

ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА КРИСТАЛЛЕ

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Кристалл как дифракционная решетка

Дифракционной решеткой называют обычно простое устройство, представляющее собой, как правило, кусочек стекла с нанесенными на равных расстояниях царапинами. Что здесь существенно для получения типичной дифракционной картины? Наличие стекла, форма царапин, толщина стекла или ширина «щели»? Вдумываясь в смысл феномена рассеяния (дифракции), мы должны заключить, что существенным является периодическое повторение неоднородности рассеивающего вещества.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Кристалл как дифракционная решетка

Действительно, что бы ни являлось причиной рассеяния, какой бы характер ни имела неоднородность вещества, но если эти неоднородности будут регулярно повторяться через период a , то максимумы рассеяния будут иметь место под углами φ , удовлетворяющими уравнению $a \sin \varphi = n\lambda$. Такую картину дадут царапины любой формы, нанесенные на любом стекле, любые щели, проделанные во всяком экране. Важно лишь одно: распределение вещества должно повторяться с периодом a .

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Кристалл как дифракционная решетка

Правда, некоторые различия в картинах могут иметь место. Интенсивности лучей, дифрагированных в разных порядках, могут быть разными в зависимости от формы щели.

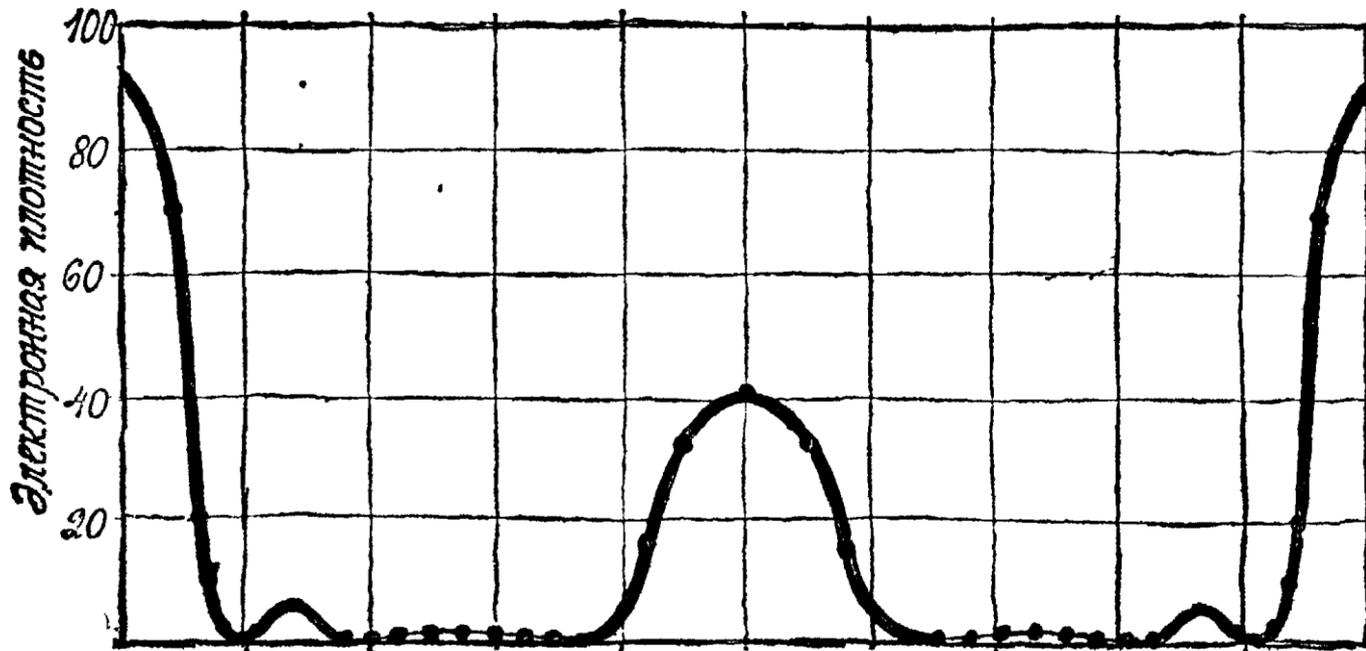
Распределение вещества внутри повторяющейся неоднородности сказывается на интенсивности рассеяния f^2 , которая для разных порядков может иметь различные значения.

Перейдем теперь к кристаллу. Основная особенность кристалла, выделяющая его среди других тел,— это периодическое распределение вещества.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Кристалл как дифракционная решетка

Вдоль любого направления кристалла средняя во времени плотность электронов периодически повторяется. В простейшем случае распределение электронной плотности будет выглядеть так, как показано на рисунке.



Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Кристалл как дифракционная решетка

Это — электронная плотность (число электронов на кубический ангстрем) на линии, параллельной ребру кубика каменной соли. Максимум электронной плотности соответствует центру атома. Большой максимум — это атом хлора, маленький — атом натрия. Через атом картина повторяется, период электронной плотности вдоль линии равен $5,6 \text{ \AA}$. Подобная картина дает представление о распределении электронной плотности вдоль одной линии. Вдоль слегка сдвинутой параллельной линии плотность будет уже другой.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Кристалл как дифракционная решетка

Однако кристалл — трехмерное образование, и повторяющийся элемент его — трехмерная элементарная ячейка, и эти ячейки повторяются в пространстве. Сходство и различие между кристаллом и дифракционной решеткой очевидны. Кристалл — это трехмерная дифракционная решетка, в которой неоднородный элемент регулярно повторяется не вдоль линии, а в трех измерениях. Роль «щели», т.е. повторяющейся неоднородности, играет элементарная ячейка кристалла.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Кристалл как дифракционная решетка

Нас интересуют закономерности дифракционной картины, создаваемой кристаллом.

Рентгеновские лучи рассеиваются электронами. Неоднородности в электронной плотности имеют такой размер, что длины волн порядка $1 \div 2 \text{ \AA}$ дадут отчетливую дифракцию. Чтобы найти направления, в которых возникают дифракционные лучи, надо сложить элементарные волны, идущие от всех ячеек. Амплитуды этих волн для данного направления, разумеется, одинаковы. Сложность задачи в том, что необходимо учесть разности фаз между волнами, рассеиваемыми отдельными ячейками.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Кристалл как дифракционная решетка

Эти волны надо сложить для каждого направления и выделить те направления, в которых волны максимально усиливают друг друга.

Наиболее простой способ решения этой задачи был предложен основателями рентгеновского структурного анализа — английскими учеными отцом и сыном Брэггами; независимо от них ту же идею предложил российский кристаллограф Вульф.

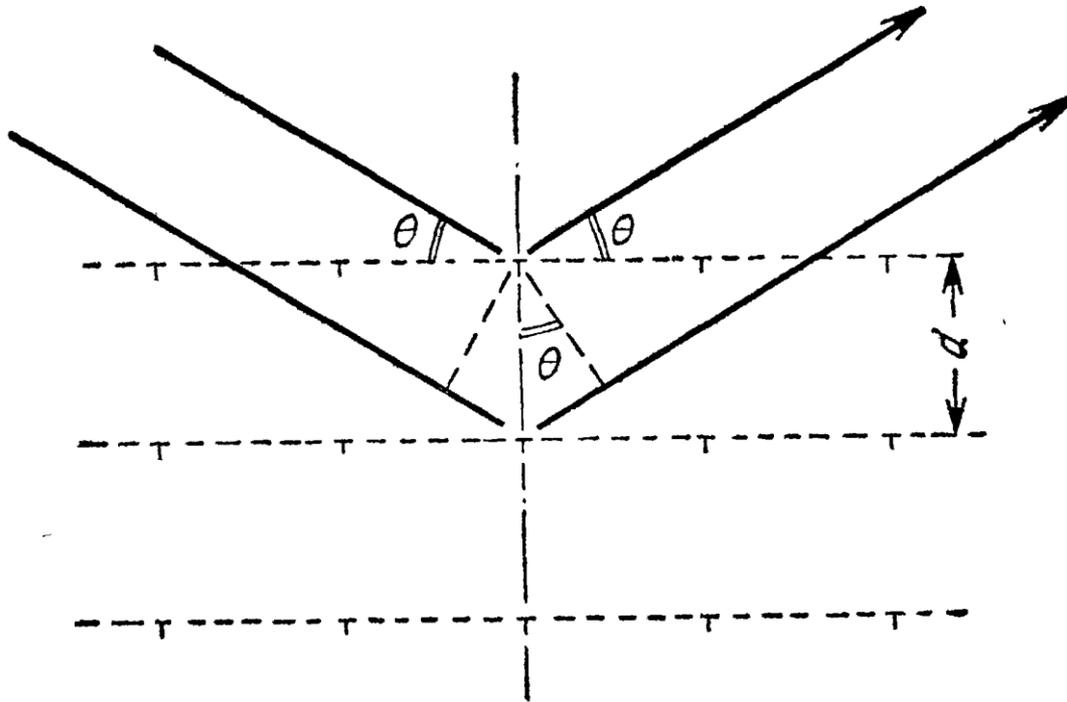
Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Кристалл как дифракционная решетка

В кристалле всегда можно бесчисленным количеством способов провести плоскости, проходящие через узлы решетки. Между двумя соседними плоскостями заключен слой, повторением которого вдоль нормали строится кристалл. Проведем нормаль к слою и мысленно спроектируем электронную плотность на направление нормали. Ясно, что вдоль нормали возникнет периодическое распределение электронной плотности. Период d уместно назвать межплоскостным расстоянием.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Кристалл как дифракционная решетка

