно, что этот вектор был нами введен исходя из условия зеркального отражения луча от плоскости как $\vec{H} = \vec{s} - \vec{s}_0$. По направлению он перпендикулярен отражающей плоскости (hkl) кристаллической решетки, а по длине обратно пропорционален межплоскостному расстоянию d_{hkl} для системы кристаллографических плоскостей (hkl). Эти свойства являются главными фундаментальными свойствами вектора обратной решетки. Поскольку по определению решеточное пространство дискретно, то и вектор обратной решетки меняется дискретно, указывая положения узлов решетки относительно начала координат.

Подробное рассмотрение кристаллографии не является предметом данной книги, поэтому приведенные здесь сведения касаются лишь небольшой части свойств прямой и обратной решеток, с которыми придется постоянно сталкиваться в последующих темах нашего обзора. Более полное рассмотрение обычной и рентгеновской кристаллографии с выводом большинства математических соотношений интересующиеся могут найти в специальной литературе (см., например, Бургер, 1948; Васильев, 1981; Егоров–Тисменко и Литвинская, 2000).

1.7.3. Графическая модель Эвальда. Интересный и очень полезный с практической точки зрения результат можно получить, если аналогичным векторным образом с помощью метрики обратной решетки описать не только решетку, а все точки обратного пространства, в котором находится решетка дифракционного изображения. Для этого достаточно записать *дифракционный вектор* \vec{S} в виде

$$\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0 = h'\vec{a}^* + k'\vec{b}^* + l'\vec{c}^*, \quad (1.62)$$

где индексы h' , k' , l' имеют право быть любыми числами, в том числе и дробными. Уравнение (1.62) фактически является выражением рассеяния электромагнитной волны или частиц в пространстве волновых векторов или импульсов \vec{k} , которое широко применяется в физике твердого тела. Используемое здесь определение вектора \vec{s} с точностью до постоянного коэффициента совпадает с определением вектора импульса (см. раздел 1.3). Такой подход дает нам возможность с помощью вектора рассеяния рентгеновского луча \vec{s} следить за всеми доступными для него точками обратного пространства и обнаруживать в этом пространстве узлы обратной решетки¹⁾. Очевидно, что узлы дифракционного изображения будут обнаруживаться только тогда, когда индексы h' , k' , l' в формуле (1.62) принимают целочисленные значения hkl , т. е. когда дифракционный вектор равен вектору обратной решетки

$$\vec{S} = \vec{H}_{hkl}. \quad (1.63)$$

Условие (1.63) называется *интерференционным уравнением*. Это условие сводит вместе пространство рассеяния электромагнитной волны и обратную решетку и позволяет дать наглядную интерпретацию процесса возникновения дифракционных максимумов от кристаллов на простой графической модели, известной как *модель Эвальда*.

Из уравнения (1.62) видно, что, если векторы \vec{s} и \vec{s}_0 исходят из общей точки, при фиксированном положении вектора \vec{s}_0 и непрерывно меняющемся векторе \vec{s} конец дифракционного вектора \vec{S} в трехмерном пространстве «скользит» по сфере с радиусом $1/\lambda$, описываемой бегущим вектором \vec{s} . Эту сферу называют *сферой распространения* или *сферой отражения*, или *сферой Эвальда*. Вектор \vec{H}_{hkl} опре-

¹⁾ Сканирующим будет именно вторичный луч \vec{s} , если направление \vec{s}_0 первичного луча выбрать фиксированным.

делает обратную решетку из узлов hkl в том же пространстве, где расположена сфера Эвальда. Если векторы \vec{S} и \vec{H}_{hkl} начинаются в одной точке обратного пространства, то равенство (1.63) означает, что положение узла hkl совпадает с одной из точек сферы Эвальда. Графическую модель¹⁾, изображающую это условие очень легко нарисовать для одного из экваториальных сечений сферы отражения (см. рис. 1.23). На показанной схеме направление вектора \vec{s}_0 определяет направление распространения падающей на кристалл волны (направление первичного пучка рентгеновских лучей). Начало этого вектора находится в центре сферы (точка A), а конец в нулевом узле обратной решетки (точка O).

Центр сферы Эвальда (точка A) называется *точкой распространения* для волн рентгеновского излучения. Единичный вектор \vec{s} определяет направление наблюдения рассеянных лучей по отношению к направлению первичного пучка. Это направление составляет угол 2θ с вектором \vec{s}_0 . Вектор \vec{H} , соединяющий нулевой узел обратной решетки O с узлом P , как известно, называется *вектором обратной решетки* и по модулю равен $1/d_{hkl} = (2 \sin \theta)/\lambda$. Согласно условию интерференционного уравнения, дифракционный максимум в направлении вектора \vec{s} может наблюдаться только тогда, когда его конец совпадает с узлом обратной решетки, определяемым вектором обратной решетки \vec{H} . То есть, согласно модели Эвальда, условия Лауэ удовлетворяются, когда хотя бы один узел P обратной решетки кроме нулевого узла O попадает на сферу отражения.

Применение модели Эвальда очень эффективно для интерпретации дифракционных измерений и очень часто применяется для этого, поэтому при изложении многих вопросов мы тоже будем ей пользоваться. Эффективность применения этой модели можно продемонстрировать на паре примеров. Первым из них может быть измерение дифракционных картин от монокристаллов на монохроматическом излучении — рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. Из модели рис. 1.23 очевидно, что для измерения дифракционного рефлекса от какого-либо узла обратной решетки при неподвижном положении первичного пучка рентгеновских лучей достаточно повернуть решетку вокруг оси перпендикулярной плоскости рисунка и проходящей через нулевой узел так, чтобы нужный узел попал на сферу отражения. Для регистрации рефлекса надо установить детектор приемным окном навстречу

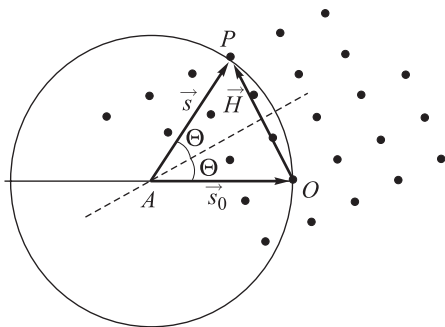


Рис. 1.23. Сечение модели Эвальда через экватор сферы отражения, демонстрирующее получение брэгговского отражения от монокристалла. Радиус сферы отражения $|\vec{s}| = |\vec{s}_0| = 1/\lambda$, где λ — длина волны рентгеновского излучения. Условию возникновения брэгговского отражения удовлетворяет узел P изображенной точками узловой плоскости обратной решетки

¹⁾ Эту модель называют по имени придумавшего ее немецкого физика Пауля Эвальда. Именно Паулем Эвальдом (Ewald, 1913; Ewald, 1921) введено понятие обратной решетки, которое сегодня очень широко применяется в физике твердого тела. Сразу же после доклада Зомерфельда в Немецком Физическом обществе в Геттингене об опыте Лауэ-Фридриха-Книппинга по обнаружению дифракции рентгеновских лучей Эвальд нашел простой способ геометрической интерпретации (Ewald, 1913) наблюдавшегося явления для коротких волн с помощью решетки, обладающей трансляциями пропорциональными $1/a$, $1/b$, $1/c$, которую он назвал «обратной решеткой», а сферу, определяющую способ падения рентгеновских лучей на кристалл, сегодня называют «сферой отражения» или *сферой Эвальда*.

направлению \vec{s} рассеянного луча, соответствующего этому положению узла. Обратная решетка жестко связана с кристаллом и ее поворот аналогичен повороту кристалла. Именно такой способ измерений с вращением монокристалла применяется в монокристалльных рентгеновских дифрактометрах.

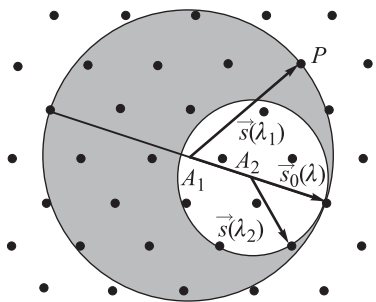


Рис. 1.24. Модель Эвальда (сечение в экваториальной плоскости) для дифракции полихроматического излучения в монокристалле (метод Лауэ). Затененная область содержит множество сфер отражения с радиусами от $1/\lambda_1$ до $1/\lambda_2$

Вторым показательным примером эффективности модели Эвальда может быть интерпретация с ее помощью наблюдения дифракции рентгеновских лучей в монокристалле, освещаемом параллельным пучком рентгеновских лучей с непрерывным спектром (метод Лауэ). Если непрерывный спектр ограничен длинами волн от λ_1 до λ_2 , то вместо одной сферы распространения, как изображено на рис. 1.23, появится непрерывный ряд сфер, радиусы которых $1/\lambda$ будут зависеть от длины волны. По условиям построения модели все они должны проходить через общую точку в нулевом узле обратной решетки. Таким образом получается картинка, изображенная на рис. 1.24.