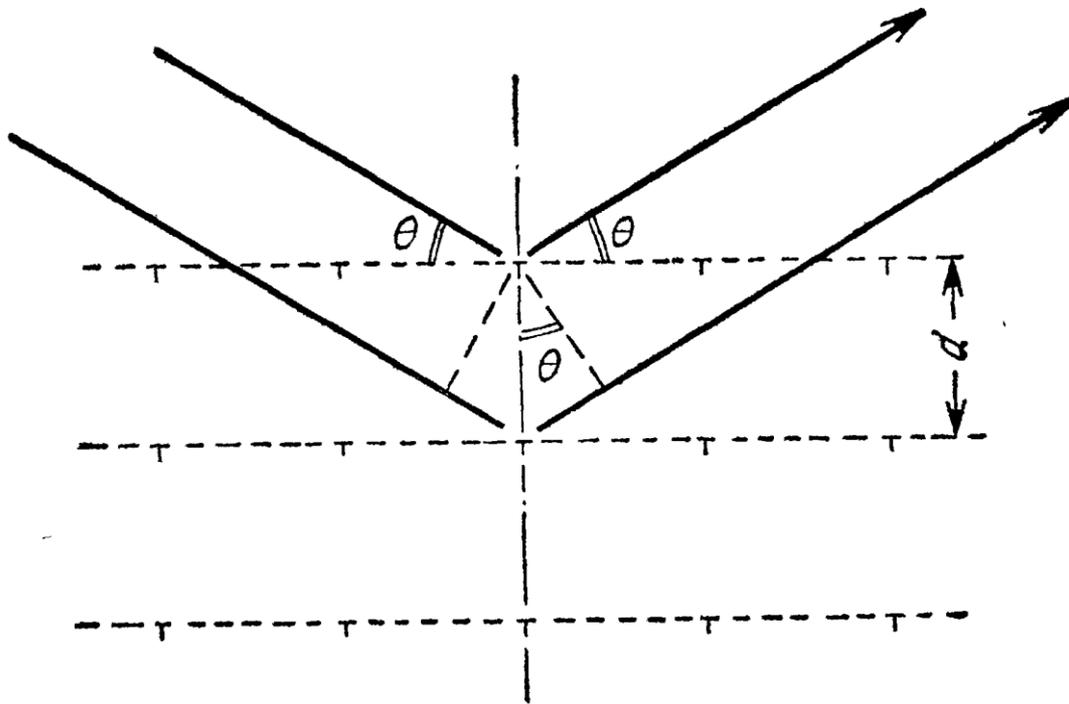


Условие
максимального
усиления волн,
рассеянных
ячейками,
входящими в состав
одного слоя: угол
падения должен

быть равен углу отражения. Только при этом условии рассеянные волны будут распространяться в одной фазе и складываться. Волны последующих слоев будут усиливать друг друга при некоторых дополнительных условиях.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Кристалл как дифракционная решетка



Из рисунка видно, что разность хода лучей, «отразившихся» от элементов соседних слоев, равна $2d \sin \theta$.