В данном случае точки распространения непрерывно распределены вдоль направления первичного луча, а все точки обратной решетки, попавшие в промежуток между граничными сферами распространения будут давать брэгговские отражения одновременно, что и наблюдается экспериментально в измерениях методом Лауэ (см. гл. 4).

Модель Эвальда (см. рис. 1.25) также позволяет сразу понять разницу между обратной решеткой и решеткой дифракционного изображения, а также особенности наборов данных, получаемых при рентгеновских дифракционных измерениях.

На модели рис. 1.25 показан узловой слой обратной решетки, расположенный в плоскости экваториального сечения сферы отражения.

В условия брэгговского отражения, согласно модели Эвальда, поворотом обратной решетки можно вывести только те ее узлы, которые лежат в пределах круга с радиусом $2|\vec{s}_0| = 2/\lambda$ (в трехмерном случае это будет объем обратного пространства, ограниченный сферой этого же радиуса). Сфера, ограничивающая доступный для брэгговской дифракции объем обратного пространства, в терминах модели Эвальда, называется *сферой ограничения*, и эта сфера ограничивает часть бесконечной обратной решетки, которая и является решеткой дифракционного изображения. Центр сферы ограничения расположен в нулевом узле решетки, а ее радиус $2|\vec{s}_0| = 2/\lambda$ указывает максимально допустимую длину вектора обратной решетки, которой ограничена решетка дифракционного изображения (хотя по условиям дискретности обратной решетки, в ней может и не быть узлов именно с таким вектором).

Из рис. 1.24 видно, что число узлов в решетке дифракционного изображения не просто ограничено, а зависит от радиуса сферы ограничения, который в свою очередь зависит от длины волны λ используемого при измерениях излучения. Чем меньше длина волны, тем больше число узлов в решетке изображения.

Надо также понимать, что из-за чисто механических ограничений измерительной установки экспериментально измерить можно не все узлы решетки дифракционного изображения. Обычно таким ограничением является размер детектора, из-за которого невозможно проводить измерения лучей \vec{s} при углах 2θ приближающихся к 180° , так как детектор начинает перекрывать первичный пучок. Каждая дифрактометрическая установка, будь то дифрактометр или рентгеновская камера, характеризуется

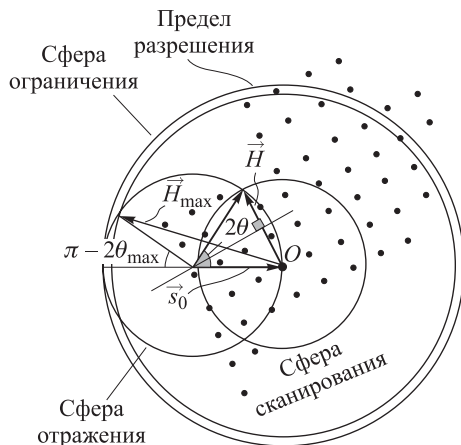


Рис. 1.25. Экваториальное сечение сферы отражения с радиусом $|\vec{s}_0| = 1/\lambda$ со схематическим изображением узлов обратной решетки (изображена лишь часть узлов, чтобы не загромождать рисунок), сферы ограничения и одной из множества сфер сканирования с радиусом $R^* = |\vec{s} - \vec{s}_0| 2 \sin \theta / \lambda$. Сфера предельного разрешения дифрактометра определяется сферой с радиусом $D^* = |\vec{H}_{\max}| = 2 \sin \theta_{\max} / \lambda$, которая является предельно возможной для данной измерительной установки сферой сканирования и имеет радиус меньше радиуса сферы ограничения

своим предельным углом $2\theta_{\max}$, до которого она позволяет обследовать решетку дифракционного изображения. Поэтому реально доступная для измерений на данном инструменте область решетки изображения ограничена не сферой ограничения, а *сферой предельного разрешения инструмента* (см. рис. 1.25), радиус которой $D^* = |\vec{H}_{\max}| = 2 \sin \theta_{\max} / \lambda$ оказывается меньше радиуса сферы ограничения. Почему эта сфера называется сферой предельного разрешения понятно из того что $|\vec{H}_{\max}| = 1/d_{\min}$, т.е. это сфера, определяющая величину минимального межплоскостного расстояния, которое способен различить данный прибор. Это понятие относится только к измерительному инструменту и не означает, что в любом исследуемом образце этим инструментом можно такое расстояние измерить. С образцом связано еще одно ограничивающее понятие, называемое *пределом дифракции*, о котором подробнее будет сказано в гл. 4.

1.8. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей кристаллами — атомная структура

Рассмотренные выше формулы дают связь между геометрией дифракционной картины и геометрией элементарной ячейки кристалла, т.е. геометрией расположения узлов в кристаллографическом пространстве. Но узлами решетки могут быть как отдельные атомы, так и молекулы, состоящие из множества атомов. Геометрическая рентгеновская кристаллография дает информацию только о периодичности расположения центров тяжести электронной плотности, образованных такими скоплениями, и то с точностью до центра инверсии¹⁾, но ничего не может сказать об атомной структуре этих центров. Однако, к счастью, геометрией дифракционных узоров информативность рентгенограммы не исчерпывается. Очень важные данные

¹⁾ О центросимметричности решетки дифракционного изображения говорилось в § 1.7.2.2.

о тонкой структуре рассеивающих центров содержатся в интенсивности дифракционных максимумов (дифракционных рефлексов), которую можно интерпретировать, рассматривая рассеяние рентгеновских лучей электронами атомов.

Явление рассеяния рентгеновских лучей электронами и атомами можно теоретически описать как с точки зрения волновой, так и корпускулярной природы электромагнитного излучения, причем оба подхода в большинстве случаев приводят к идентичным результатам.

1.8.1. Рассеяние свободным электроном. Рассмотрим рассеяние электроном, опираясь на уже знакомое нам математическое описание распространения плоской монохроматической волны. Для начала проанализируем простейший случай рассеяния свободным электроном¹⁾ линейно поляризованной волны (схема на рис. 1.26), чтобы понять физику процесса, а потом перейдем к неполяризованному излучению.

1.8.1.1. Случай линейно поляризованного излучения. Рассмотрим момент времени, когда к электрону, находящемуся в точке O на схеме рис. 1.26, подходит максимальное значение электрического поля \vec{E}_0 плоской волны линейно поляризованного в плоскости рисунка рентгеновского излучения, и посмотрим, что мы увидим в произвольной точке M , удаленной от электрона на расстояние \vec{r} и располагающейся в плоскости рассеяния (плоскость AOM , содержащая направления первичной и рассеянной волн).

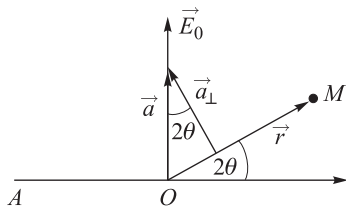


Рис. 1.26. Рассеяние электроном плоско поляризованного рентгеновского луча. Первичная волна распространяется по лучу A , амплитуда поля рассеянной волны измеряется в точке наблюдения M

Под воздействием поля поперечной волны электрон начнет колебаться параллельно вектору напряженности электрического поля с частотой вынуждающей эти колебания волны, т.е. получает ускорение \vec{a} вдоль направления \vec{E}_0 . Как мы уже знаем, точечный заряд e , движущийся с ускорением \vec{a} и в данный момент находящийся в точке O , испускает электромагнитное излучение в виде *сферической волны*, напряженность электрического поля которой в точке M в общем виде можно записать как функцию от времени²⁾

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{e}{c^2} \frac{\vec{a}_\perp(t - |\vec{r}|/c)}{|\vec{r}|}, \quad (1.64)$$

где \vec{a}_\perp — компонента вектора \vec{a} , перпендикулярная вектору \vec{r} и лежащая в плоскости, проходящей через векторы \vec{r} и \vec{a} . Множитель $(e/c^2)(\vec{a}_\perp/|\vec{r}|)$ в этом выражении соответствует амплитуде рассеянной волны. Поскольку сила, действующая на заряд в поле равна произведению $e\vec{E}_0$ величины заряда на напряженность поля, то легко записать уравнение движения электрона и найти составляющую его ускорения перпендикулярную произвольному направлению \vec{r} :

$$m\vec{a} = e\vec{E}_0; \quad \vec{a}_\perp = \frac{e}{m} \vec{E}_0 \cos 2\theta. \quad (1.65)$$

¹⁾ Рассеяние электромагнитных волн электроном было подробно проанализировано в конце 19 века английским физиком Дж. Дж. Томсоном (Sir Joseph John Thomson, 1856–1940), получившим в 1906 году Нобелевскую премию по физике за открытие электрона и вклад в науку о строении атомов. Результаты этого анализа изложены в его книге (Thomson J. J., 1906) и здесь приводится их изложение с использованием того же подхода.

²⁾ В выражении (1.64) параметр времени в скобках над дробной чертой выбран так, чтобы значение ускорения соответствовало моменту времени начала следования волны из точки O в точку $M(\vec{r})$.

Если электрон получает ускорение от воздействующей на него электромагнитной волны, то можно найти амплитуду возбуждаемой при этом вторичной волны, подставив выражение (1.65) в формулу (1.64). После подстановки получаем, что амплитудное значение напряженности поля, создаваемого колеблющимся электроном в точке M (т. е. поле волны, распространяющейся по произвольно выбранному направлению \vec{r}) равно

$$\vec{E}_e(\vec{r}) = \frac{e^2}{mc^2} |\vec{E}_0| \frac{\cos 2\theta}{|\vec{r}|}. \quad (1.66)$$

Интенсивность излучения I_e в точке M , создаваемого электроном, колеблющимся в поле электромагнитной волны, пропорционально квадрату амплитуды и определяется соотношением:

$$I_e = \frac{c}{4\pi} \vec{E}_e^2 = \frac{c}{4\pi} \left[\frac{e^2}{mc^2} |\vec{E}_0| \frac{\cos 2\theta}{|\vec{r}|} \right]^2. \quad (1.67)$$

Учитывая, что полный поток энергии сферической волны

$$|\vec{E}_0|^2 = \frac{4\pi}{c} I_0, \quad (1.68)$$

то после замены в (1.67) $|\vec{E}_0|^2$ на его выражение (1.68) получим интенсивность, рассеиваемую электроном в произвольную точку, в виде уравнения

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\cos^2 2\theta}{|\vec{r}|^2}, \quad (1.69)$$

где I_0 обозначает интенсивность излучения, падающего на электрон. Величина

$$r_e = \frac{e^2}{mc^2} = 0,28178 \cdot 10^{-12} \text{ см} \quad (1.70)$$

является фундаментальной физической постоянной, называемой *классическим радиусом электрона*, которая в теории дифракции рентгеновских лучей служит единицей измерения *длины рассеяния*. В таком обозначении уравнение (1.69) для интенсивности рассеяния электроном линейно поляризованного рентгеновского излучения имеет вид:

$$I_e(\vec{r}) = I_0 \frac{r_e^2}{|\vec{r}|^2} \cos^2 2\theta. \quad (1.71)$$

1.8.1.2. Случай неполяризованного излучения и поляризационный множитель.

При выводе уравнения (1.71) рассматривалась первичная *линейно поляризованная* плоская электромагнитная волна с фиксированным направлением вектора \vec{E} . Рассмотрим процесс рассеяния для более сложного случая, когда на электрон падает неполяризованное излучение, т. е. плоские волны, в которых вектор \vec{E} распределен во времени хаотически (рис. 1.27).

Неполяризованный луч можно представить как наложение бесчисленного множества поляризованных лучей, распространяющихся в одном направлении, векторы \vec{E} которых распределены вокруг направления луча. В этом случае любой вектор электрического поля из этого набора может быть представлен в виде разложения по координатам X и Y , оси которых перпендикулярны лучу. Таким образом любой вектор напряженности электрического поля $\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y$, где \vec{E}_x и \vec{E}_y компоненты (проекции) вектора \vec{E} вдоль взаимно перпендикулярных осей, лежащих в плоскости, перпендикулярной направлению распространения первичного луча (рис. 1.27). Теперь

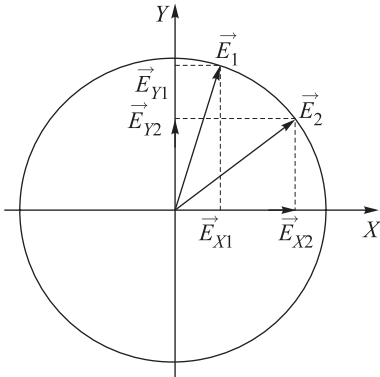


Рис. 1.27. Распределение вектора поля \vec{E} в плоскости фронта плоской неполяризованной волны. На примере двух векторов, выбранных в неполяризованном луче, показано представление напряженности электрического поля \vec{E} через его компоненты \vec{E}_x и \vec{E}_y . Ось Z , вдоль которой распространяется луч, направлена вверх от плоскости рисунка

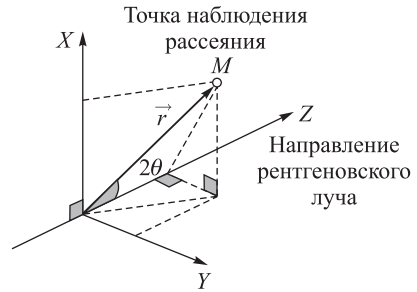


Рис. 1.28. Взаимное расположение направления первичного пучка Z , точки M , в которой оценивается интенсивность рассеянного луча, и компонент E_x и E_y векторов напряженности электрического поля неполяризованного луча. Ортогональные координатные оси изображены в изометрии

задача сводится к оценке интенсивности рассеянного луча в произвольно выбранной точке M (рис. 1.28), которая была рассмотрена только что. Любой вектор \vec{E} будем представлять в виде разложения по двум ортогональным координатам, как показано на рис. 1.27.

Поскольку реальное время измерения интенсивности значительно превышает период колебаний электромагнитной волны, то усредненные во времени квадраты амплитуд по выбранным осям (т.е. интенсивности пучков излучения, поляризованных по этим осям) будут одинаковы, т.е.

$$\langle |\vec{E}_x|^2 \rangle = \langle |\vec{E}_y|^2 \rangle \quad (1.72)$$

и всегда

$$\langle |\vec{E}|^2 \rangle = \langle |\vec{E}_x|^2 \rangle + \langle |\vec{E}_y|^2 \rangle,$$

т.е.

$$\langle |\vec{E}_i|^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle |\vec{E}|^2 \rangle, \quad (1.73)$$

где подстрочный символ обозначает оси координат $i = x, y$, а угловые скобки обозначают, что рассматриваемая величина является средней по времени.

Оси координат для разложения мы, в принципе, можем выбирать по нашему желанию. От этого физический результат не изменится. Общий случай расположения осей XY показан на рис. 1.28. Но для простоты расчетов лучше выбрать эти оси так, чтобы точка наблюдения M располагалась в одной из координатных плоскостей, в плоскости YZ или XZ . Допустим, что положение осей XYZ выбрано так, что *плоскость рассеяния* совпадает с плоскостью YZ . При таком расположении компонент разложения, когда компонента вектора \vec{E}_y лежит в плоскости падающего и рассеянного лучей, а \vec{E}_x перпендикулярна ей, можно воспользоваться формулой (1.71) и с учетом равенства (1.73) получить интенсивность для рассеянного излучения в точке

M в виде разложения на интенсивность двух лучей, из которых можно сложить результирующий луч:

$$I_x(\vec{r}) = \frac{1}{2} I_0 \frac{r_e^2}{|\vec{r}|^2}; \quad (1.74)$$

$$I_y(\vec{r}) = I_0 \frac{r_e^2}{|\vec{r}|^2} \cos^2 2\theta. \quad (1.75)$$

Отсюда в случае облучения плоской неполяризованной волной суммарная интенсивность рассеянного электроном излучения в точке M будет равна:

$$I_e(\vec{r}) = I_x(\vec{r}) + I_y(\vec{r}) = I_0 \frac{r_e^2}{|\vec{r}|^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right), \quad (1.76)$$

где r_e обозначает классический радиус электрона (1.70), угол рассеяния первичной волны в точку наблюдения равен 2θ , а расстояние от электрона до точки наблюдения равно $|\vec{r}|$. Множитель в круглых скобках указывает на угловую зависимость интенсивности рассеянного излучения¹⁾. Интересно, что угловая зависимость относится только к одной части излучения поляризованной в плоскости рассеяния, приводя к ослаблению ее интенсивности и изменению степени поляризации излучения, т. е. исходно неполяризованное излучение при рассеянии становится частично поляризованным. Множитель

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = P, \quad (1.77)$$

учитывающий этот эффект, называется *поляризационным множителем*. Наличие поляризационного множителя в уравнении (1.76) придает зависимости интенсивности от угла рассеяния характерную форму, изображенную на рис. 1.29.