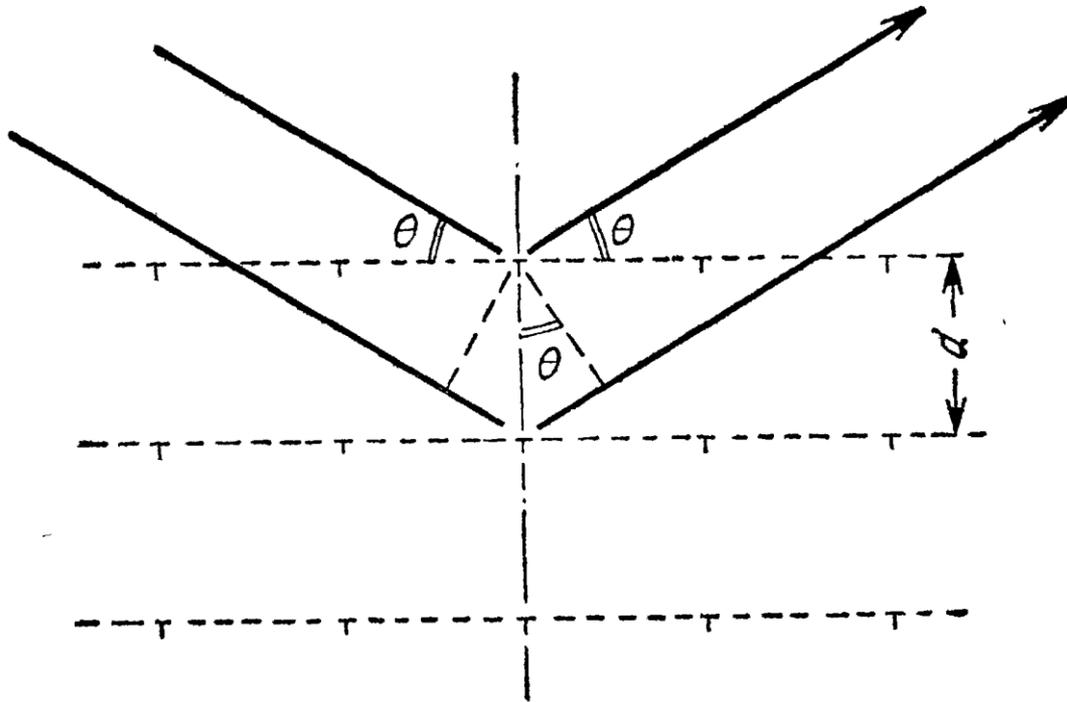
Таким образом, дифракционные

лучи имеют место при условии $2d \sin \theta = n\lambda$.

Дифракционный луч возникнет в том случае, если из бесчисленных систем плоскостей, на которые можно разбить кристалл, найдется такая система, которая будет удовлетворять данному уравнению.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Кристалл как дифракционная решетка



Из рисунка видно, что разность хода лучей, «отразившихся» от элементов соседних слоев, равна $2d \sin \theta$.

Таким образом, дифракционные

лучи имеют место при условии $2d \sin \theta = n\lambda$.

Дифракционный луч возникнет в том случае, если из бесчисленных систем плоскостей, на которые можно разбить кристалл, найдется такая система, которая будет удовлетворять данному уравнению.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Кристалл как дифракционная решетка

Разумеется, возможны случаи, когда одновременно несколько систем плоскостей будут удовлетворять этому требованию.

Однако скорее всего при произвольном направлении монохроматического луча дифракция не возникнет, и при желании наблюдать дифракцию придется поворачивать кристалл в поисках подходящего угла θ .

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Определение параметров элементарной ячейки кристалла

Определяя на опыте углы 2θ , образуемые дифрагированными лучами в кристалле, можно найти (если λ известно) межплоскостные расстояния, существующие в кристалле, и таким образом определить периоды повторяемости структуры в любом направлении.

Если решетка — кубическая, то она характеризуется одним параметром — ребром куба. Ромбическая решетка задается тремя взаимно перпендикулярными периодами a, b, c .

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Определение параметров элементарной ячейки кристалла

Устанавливая кристалл надлежащим образом к лучу, можно подвести под отражение любую систему плоскостей, в том числе и плоскости, параллельные основным граням (ab , bc , ac) решетки. Ряд подобных измерений позволяет всегда уверенно «прощупать» решетку, измерить длину ребер и (в случае низкой симметрии) углы между ребрами элементарной ячейки.

Эти измерения представляют существенный интерес.

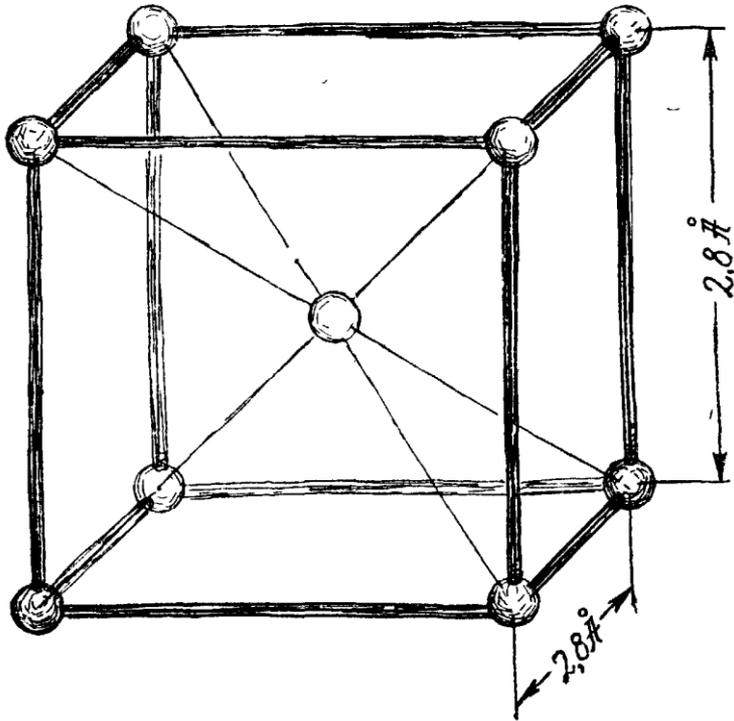
Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Определение параметров элементарной ячейки кристалла

Если измерен объем ячейки кристалла V и известна плотность вещества ρ , то мы сразу же находим $M = V\rho$ — массу вещества, находящегося в ячейке. Поделив на массу атома водорода $m_H = 1,67 \cdot 10^{-24}$ г, найдем молекулярный вес содержимого ячейки. Но число молекул в ячейке, разумеется, не может быть дробным. Кроме того, часто соображения симметрии ограничивают возможные числа молекул. Например, в ромбической ячейке число молекул не может быть меньше четырех.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Определение параметров элементарной ячейки кристалла



Таким образом, измерения ячейки позволяют делать важные суждения о молекулярном весе вещества.