Обращает на себя внимание тот факт, что при угле $2\theta = 90^\circ$ луч **поляризованный в плоскости рассеяния** полностью гасится и интенсивность результирующего пучка будет определяться только волной поляризованной перпендикулярно плоскости рассеяния, т. е. рассеянный луч становится полностью поляризованным перпендикулярно

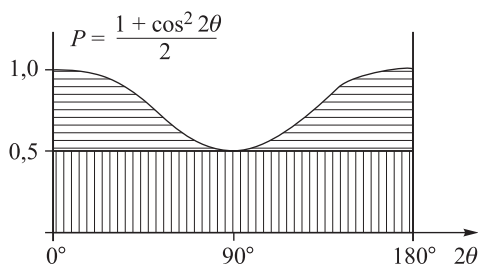


Рис. 1.29. Угловая зависимость поляризационного фактора при упругом рассеянии неполяризованных рентгеновских лучей. Вертикальной штриховкой выделен вклад в поляризационный фактор части пучка поляризованной вдоль оси X , а горизонтальной — части первичного пучка поляризованной вдоль оси Y , когда плоскостью рассеяния является плоскость YZ

¹⁾ С точки зрения теории Дж. Томсона (Thomson J. J., 1906), рассеяние плоской волны электромагнитного излучения (рентгеновских лучей) электроном происходит по механизму раскачивания электрона электрическим полем волны, в результате чего электрон, колеблющийся с частотой вынуждающей эти колебания волны, излучает вторичную электромагнитную волну обладающую той же частотой. Вектор напряженности вторичной волны имеет максимальную величину в направлении колебаний, т. е. в случае плоской первичной волны вектор напряженности вторичной волны максимален в плоскости волны перпендикулярной направлению рентгеновского луча и уменьшается по модулю при отклонении от этого направления. Именно это ослабление квадрата амплитуды (т. е. интенсивности излучения) описывает формула (1.76).

плоскости рассеяния. ¹⁾ При углах $2\theta = 0^\circ$ и π рассеянный луч после столкновения с электроном остается совсем неполяризованным ²⁾. Для излучения, поляризованного перпендикулярно плоскости рассеяния, интенсивность рассеяния электроном от угла рассеяния не зависит.

Из проведенного рассмотрения частных случаев поляризации рентгеновских лучей или света в результате рассеяния электронами следует, что при отражении, а также и при прохождении через вещество с эффектом преломления, т. е. с отклонением от направления первичного луча, происходит *поляризация луча*, т. е. преимущественное отражение или преломление волн с определенной ориентацией вектора электрического поля. Например, если на границу раздела падает неполяризованный или циркулярно поляризованный свет, в котором $R_1 = R_2 = R_3$ (см. рис. 1.6, б), то в преломленной и отраженной волнах это равенство будет существенно нарушено. Как правило, **в отраженной волне** сильно уменьшается составляющая волны с электрическим вектором, лежащим в плоскости содержащей падающий, преломленный и отраженный лучи, которую в оптике называют *плоскостью падения* или *плоскостью отражения*, а в рентгеновской дифрактометрии *дифракционной плоскостью* или *плоскостью дифракции*. **В преломленной волне** (см. § 1.4.1) наоборот, составляющая с электрическим вектором в плоскости падения преобладает. В случае отражения рентгеновских лучей это приводит к тому, что в отраженной волне всегда происходит сильное ослабление составляющей с вектором напряженности электрического поля параллельным в плоскости отражения, а составляющая с электрическим вектором параллельным отражающей поверхности практически не ослабляется ³⁾. Даже в случае неполяризованной первичной волны, отраженное рентгеновское излучение оказывается эллиптически поляризованным с большой осью эллипса параллельной отражающей поверхности (или перпендикулярной плоскости рассеяния).

1.8.2. Рассеяние атомом и атомный фактор. Атомы при рассеянии рентгеновских лучей в большинстве случаев ведут себя как локальные скопления электронов, хотя эти электроны иногда в процессах рассеяния (*резонансное рассеяние*, часто называемое *аномальным рассеянием*) заявляют о том что они не просто электроны, а электроны атома. Вывод математических выражений для рассеяния атомом более

¹⁾ Этим свойством обычно пользуются для получения полностью поляризованного излучения. Выбирают кристалл, который дает сильный рефлекс при $2\theta = 90^\circ$, и брэгговское отражение этого рефлекса используют как поляризованный рентгеновский луч. Например, этому условию удовлетворяет рефлекс 333 кристалла Ge на медном характеристическом излучении ($\theta = 45^\circ 5'$).

²⁾ Надо иметь в виду, что угол 2θ в (1.76) лишь в частном случае первичной волны поляризованной в плоскости рассеяния (рис. 1.26) совпадает с углом между первичным и рассеянным лучами. Изначально (см. рис. 1.26 и формулу (1.65)) угол 2θ был введен для определения компоненты \vec{a}_\perp ускорения вынужденных колебаний электрона перпендикулярно направлению распространения рассеянной волны. Поэтому в общем случае 2θ в формулах (1.76) и (1.77) следует рассматривать как угол между векторами поля в первичном и рассеянном лучах. Для составляющей \vec{E}_x поля первичного луча, которая перпендикулярна плоскости рассеяния, направление поля вторичной (сферической) волны, вызванной вынужденными первичной волной колебаниями электрона, будет также перпендикулярно плоскости рассеяния, и угол 2θ для этой составляющей всегда будет равен нулю, а $\cos 2\theta = 1$. Именно поэтому в формуле (1.74) нет косинуса, а интенсивность рассеянного излучения во всем угловом диапазоне в выбранной плоскости рассеяния неизменна, если не меняется расстояние между рассеивающим электроном и точкой наблюдения.

³⁾ В оптике принято различать s- и p-поляризацию, часто обозначаемые соответственно греческими буквами σ и π .

сложен по сравнению с рассеянием свободным электроном, особенно, когда рассматривается резонансное (аномальное) рассеяние вблизи краев поглощения атома. Поэтому опустим этот вывод, а рассмотрим лишь конечное выражение. Подробно с выводом выражений для атомного фактора рассеяния можно ознакомиться во множестве учебников по физике твердого тела или по теории дифракции рентгеновских лучей. Для начала можно рекомендовать, например, книги Иверонова и Ревкевич (1978) или Асланов и Треушников (1985). Подробное рассмотрение теории резонансного (аномального) рассеяния атомами дано, например, в публикации Feil (2002) или в книге Coppens (1992).

Рассеяние рентгеновских лучей атомом можно с достаточной степенью точности рассматривать в *приближении сферического атома*¹⁾ с объемом V_a , любой элементарный объем dv которого характеризуется электронной плотностью ρ и рассеивает рентгеновские лучи независимо. При этом рассмотрении сложение амплитуд рассеянных волн от элементарных объемов должно проводиться с учетом разности фаз рассеяния от разных точек объема атома. Результирующая амплитуда волны рентгеновского излучения, рассеянного атомом, определяется *функцией атомного рассеяния*, называемой также *атомным фактором рассеяния* или *атомным форм-фактором*, выражааемым формулой

$$f(\vec{S}) = \int_{V_a} \rho(\vec{r}) \exp(i2\pi\vec{S} \cdot \vec{r}) dv \sim \frac{E_a}{E_s} \quad (1.78)$$

в которой функция $\rho(\vec{r})$ описывает плотность распределения электронов в атоме, i является мнимой единицей, а вектор \vec{S} является вектором рассеяния, который называют *дифракционным вектором* (см. § 1.7.1). Интегрирование производится по всему объему атома.

Физический смысл функции атомного рассеяния заключается в том, что она определяет во сколько раз амплитуда волны рассеянной атомом больше амплитуды волны рассеянной в том же направлении отдельным электроном. В общем случае атомная амплитуда $f(\vec{S})$, как это следует из ее математического выражения, является комплексным числом, то есть состоит из действительной и мнимой частей (их математические выражения приведены в § 1.8.2.2 и § 6.7.2).

1.8.2.1. Некоторые свойства функции атомного рассеяния.

1. $f(\vec{S})$ показывает во сколько раз амплитуда E_a волны рассеянной атомом больше амплитуды E_s волны рассеянной в том же направлении отдельным электроном;

2. функция атомного рассеяния $f(\vec{S})$ является монотонно убывающей функцией от скалярной величины $(\sin \theta)/\lambda$, равной половине длины вектора

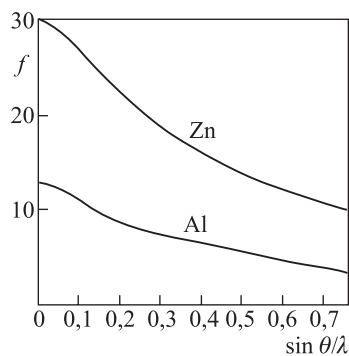


Рис. 1.30. Пример зависимости функций атомного рассеяния от угла рассеяния рентгеновских лучей и их длины волны для алюминия и цинка. (Липсон и Стипл, 1972)

¹⁾ Погрешность предположения о сферически симметричном атоме может обнаруживаться при исследовании структур из легких атомов. В случае органических кристаллов для исправления ошибок, связанных с использованием сферически симметричных атомных факторов, иногда делают уточнение структуры с учетом анизотропии атомных размеров.

рассеяния¹⁾, а при $2\theta = 0^\circ$ (т.е. при рассеянии по ходу первичного пучка) равна числу Z электронов в атоме (см. графики рис. 1.30);

3. при $(\sin \theta)/\lambda \rightarrow 0$ рассеяние испытывает сильное влияние внешних валентных электронов атома, а с ростом θ [обычно при $(\sin \theta)/\lambda > 0,6 \text{ \AA}^{-1}$] рассеяние мало чувствительно к валентным электронам и в основном определяется электронами внутренних оболочек атома, поэтому функции атомного рассеяния *нейтральных атомов* и их *ионов* различаются лишь при малых $(\sin \theta)/\lambda$ и практически совпадают при больших θ .