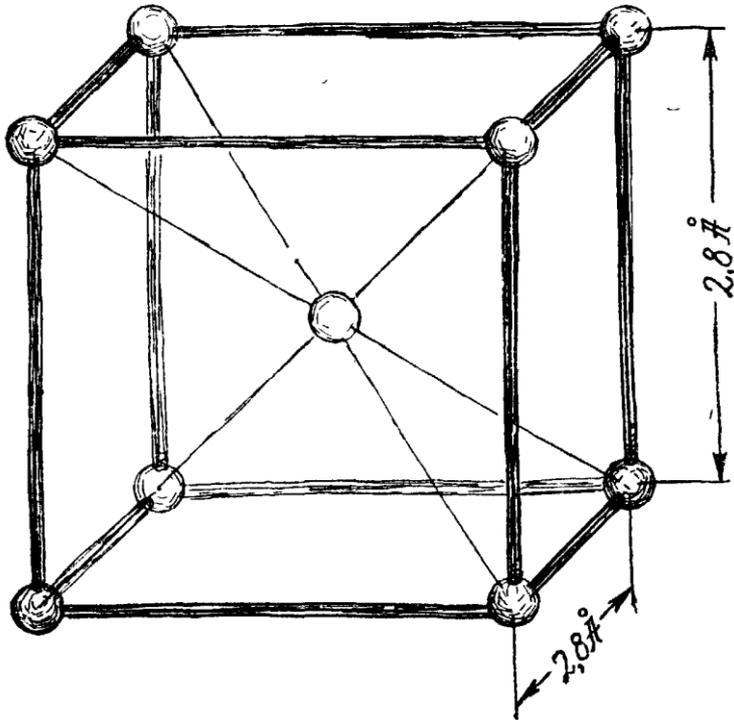
В простейших случаях определение элементарной ячейки решает задачу

определения структуры.

На рисунке изображена элементарная ячейка железа, показаны расстояния между атомами.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Определение параметров элементарной ячейки кристалла

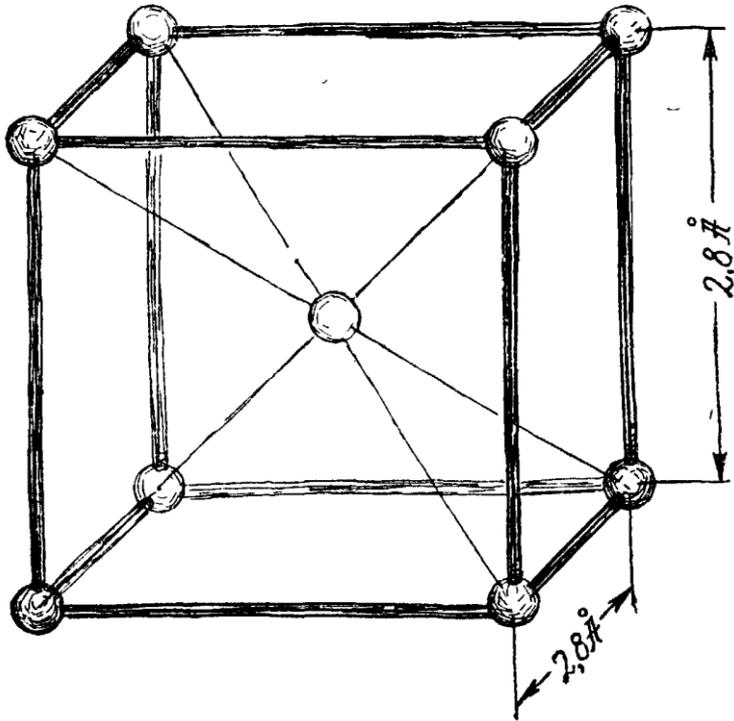


Эти сведения сразу же получаются одним лишь измерением межплоскостных расстояний. Исследователь рассуждает следующим образом. Кристаллик железа — кубический; измерим основное межплоскостное

расстояние для системы плоскостей, параллельных грани куба. Опыт дает цифру $1,4 \text{ \AA}$.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Определение параметров элементарной ячейки кристалла



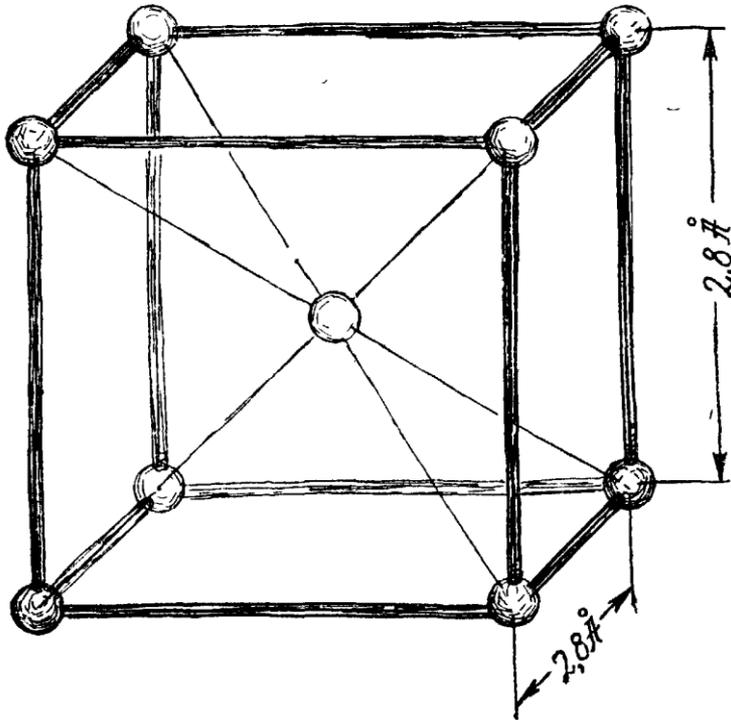
Посчитаем, сколько атомов железа приходится на кубик с ребром $1,4 \text{ \AA}$.

Масса атома железа $m_{\text{Fe}} = 92,6 \cdot 10^{-24} \text{ г}$, плотность железа $\rho_{\text{Fe}} = 7,88 \text{ г/см}^3$. На кубик объемом $(1,4)^3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ приходится масса $(1,4)^3 \cdot 10^{-24}$

$\cdot 7,88 = 21,7 \cdot 10^{-24} \text{ г}$. Но это число в четыре раза меньше массы атома железа. Значит, элементарная ячейка железа имеет ребро больше $1,4 \text{ \AA}$.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Определение параметров элементарной ячейки кристалла

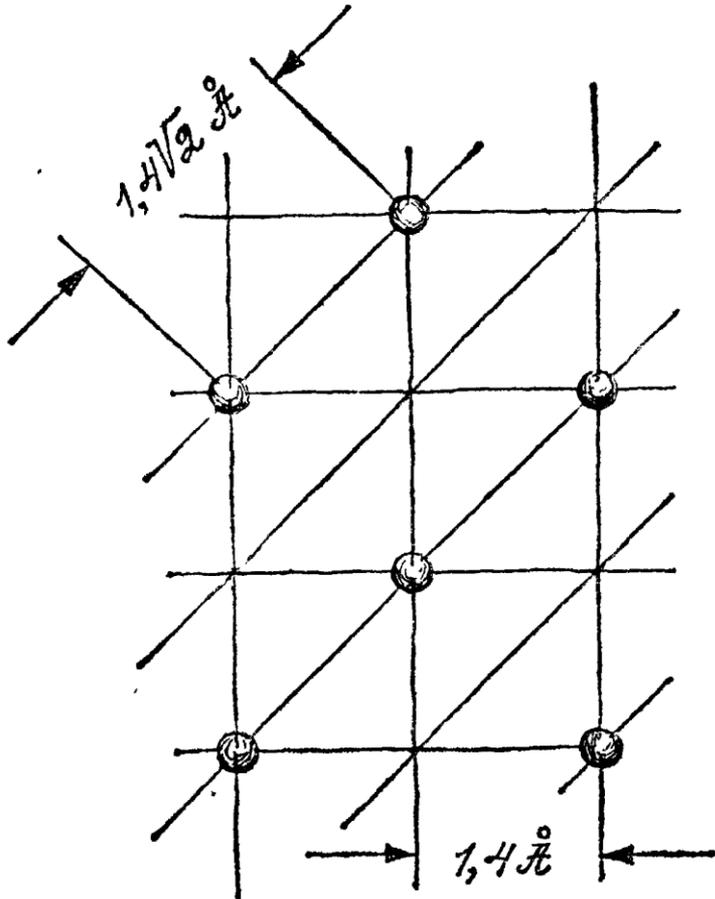


Попробуем предположить, что она больше в два раза. Тогда ребро куба будет $2,8 \text{ \AA}$ и на одну ячейку будут приходиться два атома. Так как кристалл — кубический и обладает симметрией оси четвертого порядка, то этот