Табулированные расчетные значения атомных факторов можно найти, например, в Int. Tables, (1995), V. C, а также их можно рассчитать самостоятельно, причем не только для свободных атомов, но и для ионов, с помощью большого числа доступных сегодня компьютерных программ (см., Chantler, 1995; Chantler et al., 2000; Chantler et al., 2005), в том числе расчет атомных факторов рассеяния включен практически во все пакеты современных компьютерных программ для структурного анализа²⁾.

1.8.2.2. Атомный фактор в случаях резонансного рассеяния. Функция атомного рассеяния плавно меняется в зависимости от угла рассеяния θ , как это показано на рис. 1.30, когда длина волны рентгеновских лучей далека от края поглощения атома, где амплитуды рассеяния атомом и электроном меняются согласно похожим плавным тригонометрическим функциям (1.48) и (1.78). Однако, когда длина волны рассеиваемого рентгеновского излучения приближается к длине волны края поглощения рассеивающего атома, то начинают проявляться процессы отличные от простого рассеяния. Электроны в атоме показывают, что они сильно связаны с атомом и распределены по энергетическим уровням, а рентгеновские лучи показывают, что они не просто волны, но еще и фотоны. В этих условиях у фотонов есть выбор из нескольких вариантов взаимодействия, вероятность которых зависит от близости энергии фотона к энергии края поглощения атома. Если энергия фотона сравнима или больше промежутков между энергетическими уровнями электронов в атоме, то он может либо упруго отразиться, либо поглотиться, а потом в результате релаксационных процессов в атоме испуститься вновь, но с пониженной энергией (флуоресцентное излучение), либо поглотиться и сразу же испуститься с той же энергией (сильное взаимодействие при энергии, равной энергии края поглощения). В последнем варианте наблюдаемый в качестве рассеянного фотон будет иметь фазу, отличную от фазы упруго рассеянных фотонов (такой фотон запаздывает по фазе по сравнению с упруго рассеянным фотоном). В результате в выражении волны для этого фотона появляется мнимая компонента f'' , учитывающая сдвиг фазы, а атомный фактор рассеяния начинает зависеть от длины волны падающего излучения. Эта зависимость учитывается с помощью добавки к атомному фактору дисперсионных членов f' и f'' . Таким образом, общее выражение для атомного фактора записывается в комплексном виде (см., например, Асланов и Треушников, 1985; Иверонова и Ревкевич, 1978; Caticha-Ellis, 1981; Coppens, 1992)

$$f(\vec{S}, \lambda) = f_0(\vec{S}) + f'(\vec{S}, \lambda) + if''(\vec{S}, \lambda). \quad (1.79)$$

¹⁾ Действительно, при определении модуля направляющих векторов первичного и рассеянного лучей равными $1/\lambda$ модуль $|\vec{S}| = |\vec{s} - \vec{s}_0| = |\vec{s}| \sin \theta + |\vec{s}_0| \sin \theta = (2 \sin \theta)/\lambda$ — см. схему рис. 1.23, игнорируя обратную решетку.

²⁾ См. например, широко известную среди структурщиков программу SHELX, Sheldrick G.M. (1998). Или on-line калькулятор атомных форм-факторов в Интернете http://ruppweb.dyndns.org/new_comp/scattering_factors.htm.

В данном представлении функция атомного рассеяния $f_0(\vec{S})$ является атомным фактором нормального рассеяния, о котором шел разговор в предыдущем разделе и который зависит только от угла, тогда как дисперсионные поправки $f'(\vec{S}, \lambda)$ и $f''(\vec{S}, \lambda)$ зависят еще и от длины волны излучения и становятся значимыми с ее приближением к длине волны скачка поглощения¹⁾. Такое изменение атомного фактора вблизи скачка поглощения традиционно уже более семидесяти лет называют *аномальным рассеянием*, хотя правильнее его было бы назвать резонансным рассеянием (см. Satcha-Ellis, 1981).

Дисперсионный член $f'(\vec{S}, \lambda)$ по своей природе является отрицательной величиной, уменьшающей эффективное число электронов рассеивающих под углом θ , и величина этого члена отлична от нуля с обеих сторон от скачка поглощения, образуя отрицательный пик с минимумом на скачке поглощения, т.е. возникает провал на зависимости $f(\lambda)$. В противоположность этому, дисперсионный член $f''(\vec{S}, \lambda)$ положителен и имеет заметную величину только при энергиях фотонов выше энергии края поглощения, т.е. с коротковолновой стороны от скачка поглощения. Когда энергия рассеиваемых фотонов равна энергии края поглощения ε_i , **абсолютная величина** f' резко возрастает и становится сравнимой с f_0 . Например, при энергии фотонов равной энергии скачка Fe $K\alpha$ ($\sin \theta/\lambda = 0,3 \text{ \AA}^{-1}$) величина $f' = -7$ электронов, тогда как f_0 равен примерно 17 электронам (см., например, Сох, 1992). Данный эффект можно легко измерить, и он проявляется на зависимости поглощения или интенсивности рентгеновской флуоресценции от энергии ε или длины волны λ излучения в виде либо резкого возрастания поглощения, либо в виде скачка флуоресценции. Мнимая компонента атомного фактора рассеяния f'' пропорциональна этим экспериментально измеряемым величинам. Действительную же компоненту f' можно вычислить по экспериментально измеренной функции распределения $f''(\varepsilon)$ с помощью дисперсионного соотношения Крамерса-Кронига (см., например, Сорренс, 1992)²⁾

$$f'(\varepsilon_i) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f''(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{\varepsilon^2 - \varepsilon_i^2} d\varepsilon. \quad (1.80)$$

В рентгеноструктурном анализе для измерений обычно используется излучение с длиной волны λ порядка 1 \AA . С точки зрения близости к длине волны λ_K края поглощения для химических элементов от бериллия ($Z = 4$) до аргона ($Z = 18$) рабочая длина волны $\lambda \ll \lambda_K$, так что электроны этих атомов при рассеянии ведут себя как квази-свободные заряды, не проявляя никаких заметных аномальных эффектов, поэтому дисперсионными поправками к атомным факторам этих элементов можно пренебречь. Но для элементов с $Z > 20$ энергия связи электронов внутренних K и

¹⁾ Важно понимать, что в комплексной записи атомного фактора в случае резонансного рассеяния дисперсионная составляющая амплитуды атомного рассеяния f'' *проявляется реально в эксперименте вместе с величинами f_0 и f'* , но фаза ее волны (атомный фактор рассеяния, как нам известно определяет волну рассеянного излучения) сдвинута относительно действительных компонент на 90° . То есть, физически мнимая компонента f'' атомного фактора рассеяния соответствует компоненте излучения, рассеянного атомом, которая, распространяясь в направлении первичной волны, отстает от нее по фазе на $\pi/2$.

²⁾ Формулы для расчета дисперсионных членов аномального рассеяния для любых химических элементов можно найти в ряде компьютерных программ, которые доступны, например, в Интернете http://www.bmsc.washington.edu/scatter/AS_index.html или http://ruppweb.dyndns.org/new_comp/anomalous_scattering.htm.

L оболочек становится сравнимой с энергией рабочего излучения $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$, и может наблюдаться значительное «аномальное» рассеяние.

Важно отметить, что аномальное рассеяние связано с возбуждением **только внутренних электронов** атома, расположенных вблизи ядра, поэтому дисперсионные члены атомного фактора в первом приближении не должны зависеть от угла рассеяния, в отличие от нормального форм-фактора f_0 , в формировании которого большую роль играют электроны внешних оболочек. Поскольку дисперсионные члены атомного фактора f' и f'' не зависят от θ , а f_0 быстро убывает с ростом $(\sin \theta)/\lambda$, как видно из рис. 1.30, то влияние дисперсионных членов в (1.79) проявляется сильнее по мере возрастания угла рассеяния, т. е. для высокоугловых брэгговских отражений.

Эффект аномального рассеяния может служить очень эффективным средством для усиления контраста между химическими элементами близко расположенными в периодической таблице и для выявления их распределения по позициям в элементарной ячейке.

О практическом применении аномального рассеяния в рентгеноструктурном анализе будет подробнее рассказано в гл. 4.

1.8.3. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом. Амплитуду волны, рассеиваемой кристаллом, вычисляют через сумму волн, рассеянных всеми его элементарными ячейками, которые по определению должны быть все одинаковы.

Каждая элементарная ячейка, в кристаллографическом представлении, определена параллелепипедом с узлами в вершинах, которые кристаллография рассматривает как точки узловых прямых. Выше мы выяснили, что рентгеновская кристаллография позволяет с помощью измерения дифракции рентгеновских лучей определить параметры этого параллелепипеда. Мы также договорились, и так считается в теории кристаллических решеток, что реально узлы элементарной ячейки могут указывать положение как отдельных атомов, так и скоплений атомов (это могут быть, например, молекулы), которые обладают определенной структурой. Введенный формулой (1.78) атомный фактор дает уравнение волны рентгеновского излучения рассеянного отдельным атомом. Зная атомные факторы и положения атомов в элементарной ячейке, амплитуду рассеяния рентгеновских лучей элементарной ячейкой кристалла можно выразить, как суперпозицию волн, рассеянных отдельными атомами ячейки (см., например, Асланов, Треушников, 1985; Иверонова и Ревкевич, 1978), а амплитуда волны, рассеянной кристаллом при этом складывается из амплитуд рассеяния всеми его элементарными ячейками.

1.8.3.1. Рассеяние элементарной ячейкой — структурный фактор. Итак, функция атомного рассеяния (1.78) получается из функции рассеяния электронами путем интегрирования волн рассеянных электронной плотностью атома с учетом разности фаз волн, выходящих из разных точек объема атома. Логично использовать тот же подход и для расчета волны рассеянной элементарной ячейкой, проводя сложение волн, рассеянных отдельными атомами с учетом разности их хода до точки наблюдения. Разница в вычислении атомной амплитуды и амплитуды рассеяния элементарной ячейкой будет лишь в том, что, в отличие от электронной плотности, которую мы в рамках используемого приближения считали равномерно распределенной по объему атома, элементарная ячейка содержит ограниченное число атомов, распределенных по дискретным позициям, которые можно пометить номерами j . Кроме того, атомы в элементарной ячейке атомы могут быть атомами разного сорта со своими атомными факторами рассеяния f_j . С учетом сказанного, уравнение волны, рассеянной элементарной ячейкой, которое по аналогии с атомным фактором мы

будем называть *структурным фактором*, записывается в виде суммы

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j(\vec{H}) \cdot \exp(i2\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_j), \quad (1.81)$$

где \vec{r}_j обозначает положение j -го атома в элементарной ячейке кристалла, а \vec{H} является вектором узла обратной решетки, дающего брэгговский рефлекс, который аналогичен вектору рассеяния \vec{S} в формуле (1.78), но меняется дискретно согласно закону Брэгга–Вульфа (1.53) и выражению (1.61) с учетом (1.59) и (1.7.2.3). Выразив скалярное произведение под знаком экспоненты в формуле (1.81) через соответствующие координаты входящих в него векторов, как $(\vec{H} \cdot \vec{r}_j) = (hx_j + ky_j + lz_j)$, выражение (1.81) можно записать через индексы узлов решетки дифракционного изображения h, k, l и дробные координаты x, y, z атомов в элементарной ячейке кристалла

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{\text{атомы}} f_j \exp[2\pi \cdot i(hx_j + ky_j + lz_j)] = \frac{E_{\text{яч}}}{E_0}. \quad (1.81')$$

Данное выражение является простым суммированием по всем атомам, которые обозначены номерами j и могут иметь разные, как целочисленные, так и дробные координаты x, y , и z в элементарной ячейке кристалла. Величина f_j является коэффициентом рассеяния для атома j и зависит от типа атома и угла дифракции, соответствующего отражению hkl . При $h = k = l = 0$ (т. е. при нулевом угле рассеяния), величины f равны числу электронов в атоме, а структурный фактор равен суммарному числу электронов всех атомов в элементарной ячейке. Отсюда мы сразу видим, что величины $F(hkl)$ должны измеряться в электронных единицах.

Формула (1.81') показывает, что, если мы знаем *структуру элементарной* ячейки, то для любого брэгговского отражения от нее сможем рассчитать *структурные факторы*. И наоборот, если мы имеем достаточно большой набор структурных факторов с разными индексами hkl , чтобы решить систему из уравнений (1.81') для всех неизвестных, которыми в данном случае являются координаты атомов, то сможем определить атомную структуру элементарной ячейки. Следовательно, *трехмерный набор структурных факторов содержит всю информацию об атомной структуре кристалла*.

Обе формулы (1.78) и (1.81), если заменить в первой из них интегрирование суммированием по всем точкам объема атома, имеют похожий вид, поскольку являются уравнением рассеянной электромагнитной волны, только атомный фактор $f(\vec{S})$ выражает в электронных единицах величину электрического поля волны, которая рассеяна одним независимым атомом, а величина $F(\vec{H})$, называемая по аналогии структурным фактором, выражает в электронных единицах поле волны, рассеянной совокупностью атомов в элементарной ячейке. Как и положено уравнению бегущей волны (см. выражения (1.28) или (1.29)), эти формулы должны содержать амплитудный и фазовый члены. Поэтому структурный фактор можно также записать в виде

$$F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \exp[i\psi(\vec{H})], \quad (1.81'')$$

где $|F(\vec{H})|$ представляет амплитудное значение структурного фактора, которое мы будем называть **структурной амплитудой**, а функция $\psi(\vec{H})$ является его фазой.

Рентгеновское излучение обладает очень большой частотой, поэтому пока нет приборов способных измерять мгновенное значение его поля, а все существующие детекторы могут измерять лишь усредненную по времени величину потока энергии, переносимого волной, которая пропорциональна квадрату амплитуды, поэтому все рентгеновские детекторы являются квадратичными и измеряют не амплитуду $\vec{E}(\vec{r}, t)$,

а интенсивность $I \sim \langle |\vec{E}(\vec{r})|^2 \rangle$. В связи с этим приходится признать неприятный для экспериментатора факт — с помощью существующих рентгеновских детекторов невозможно измерить не только мгновенное значение поля рентгеновской волны ¹⁾, но и его фазу, в том числе и фазу $\psi(\vec{H})$ структурного фактора ²⁾.

1.8.3.2. Удельная отражательная способность кристалла. Для элементарной ячейки кристалла интенсивность рассеяния $I_{\text{эя}}$ будет пропорциональна квадрату структурной амплитуды, т. е. $I_{\text{эя}}(\vec{H}) \sim |F(\vec{H})|^2$. Однако экспериментально возможно измерить интенсивность дифракции только от кристалла, состоящего из большого множества элементарных ячеек. Поскольку кристаллы одного и того же вещества могут иметь самые разные размеры, то для общности характеристики рассеяния рентгеновских лучей кристаллами используют удельную *отражательную способность* Q , относящуюся к единице объема кристалла.

Для описания дифракции рентгеновских лучей используется кинематическая теория дифракции, выводы которой основываются на ряде упрощающих предположений, в частности:

- кристалл считается абсолютно жестким (отсутствуют колебания решетки);
- все элементарные ячейки абсолютно одинаковы;
- рентгеновские лучи первичного пучка параллельны;
- поглощение в кристалле отсутствует;
- рассеянные электромагнитные волны при выходе из кристалла не взаимодействуют с первичной волной и не испытывают многократного отражения.

В рамках этих предположений все элементарные ячейки кристалла должны рассеивать рентгеновские лучи в направлении брэгговского отражения когерентно и с одинаковой амплитудой, а результирующая амплитуда должна быть равна сумме амплитуд рассеяния всеми n элементарными ячейками в рассеивающем объеме кристалла $V_{\text{кр}}$. Поскольку интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды, то можно предположить ³⁾, что интенсивность рассеяния кристаллом $I_{\text{кр}} \sim n^2 |F(\vec{H})|^2$. Однако в экспериментах английских физиков Мозли и Дарвина еще в 1913 году было обнаружено почти десятикратное расхождение между экспериментально измеренной и теоретической интенсивностями отражений. Для сопоставимости практики с теорией Чарлз Гэлтон Дарвин (Darwin, 1914) предложил модель мозаичного кристалла, в

¹⁾ Причину почему не удается зарегистрировать мгновенное значение поля волны рентгеновского излучения, а следовательно и его фазу, можно понять, если провести простую арифметическую оценку. Для измерения фазы надо было бы измерить амплитуду поля волны во времени в пределах одного периода. Но частота рентгеновского излучения, например, с длиной волны 1,5 Å составляет около $2 \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1}$ и для измерения фазы, например, на промежутке 1/5 длины волны потребовалось бы проводить измерения с разрешением по времени порядка 10^{-19} с , что в настоящее время технически невозможно. Может быть когда-нибудь с помощью высококогерентных пучков излучения это и станет возможно. Тогда станет возможно с помощью рентгеновских лучей восстановить полную трехмерную картину строения исследуемого объекта, как сегодня делается в оптической лазерной голографии!

²⁾ Хотя мгновенную фазу волны не удастся измерить детектором, не стоит опускать руки, поскольку разработан ряд математических методов определения фаз структурных факторов, которые широко используются в рентгеноструктурном анализе. Кроме того существуют способы косвенного экспериментального определения фаз с помощью резонансных эффектов рассеяния рентгеновских лучей, которые уже довольно часто реализуются на практике с помощью синхротронного излучения.

³⁾ Подробный вывод выражения для интегральной интенсивности отражения кристаллом методами брэгговского и лауэвского суммирования волн рассеянных отдельными элементарными ячейками можно найти в книге Ивероновой и Ревкевич (1978).