второй атом может находиться лишь в центре элементарного куба. Проверим справедливость предположения о двух атомах в ячейке.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Определение параметров элементарной ячейки кристалла



Если оно верно, то диагональное межплоскостное расстояние должно равняться $1,4\sqrt{2} \text{ \AA}$. Опыт дает эту цифру, что и доказывает модель структуры.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Определение параметров элементарной ячейки кристалла

Для многих металлов, сплавов, простых солей с формулой типа AB довольно часто оказывается достаточно подобных элементарных соображений для определения взаимного расположения атомов. Если же в ячейке много атомов и форма ячейки не кубическая, то задача определения структуры может быть решена лишь при использовании данных не только о геометрии дифракционной картины, но и об интенсивностях лучей.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Интенсивность дифракционных лучей

Аналогично тому, как это имело место для линейной решетки, интенсивность луча, дифрагированного кристаллом, равна $N^2 F^2$, т.е. пропорциональна квадрату амплитуды F^2 волны, рассеянной одной элементарной ячейкой кристалла в данном направлении, а также квадрату числа элементарных ячеек в просвечиваемом объеме. Величина F^2 однозначно связана со структурой кристалла, т.е. с характером распределения в ячейке электронной плотности.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Интенсивность дифракционных лучей

Как уже говорилось выше, величина F^2 для данного дифракционного луча (для данной системы «отражающих» плоскостей) зависит от проекции электронной плотности на направление нормали. Разобьем слой кристалла параллельными плоскостями на бесконечно тонкие слои dz . Если ρ - электронная плотность ячейки, то ρdz - число электронов ячейки, попавших в слой dz . Все электроны одного тонкого слоя рассеиваются в одной фазе и дают волну $\rho dz \cos(\omega t + \varphi)$.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Интенсивность дифракционных лучей

Амплитуда волны одной ячейки есть

$$F = \int_0^d \rho \cos(\omega t + \varphi) dz .$$

Интеграл берется вдоль одного периода (межплоскостного расстояния); значения ρ и φ для каждого z различны.

Задача определения электронной плотности кристалла во всех точках элементарной ячейки достаточно сложна, но основой ее решения служит приведенное равенство. Оно позволяет вычислить амплитуду любого дифракционного луча, если известна электронная плотность кристаллов.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