которой кристалл представляется состоящим из блоков «мозаики» размерами порядка $10^{-4} - 10^{-5}$ мм, которые имеют структуру совершенного кристалла, но разориентированы на угол $\Delta\omega$ (см. схему рис. 1.31, а) наподобие неровно уложенной брусчатки. Термин «мозаичный кристалл» ввел позднее П. Эвальд при построении динамической теории дифракции рентгеновских лучей в кристаллах (Ewald, 1917). Если отклонения блоков мозаики от средней ориентировки для каждого кристаллографического направления подчиняется гауссовскому распределению, то кристалл называется *идеально мозаичным*. Блоки мозаики на самом деле являются лишь математической моделью, аппроксимирующей искажение структуры кристалла дефектами кристаллической решетки (см., подробнее Асланов, Фетисов и др., 1989), тип и концентрация которых определяют размер и разориентировку блоков в мозаичной модели. Угол разориентировки блоков мозаики в кристаллах хорошего качества обычно не превышает нескольких десятков угловых секунд, а в кристаллах с большим количеством дефектов кристаллической решетки может достигать $0,1^\circ$.

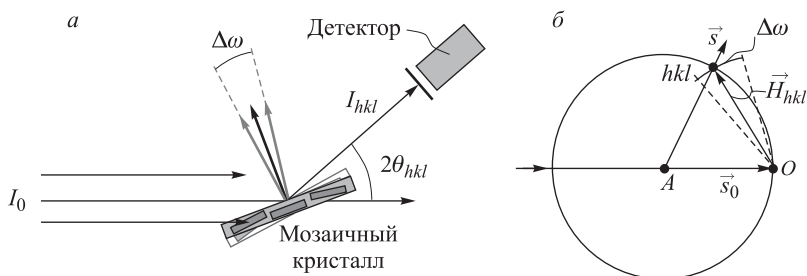


Рис. 1.31. Схема рассеяния рентгеновских лучей мозаичным кристаллом. (а) — схема модели мозаичного кристалла в реальном пространстве; (б) — результат отражения мозаичным кристаллом на модели Эвальда. $\Delta\omega$ обозначает угол разориентировки блоков мозаики (угловая ширина мозаичности)

На графической модели Эвальда брэгговское отражение мозаичным кристаллом можно изобразить схемой рис. 1.31, б, где вектор узла обратной решетки разориентирован относительно среднего направления (но длина вектора обратной решетки не меняется), и узел обратной решетки из геометрической точки превращается в сферическую поверхность с ограниченной площадью, если дифракционные измерения проводятся на строго монохроматической длине волны, или в некоторый объем, если излучение квази-монохроматично, а его лучи не строго параллельны.

По этой причине полная энергия волны, рассеянная кристаллом в брэгговский рефлекс, может быть измерена только интегрированием рассеяний от всех блоков мозаики в диапазоне угла $\Delta\omega$. На практике это осуществляется качанием (*сканированием*) кристалла относительно точного положения, соответствующего брэгговскому углу, а измеренная интенсивность называется *интегральной интенсивностью*.

Для единицы объема кристалла с числом элементарных ячеек $n = 1/V_{\text{яч}}$ в условиях кинематической теории дифракции интегральная интенсивность по всему распределению мозаичности, выраженная в электронных единицах, определяется теоретической *удельной отражательной способностью кристалла*

$$Q(hkl) = \left(\frac{\lambda \cdot r_e}{V_{\text{яч}}} \right)^2 \lambda \cdot |F(hkl)|^2 \cdot L(\theta_{hkl}) \cdot P(\theta_{hkl}). \quad (1.82)$$

В этой формуле ¹⁾, кроме уже известных нам величин, можно заметить появление нового коэффициента L . Этот коэффициент, называемый *множителем Лоренца* или *множителем интегральности*, как раз обусловлен размытием узла обратной решетки мозаичностью кристалла и необходимостью интегрирования интенсивности. Из этого соотношения видно, что отражательная способность кристалла, а следовательно, и интегральная интенсивность рефлекса, сильно зависит от длины волны λ рентгеновских лучей.

Из рис. 1.31, б можно понять, что при постоянной величине $\Delta\omega$ интервал интегрирования будет зависеть от длины вектора обратной решетки, а следовательно от брэгговского угла. Зависящий от угла измерения множитель $L(\theta_{hkl})$ указывает на то, что определяемая отражательная способность является интегральной, а вид этого множителя зависит от способа измерения интегральной интенсивности. Выражения для L при разных методах измерения интенсивности брэгговских отражений будут даны в главе 4 при рассмотрении этих методов, ~~их также можно найти среди формул, приводимых в Приложении.~~

Теоретическая интегральная интенсивность брэгговского отражения hkl от монокристалла с объемом $V_{кр}$ выражается через удельную отражательную способность, как

$$I_k(hkl) = I_0 \cdot Q(hkl) \cdot V_{кр}. \quad (1.83)$$

В данной формуле I_0 интенсивность падающего излучения, и предполагается, что измерения проводятся на кристалле с размерами меньше сечения первичного пучка рентгеновских лучей.

Необходимо обратить внимание на то, что величина $I_k(hkl)$ в формуле (1.83) является предельным теоретическим значением интегральной интенсивности отражения кристаллом, поскольку она получена при жестких граничных условиях кинематической теории дифракции (см. § 1.8.3.2). Реально измеряемая в эксперименте интегральная интенсивность $I_m(hkl)$ обычно не дотягивает до этого предела $I_k(hkl)$ из-за поглощения, тепловых колебаний атомов в кристаллах, взаимодействия рассеянного и первичного лучей (эффекты экстинкции), многократного отражения лучей выходящих из кристалла и технических характеристик измерительного прибора, а также некоторых других существующих в реальных кристаллах явлений, которые не учтены кинематической теорией. Для устранения расхождений между экспериментом и этой теорией разработаны методы вычисления специальных поправочных коэффициентов, которые, в конце концов, приводят экспериментальные значения $I_m(hkl)$ к величинам $I_k(hkl)$ с высокой точностью ²⁾.

Здесь придется прекратить наш популярный пересказ теории рассеяния и дифракции рентгеновских лучей, чтобы перейти к основным темам данной книги. Главным для нас результатом предыдущего беглого обзора основ является то, что теперь мы имеем формулы, устанавливающие связь между рентгеновской дифракционной картиной и атомной структурой кристалла, а также представляем, как происходит рассеяние, поглощение и дифракция рентгеновских лучей. Остается лишь узнать, как экспериментальные данные дифракционного эксперимента, а именно $I_m(hkl)$ или

¹⁾ Вывод этой формулы можно найти, например, в книгах Асланов и Треушников (1985); Иверонова и Ревкевич (1978).

²⁾ Чтобы не увеличивать объем книги до огромного, придется пропустить рассмотрение подчас громоздких теорий определения этих поправок, о которых можно узнать из других давно существующих источников (например, Иверонова и Ревкевич, 1978; Асланов и Треушников, 1985; Асланов, Фетисов и др., 1989) и специальной литературы по теории и практике рентгеноструктурного анализа.

их скорректированные значения $I_k(hkl)$, можно превратить в данные об атомной структуре кристалла.

1.9. Рентгеноструктурный анализ и фазы структурных факторов

Задачу структурного анализа, состоящую в определении координат всех атомов в элементарной ячейке кристалла, для случая ее решения по рентгеновским дифракционным данным можно сформулировать, как определение распределения электронной плотности, максимумы которого будут указывать положение атомов.

В процессе рентгеноструктурного анализа неизбежно решаются две задачи: (1) определение типа и параметров элементарной ячейки кристалла (рентгеновская кристаллография); (2) определение координат всех атомов, содержащихся в найденной ячейке (расшифровка и уточнение структуры). Первая из этих задач решается чисто геометрическим анализом дифракционной рентгенограммы кристалла, тогда для решения второй задачи приходится прибегать к более сложному математическому анализу, как геометрии рисунков этой картины, так и интенсивности дифракционных рефлексов на ней.

Теперь мы знаем математическую связь между тем что можно измерить экспериментально (формула (1.83) вместе с (1.82)) и тем, что содержит информацию об атомной структуре кристалла — выражение (1.81'). Как перейти от экспериментальных дифракционных данных к породившей их атомной структуре?

Структурные факторы (1.81'), будучи амплитудами поля рассеянных при дифракции волн, фактически являются частотными сигналами (в пространстве импульсов, или, что то же самое, в обратном пространстве)¹⁾ от атомной структуры, существующей в трехмерном метрическом пространстве. Совокупность всех частотных сигналов дифракционного изображения (функция образа) объекта, существующего в обычном метрическом пространстве, как известно из физики и математики, может быть преобразована обратно в изображение объекта в метрическом пространстве (функция прообраза) с помощью преобразования Фурье²⁾. В нашем случае прообразом экспериментально регистрируемой дифракционной картины является распреде-

¹⁾ О связи между импульсом фотона и дифракционным вектором \vec{S} , а следовательно и вектором обратной решетки \vec{H} , который является частным случаем дифракционного вектора, говорилось выше в § 1.3.21 и § 1.6.3.