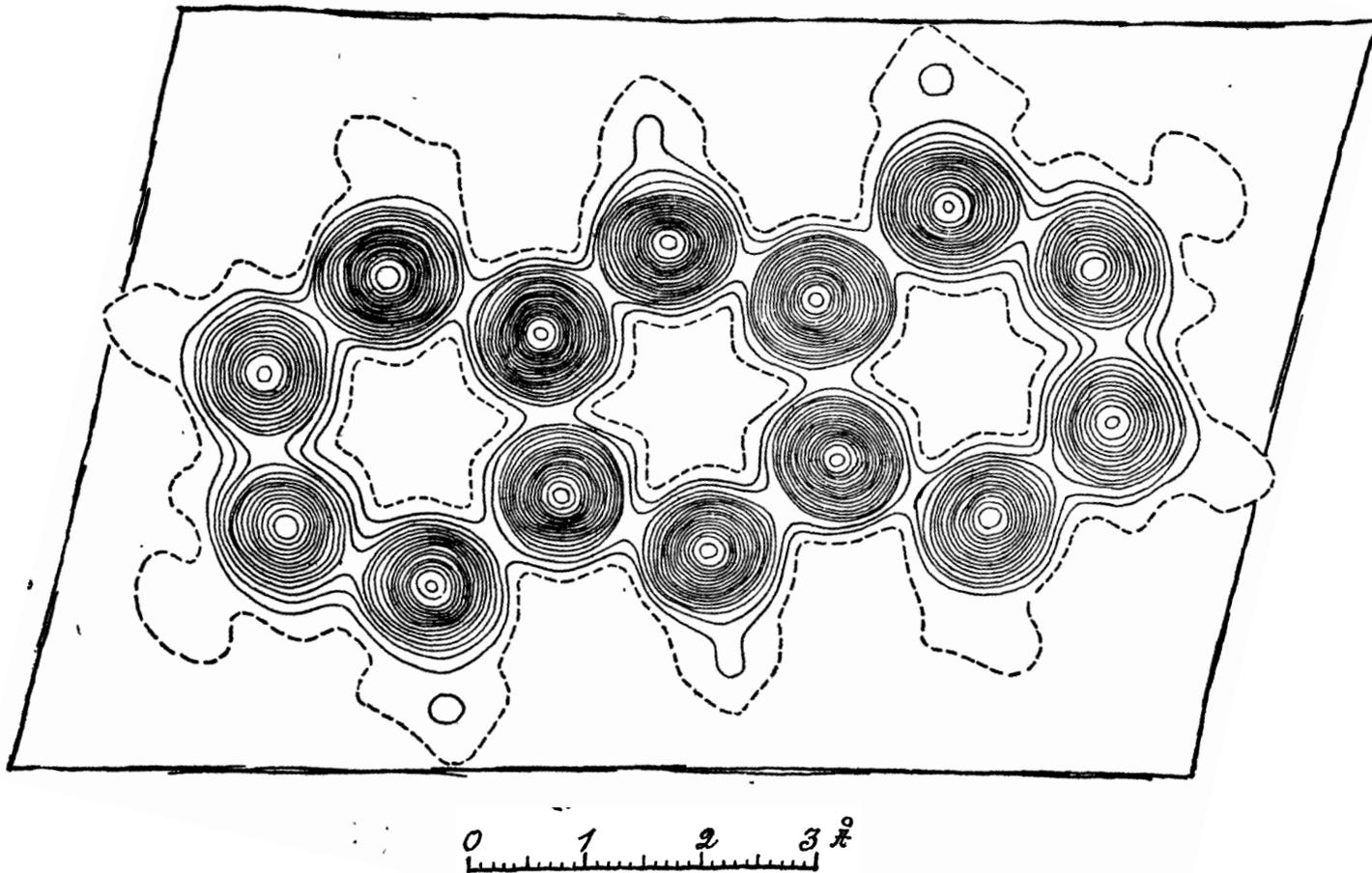
Интенсивность дифракционных лучей

Актуальной, однако, является обратная задача: нахождение электронного распределения в кристалле по найденным на опыте интенсивностям дифрагированных лучей. Но и эта задача с успехом решается для весьма сложных кристаллов, содержащих до сотни атомов в элементарной ячейке.

На следующем слайде показана рентгенограмма кристалла антрацена, полученная измерением интенсивность примерно 600 дифракционных лучей.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Интенсивность дифракционных лучей



Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Методы рентгеновского анализа

Измерения углов 2θ , образованных дифрагированными лучами с падающим на кристалл лучом, а также их интенсивностей можно производить как с помощью ионизационной камеры, так и фотографическим методом. Фотопленки, фиксирующие одновременно след многих дифракционных лучей, называются рентгенограммами.

Но каким же способом можно получить на одной пленке следы нескольких лучей, если при фиксированном положении кристалла по отношению к лучу условие $n\lambda = 2d \sin\theta$, как было сказано выше, скорее всего не будет выполнено ни разу?

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Методы рентгеновского анализа

Для этой цели имеются три возможности:

1. вращать кристалл, подставляя разные системы плоскостей в отражающее положение;
2. облучать кристалл сплошным спектром длин волн, лежащих в достаточно широком диапазоне от λ_1 до λ_2 , с тем, чтобы почти каждая система плоскостей нашла «подходящую» длину волны в спектре;
3. получить рентгенограмму порошка, в котором условие дифракции для любого d всегда будет выполнено для некоторых кристалликов.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Методы рентгеновского анализа

Первый метод называется методом вращения кристалла, второй носит имя Лауэ — немецкого физика, с именем которого связано открытие дифракции лучей, и третий есть метод порошка, или дебаевский метод (по имени Дебая, открывшего этот метод). Метод Лауэ имеет крайне ограниченное применение. Практически используются методы вращения для изучения структуры кристаллов, т.е. определения взаимного расположения атомов, и дебаевский метод для специфических задач, возникающих при исследовании мелкокристаллических веществ.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Методы рентгеновского анализа

Цель рентгенограммы вращения - собрать на одну пленку данные о существующих межплоскостных расстояниях и интенсивностях соответствующих лучей. Однако нужно еще знать, как расположена система плоскостей по отношению к осям кристалла. Для этого не только надо знать, где на пленке находится пятно, но и в какое мгновенное положение кристалла оно возникло. Чтобы рентгенограмма давала и эти сведения, пленку перемещают во время съемки. Такие методы съемки называются рентгеногонометрическими.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Методы рентгеновского анализа

Для аналитических целей в ряде случаев возникает еще одна задача: построить аппаратуру таким образом, чтобы можно было исследовать рентгеновский спектр, излучаемый веществом. Каждое вещество способно создавать характеристический спектр рентгеновских лучей. Спектры разных атомов существенно отличаются друг от друга. Это обстоятельство может быть использовано для производства качественного и количественного анализа.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Методы рентгеновского анализа

Для решения этой задачи, пользуются рентгеноспектрографами — установками, в которых большой кристалл ставится в «отражающее» положение своей гранью, межплоскостное расстояние для которой хорошо известно. Поворачивая этот кристалл и измеряя интенсивность дифракции для каждого угла, можно найти (по значению угла θ), какие длины волн присутствуют в спектре исследуемого вещества и с какой интенсивностью.