²⁾ Существуют математические операции прямого и обратного преобразований Фурье, которые применяют на практике для перевода функций из метрического пространства в частотное и обратно.

(а) — фурье-преобразование типа $f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\nu) \exp(-i2\pi\nu x) d\nu$ переводит действительную функцию $F(\nu)$, измеренную в частотной области (или пространстве импульсов) к виду $f(x)$, который должен иметь ее прообраз в пространственной области (реальное пространство исследуемой среды).

(б) — Преобразование вида $F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(i2\pi\nu x) dx$, переводящее функцию $f(x)$ прообраза, существующую в пространственной области, в ее образ $F(\nu)$, наблюдаемый в данной частотной области, является обратным преобразованием Фурье. Для сокращения записи в литературе обычно операции преобразования (а) и (б) записывают с помощью знаков Фурье-операторов \mathfrak{F} и \mathfrak{F}^{-1} соответственно, как $\mathfrak{F}[F(\nu)] = f(x)$ и $\mathfrak{F}^{-1}[f(x)] = F(\nu)$. Эти преобразования обратны друг другу, т.е. $\mathfrak{F}^{-1}\mathfrak{F}[F(\nu)] = F(\nu)$, и являются линейными операциями над функциями. Иногда мы будем использовать название Фурье-трансформанта применительно к функциям, получающимся в результате операций (а) и (б). В вычислитель-

ление электронной плотности $\rho(x, y, z)$ в элементарной ячейке. В силу дискретности атомной структуры, интегральное преобразование Фурье к элементарной ячейке кристалла применить не удастся, но можно воспользоваться приближенным дискретным фурье-преобразованием и записать

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi \cdot i(hx + ky + lz)]. \quad (1.84)$$

Точность данной аппроксимации будет зависеть от полноты набора $F(hkl)$, длины ряда и веса его членов.

Отсюда задача определения структуры, на первый взгляд, кажется довольно простой: взять из эксперимента структурные факторы, подставить их в формулу (1.84), рассчитать значения $\rho(x, y, z)$ для точек распределенных сеткой с достаточно мелким шагом по элементарной ячейке, и определить максимумы полученного распределения, которые дадут координаты всех атомов. Но, к сожалению, если переписать преобразование (1.84) с учетом (1.81'), как

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cdot e^{i\psi(hkl)} \cdot e^{-2\pi \cdot i(hx + ky + lz)}, \quad (1.84')$$

и вспомнить, что мы измеряем в эксперименте, то сразу обнаруживается одна неприятная деталь. Оказывается, что из эксперимента по формуле (1.82) можно определить только структурные факторы $|F(hkl)|$, а фазы $\psi(hkl)$, необходимые для Фурье-преобразования, остаются неизвестными. Но без знания этих фаз ничего хорошего в электронной плотности нам насчитать не удастся. Этот досадный факт в рентгеноструктурном анализе называется *фазовой проблемой*. Для выхода из получившегося тупика, к счастью, разработан ряд математических способов, позволяющих или математически находить эти фазы, или расшифровывать атомную структуру без них, а с появлением синхротронного излучения в некоторых случаях стало возможно определять фазы структурных факторов по косвенным экспериментальным измерениям.

Рассмотрим очень кратко суть основных способов решения фазовой проблемы для расшифровки атомной структуры кристаллов.

1.9.1. Метод проб и ошибок. Метод проб и ошибок, исторически первый метод расшифровки структур, состоит в сопоставлении экспериментально полученных $|F_{hkl}|_{\text{эксп}}$, с вычисленными на основе пробной модели значениями $|F_{hkl}|_{\text{выч}}$. По тем или иным соображениям создается модель структуры кристалла с указанием позиций и типа атомов, и по формуле (1.81') для этой модели вычисляются структурные факторы. Затем эта модель сравнивается с экспериментом по формуле (1.85). Пробная модель принимается или отвергается в зависимости от величины фактора расходимости R

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}|_{\text{эксп}} - |F_{hkl}|_{\text{выч}} \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}|_{\text{эксп}}}. \quad (1.85)$$

В 1930-х гг. для кристаллических структур были разработаны более формальные методы, но для некристаллических объектов метод проб и ошибок по-прежнему является практически единственным средством интерпретации дифракционной картины.

ной математике для обработки функций заданных в дискретном виде обычно применяются дискретные преобразования Фурье, являющиеся записью интегралов (а) и (б) в виде рядов.

1.9.2. Метод функций Паттерсона. Принципиально новый путь к расшифровке атомных структур монокристаллов открыло применение т. н. функций Паттерсона (функций межатомных векторов). В 1935 г. американский физик Артур Паттерсон предложил метод, позволяющий найти координаты атомов, исходя из модулей структурных факторов $|F|$, в котором не требуются знания фаз. Для этого рассчитывается специальная функция (функция Паттерсона), которая зависит только от модулей структурных амплитуд, но не от их фаз.

Для построения функции Паттерсона некоторой структуры, состоящей из N атомов, перенесем ее параллельно самой себе так, чтобы в фиксированное начало координат попал сначала первый атом. Векторы от начала координат до всех атомов структуры (включая вектор нулевой длины до первого атома) укажут положение N максимумов функции межатомных векторов, совокупность которых называется изображением структуры в атоме 1. Добавим к ним еще N максимумов, положение которых укажет N векторов от второго атома, помещенного при параллельном переносе структуры в то же начало координат. Проведя эту процедуру со всеми N атомами, мы получим N^2 векторов. Функция, описывающая их положение, и есть функция Паттерсона.

Выражение для функции Паттерсона $P(u, v, w)$ имеет вид

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{hkl} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw), \quad (1.86)$$

где u, v, w — координаты точек в пространстве межатомных векторов. Очевидно, что функция $P(u, v, w)$ определяется модулями структурных факторов и не зависит от их фаз, поэтому может быть вычислена непосредственно по данным дифракционного эксперимента. Важным свойством функций Паттерсона является то, что ее пики не отрицательны. В чем физический смысл карты Паттерсона? Если посмотреть на рассчитанную функцию Паттерсона, то можно увидеть, что ее пики связаны с межатомными расстояниями. Максимумы функции Паттерсона соответствуют межатомным расстояниям, поэтому ее еще называют межатомной функцией. Чем сильнее пик, тем больше произведение зарядов атомов, расстоянию между которыми он соответствует. Этот метод очень удобен, если в структуре имеется один или несколько тяжелых атомов, а остальные легкие. Наиболее прост для расшифровки $P(u, v, w)$ случай, когда в структуре содержится один тяжелый атом и несколько легких. Изображение такой структуры в тяжелом атоме будет значительно отличаться от других ее изображений. Однако метод Паттерсона плохо работает или совсем неприменим для решения структур, в которых все элементы имеют близкие атомные номера или где много тяжелых атомов. В этих случаях пики функции Паттерсона имеют примерно одинаковую величину, а так как число их очень велико (N^2 , если число атомов N), то они сильно перекрываются между собой и сливаются настолько, что невозможно определить положение каждого отдельного пика.

1.9.3. Прямые методы (построение разностных карт Фурье). Методы функции Паттерсона сталкиваются с серьезными трудностями при исследовании структур кристаллов, состоящих из одинаковых или близких по атомному номеру атомов. В этом случае более эффективными оказались так называемые прямые методы определения фаз структурных амплитуд. Они называются прямыми в противоположность методу проб и ошибок, поскольку позволяют определять значения фаз непосредственно из модулей структурных факторов без каких-либо знаний о геометрии структуры.

Идея прямых методов была сформулирована американскими исследователями Д. Харкером и Дж. Каспером (Harker and Casper, 1948), которые предложили не стремиться к определению фаз всех дифракционных отражений, так как это сделать

невозможно, а искать связь между фазами некоторых из отражений, используя доступные из эксперимента величины модулей структурных факторов. Позже эту идею довели до практики американские ученые Дж. Карл и А. Хауптман (Hauptman and Karle, 1953). Учитывая, что значение электронной плотности в кристалле всегда положительно (или равно нулю), можно получить большое число неравенств, которым подчиняются коэффициенты Фурье (структурные факторы) функции $\rho(x, y, z)$, описываемой преобразованием (1.84).

Методами неравенств можно сравнительно просто анализировать структуры, содержащие до 20–40 атомов в элементарной ячейке кристалла. Для более сложных структур применяются методы, основанные на вероятностном подходе к проблеме. В этих методах структурные факторы и их фазы рассматриваются как случайные величины, для описания распределения которых используются определенные физические ограничения. Эти распределения в сочетании с экспериментально измеренными структурными амплитудами позволяют оценить наиболее вероятные значения фаз. Таким образом удастся прямыми методами расшифровать структуры, содержащие 100–200 и более атомов в элементарной ячейке кристалла. Подробное изложение прямых методов можно найти в книге (Прямые методы, 1983).